

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

ENERGIA DE PUENTE DE HIDROGENO DE DIMEROS DE AMINAS

230

T E S I S

Que para obtener el titulo de

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

MARCO ANTONIO MORA DELGADO

México, D. F.

1974



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

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

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

A MIS PADRES :

ANTONIO MORA LUNA

ANGELA DELGADO DE MORA .

INTRODUCCION .

La etilendiamina como unidad estructural, sus sales y sus derivados, frecuentemente se encuentran en drogas o moléculas de importancia biológica .

Gran número de estos compuestos son extensamente utilizados en la industria como reactivos analíticos debido a la propiedad que tienen de formar fácilmente complejos metálicos . Se ha hecho evidente que la presencia de la etilendiamina en varios compuestos - es de vital importancia en la actividad biológica de los mismos, así como en las características de los complejos formados ⁽¹⁾ .

Se supone que la actividad biológica y la capacidad de formación de complejos están estrechamente relacionadas a la estructura electrónica y estereoquímica de la molécula .

Se ha efectuado diversos estudios para la determinación de la estructura cristalina de complejos metálicos en los que interviene esta molécula, por medio de técnicas como espectrografía de rayos X ⁽²⁻⁴⁾ , pero en realidad pocos estudios se han realizado en

relación a la estructura cristalina de la etilendiamina libre o asociada; por ejemplo se pueden citar los efectuados por difracción electrónica - de gases ⁽⁵⁾, por cristalografía de rayos X ⁽⁶⁾ a -60° y los estudios teóricos llevados a cabo por medio del método semiempírico EHT (Extended Hückel Theory) ^(7,8).

Recientemente se ha desarrollado un esfuerzo considerable para caracterizar el puente de hidrógeno, experimental y teóricamente. Datos experimentales de I.R. en fase gaseosa e investigaciones en espectrometría de microondas para muchos sistemas estables de dímeros en fase gaseosa ^(9,10), desplazamiento del protón en RMN ⁽¹¹⁾, así como determinaciones de la estructura cristalina, han sido compilados dando como consecuencia un mejor entendimiento de las propiedades en fase gaseosa de los materiales involucrados en la formación de puente de hidrógeno.

En la literatura dominan las investigaciones teóricas - de puente de hidrógeno del tipo $O-H\cdots O$ ^(12 y 13) y pocos estudios sobre sistemas que contengan puente de hidrógeno del tipo $N-H\cdots O$, $N-H\cdots N$, $N-H\cdots F$, $N\cdots H-F$ y $N\cdots O-H$.

Se ha encontrado evidencia experimental de puente de hidrógeno de varias fuentes. Fimentel ⁽¹⁰⁾ y otros, estudiaron dímeros de

amoníaco en matrices de gases raros y encontraron que una estructura lineal del dímero de amoníaco es favorecida sobre una forma cíclica. Datos de estructura cristalina ⁽¹⁴⁾ indican que un amoníaco cede tres hidrógenos a diferentes vecinos y es posible que reciba un hidrógeno de tres diferentes moléculas de tal manera que participa aunque no simultáneamente en seis enlaces de hidrógeno.

Resultados de cálculos de orbitales moleculares que tratan las propiedades del puente de hidrógeno observables experimentalmente han mostrado que la geometría y energías de formación de sistemas por puente de hidrógeno fuertes y débiles son fácilmente representados -- por medio del cálculo de orbitales moleculares ab-initio. Sin embargo, métodos menos detallados y más fácilmente aplicables como el CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap), o FCIO (Perturbative configuration interaction using Localized Orbitals), parecen ser las técnicas semiempíricas más apropiadas para estudiar el puente de hidrógeno ⁽¹⁵⁾ pues dan energías y geometrías de puente de hidrógeno que concuerdan razonablemente bien con los datos experimentales.

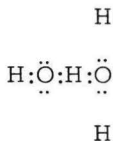
FUENTE DE HIDROGENO.

El fenómeno de puente de hidrógeno es la interacción intermolecular más estudiada, prácticamente casi todas las técnicas de química estructural han sido aplicadas con el fin de elucidar la naturaleza del puente de hidrógeno.

¿ Que es un puente de hidrógeno ?

El concepto de puente de hidrógeno fué introducido - hace unos 54 años por Latimer y Rodebush (1920) en la siguiente forma:

" Así, en terminos de la teoría de Lewis, un par - - electrónico libre de una molécula de agua puede ser capaz de ejercer su suficiente fuerza sobre un hidrógeno sostenido por un par de electrónes en otra molécula de agua para mantener las dos moléculas unidas. Estructuralmente esto puede ser representado como:



Tal explicación continúa diciendo que el núcleo de hidrógeno soportado entre los dos octetos constituye un enlace débil " .

Una de las definiciones mayormente aceptadas es una definición operacional muy similar a la utilizada por Pimentel y McClellan (1960) .

" Un puente de hidrógeno existe cuando un átomo de hidrógeno está unido a dos o más átomos diferentes " .

Esta parece ser una definición apropiada, ya que en la teoría del par electrónico de la unión química un átomo de hidrógeno solamente es capaz de formar una unión. Por lo que esta definición de puente de hidrógeno sugiere que éste, algunas veces queda, al menos ligeramente, fuera de la unión normal del hidrógeno. El uso de la definición anterior obliga a contestar la pregunta ¿ qué es una unión ? . Una unión puede ser definida como aquella en la cual una fuerza de atracción interatómica específica entre dos átomos hace que estos estén juntos, cuando el sistema está en equilibrio. Por lo tanto hay dos criterios:

1.- Un criterio geométrico que incluye distancia y dirección.

2.- Un criterio energético.

No es un accidente que exista una correspondencia uno a uno entre esos dos criterios y los dos métodos principales para determinar la estructura molecular (difracción y espectroscopía). La presencia de puente de hidrógeno se deduce además, ya sea de los arreglos geométricos encontrados por métodos de difracción o por los cambios característicos en el espectro vibratorio de las moléculas cuando están formados los puentes de hidrógeno.

Usualmente el nombre de puente de hidrógeno se refiere al grupo completo de tres o más átomos que están incluidos en una configuración X-H-Y. En la mayoría de los casos de unión de hidrógeno una de las dos o más uniones formadas por hidrógeno es mucho más fuerte que las otras. De las dos uniones la débil es algunas veces llamada PUENTE DE HIDROGENO para distinguirla de la unión más fuerte, y presumiblemente unión covalente. Una situación tal se represen -

ta generalmente en la siguiente forma esquemática:



Radio de Van Der Waals y El Puente de Hidrógeno .

Existe evidencia geométrica de que un átomo de hidrógeno está involucrado en más de una unión. Se ha encontrado en -- cristales moleculares que cuando no hay interacciones direccionales es pecíficas entre moléculas, éstas están tan cercanas como para que las distancias de aproximación para un par de especies atómicas dadas sea claramente constante de un cristal a otro. Este hecho puede ser formalizado asignando a cada especie un radio característico de empaqueta-- miento, esos radios característicos son conocidos como radios de Van - Der Waals y han sido tabulados por Pauling (1960) y más recientemente por Bondi (1964). El radio de Van Der Waals del oxígeno, por ejem - plo, es $1.4 \overset{\circ}{\text{A}}$. Por lo que se espera que cuando estén unidos, lo estén - de tal manera que los átomos de oxígeno de las moléculas sean adyacentes y la distancia entre éstos sea aproximadamente $2.8 \overset{\circ}{\text{A}}$, usualmente - la distancia entre los átomos es mucho más corta que ésta y si la distan

cia es mucho mayor que la suma de los radios de Van Der Waals se puede considerar que no hay contacto entre ellos, contacto que es importante en el arreglo para decir si existe puente de hidrógeno.

El criterio general que se aplica al deducir la presencia de puentes de hidrógeno cuando solamente son conocidas las posiciones de los átomos diferentes al hidrógeno, es que los átomos electro negativos estén más cercanos que la suma de los radios de Van Der Waals. Además puede ser posible el tener un átomo de hidrógeno unido a uno de esos átomos en forma covalente normal y situado casi en la línea que une los centros de los dos átomos pesados, así una distancia corta y una posible unión lineal del hidrógeno son los requerimientos para tal unión.

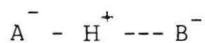
Si el puente de hidrógeno es débil el criterio de que la distancia sea menor que la suma de los radios de Van Der Waals de los átomos pesados no es necesariamente válido y en estructuras de complejos, particularmente en hidratos inorgánicos, el asignar átomos de hidrógeno a uniones de hidrógeno específicas puede ser ambiguo. Un criterio más restrictivo para la unión por puente de hidrógeno, el cual está basado en el conocimiento de la posición de los átomos de hidróge

no al átomo al cual esta unido debilmente sea considerablemente menor que la suma de los radios de Van Der Waals del hidrógeno y del átomo pesado. Aquí raramente puede existir la ambigüedad.

Una distancia al átomo pesado menor que la distancia de Van Der Waals es quizás una condición suficiente pero no necesaria para la presencia del puente de hidrógeno. Un buen criterio operacional para la existencia del puente de hidrógeno es que, -- por lo menos, dos distancias átomo pesado átomo de hidrógeno sean menores que la suma de los radios de Van Der Waals.

Requerimientos Químicos Para la Formación
del Puente de Hidrógeno.

¿Qué tienen en común los diferentes puentes de hidrógeno en términos de las características químicas de los átomos involucrados? El requerimiento para la formación de puente de hidrógeno es la presencia simultánea de un átomo de hidrógeno ácido y un aceptor básico. La distribución de carga en un puente de hidrógeno - puede describirse parcialmente por el siguiente diagrama:



Un requisito para la molécula donante en un puente de hidrógeno es que éste sea un hidrógeno unido a un átomo electronegativo A, el cual atrae los electrones del átomo de hidrógeno para - darle a éste un caracter ligeramente positivo o ácido. La molécula - aceptora debe contener una región B con alta densidad electrónica capaz de interaccionar fuertemente con el hidrógeno ácido. Los pares -- no compartidos de una molécula aceptora son ideales para este propósito.

Muchos de los aspectos geométricos de la formación del puente de hidrógeno pueden ser explicados adecuadamente -- con base en simples modelos electrostáticos. Por otro lado un modelo riguroso basado en mecánica cuántica es necesario para calcular la - superficie de potencial para el movimiento del átomo de hidrógeno de la línea intermolecular en un sistema unido por puente de hidrógeno.

Los fragmentos moleculares donantes más comunes son F-H, N-H y O-H. Los grupos Cl-H, S-H y P-H también actúan como donadores en algunas situaciones pero los puentes de hidrógeno - así formados son mucho más débiles que los formados por los átomos- de la primera hilera de la tabla periódica. Esto parece ser clara evidencia

de que la alta electronegatividad de los átomos pesados dan al hidrógeno ácido una gran importancia.

El criterio del par electrónico no compartido parece ser bueno para seleccionar los átomos aceptores para la formación del puente de hidrógeno.

Los átomos con mayor electronegatividad que el hidrógeno son : C, N, O, F, S, Cl, Se, Br, I; el C aparentemente -- nunca actúa como un aceptor, mientras que F, N, y O son buenos - aceptores, los halógenos probablemente actúen como buenos aceptores, pero los iones de halogenuro F^- , Cl^- , Br^- y I^- son aun mejores, - aunque los puentes de hidrógeno formados con I^- son débiles. El S algunas veces actúa también como aceptor en el puente de hidrógeno.

METODO DE CALCULO .

PCILO es un programa automático propuesto para el cálculo de propiedades electrónicas en estado fundamental de un sistema molecular, en el campo de trabajo de los métodos semiempíricos para todos los electrones de valencia. Este programa calcula la energía electrónica en el estado fundamental y la matriz de densidad del sistema, en una aproximación que va más allá que la de un método del campo auto coherente, además usa la hipótesis del CNDO II para las integrales. Debido a su rapidez y exactitud comparado con los cálculos de SCF por medio del método CNDO II de Pople y Segal; -- PCILO es especialmente apropiado para análisis conformacional.

El PCILO surgió del tratamiento por perturbación de la interacción de configuraciones usando orbitales localizados -- SCF. Desde un punto de vista conceptual, PCILO es equivalente a un método que considera a la molécula como un conjunto de enlaces químicos en interacción; la interacción es tratada por teoría de perturbación usando una base antisimetrizada.

La química clásica teórica y los estudios sobre la localización de orbitales SCF da una gran justificación a esta concepción: La fórmula química es una buena aproximación para el estudio de una molécula.

Segun los autores⁽²⁰⁾ el método esta basado en cuatro etapas fundamentales:

- 1.- Se construye un conjunto de orbitales ortogonales de unión que comprenda tanto orbitales de enlace como de antienlace.
- 2.- Se usa los orbitales de enlace para construir un determinante tipo Slater, el cual representa la función de onda de la molécula a orden cero.
- 3.- Los orbitales de enlace permiten la construcción de determinantes tipo Slater correspondientes a las configuraciones excitadas. Estas configuraciones se caracterizan por los enlaces involucrados y pueden ser clasificados de acuerdo con dos diferentes posibilidades: Excitaciones con o sin transferencia de electrón de un enlace a otro.

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

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

Si $\langle I | H | J \rangle$ representa los elementos de la matriz -- de interacción de configuraciones, siendo $|O\rangle$ el determinante de -- Slater de orden cero para el estado fundamental, las formulas fundamentales son:

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

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

Se define los orbitales de unión sobre una base mínima de orbitales atómicos híbridos como combinación lineal de dos orbitales híbridos, uno sobre cada centro atómico.

$$|i\rangle = C_{i1} |i_1\rangle + C_{i2} |i_2\rangle$$

$$|i^*\rangle = -C_{i2} |i_1\rangle + C_{i1} |i_2\rangle$$

En un método semiempírico donde hay orbitales atómicos híbridos se supone que tienen un diferencial de superposición cero (ZDO).

Los orbitales de unión totalmente localizados satisfacen la misma propiedad. Estos orbitales de unión en su mayoría ortogonales permiten la construcción de un sistema ortogonal de determinantes de Slater. Pero la falta de superposición de estos orbitales de unión tiene dos consecuencias fundamentales.

a).- Las integrales bielectrónicas $\langle ij | v | kl \rangle$ difieren de cero solamente si las distribuciones i_k y j_l están ambas sobre un enlace. Como consecuencia las configuraciones diexcitadas con transferencia electrónica de un enlace a otro no juegan ningún papel en la energía después del tercer orden.

b).- El cálculo de las integrales moleculares del tipo - -

$\langle iJ | V | kl \rangle$ se efectúa por medio de la suma de los términos que contienen los cuatro orbitales atómicos híbridos definiendo las distribuciones de enlace permitidas.

Por ejemplo:

$$\langle iJ | V | i^*J^* \rangle = C_1 C_2 C_1 C_2 \left\{ \langle i_1 J_1 | i_1 J_1 \rangle + \langle i_2 J_2 | i_2 J_2 \rangle - \langle i_1 J_2 | i_1 J_2 \rangle - \langle i_2 J_1 | i_2 J_1 \rangle \right\}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Se debe hacer notar el fuerte carácter químico del PCILO ya que se introducen consideraciones químicas al inicio de cualquier cálculo, por lo que puede usarse para el estudio teórico de una molécula.

ENERGIA DE PUENTE DE HIDROGENO DE DIMEROS DE AMINAS.

Para el estudio teórico de puente de hidrógeno intermolecular e intramolecular en etilendiamina y su dímero, se utilizó el método semiempírico - conocido por las siglas PCILO⁽¹⁶⁻¹⁹⁾ (Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals) utilizando un programa que da una buena descripción de la energía total de la molécula, programa que fue suministrado por el autor del método⁽²⁰⁾ J.P. Malrieu. Este programa fue alimentado a una máquina computadora Burroughs 6700 del C.S.C. (Centro de Servicios de Computo) de la U.N.A.M.

La geometría con que se iniciaron los cálculos fue seleccionada de la literatura^(6,7,21) y es la que se muestra en la figura I, la molécula-

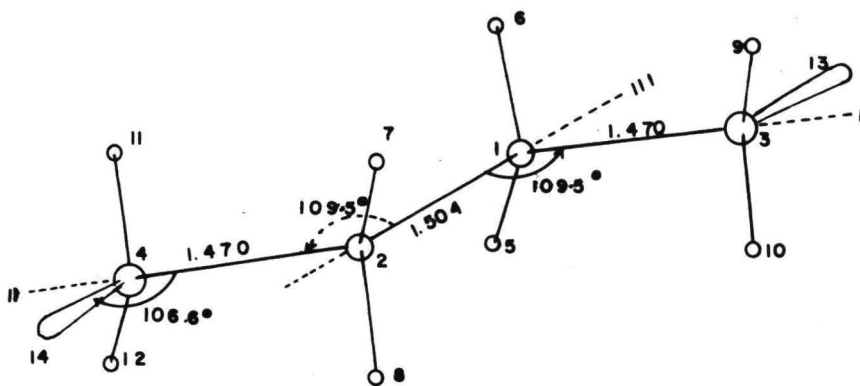
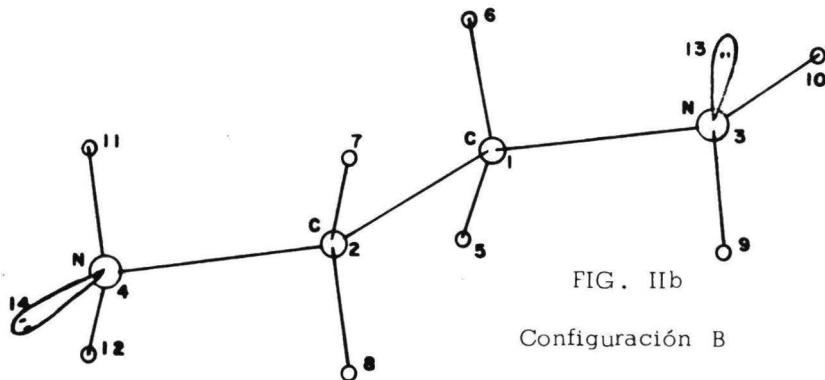
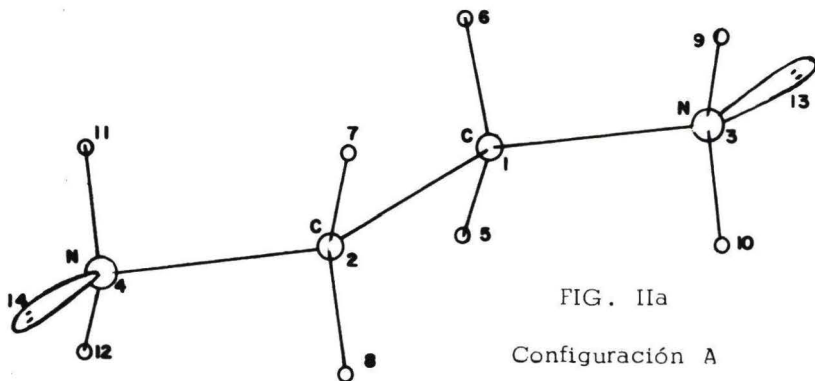


FIG. I

esta en su conformación trans. Todos los átomos pesados están sobre el plano XY, los ángulos de unión son tetrahédricos (109.5) a excepción de los ángulos C-N-H y H-N-H que se consideran iguales a 106.6°.

La configuración de mínima energía se obtuvo por rotación de los grupos amino para lo cual se seleccionó las uniones C-N como ejes de rotación, marcados como I y II (fig. I).



Al efectuar las rotaciones se obtuvo cuatro configuraciones no equivalentes (figuras IIa, b, c, d). Siendo la forma trans de mínima energía la configuración representada en la figura II d.

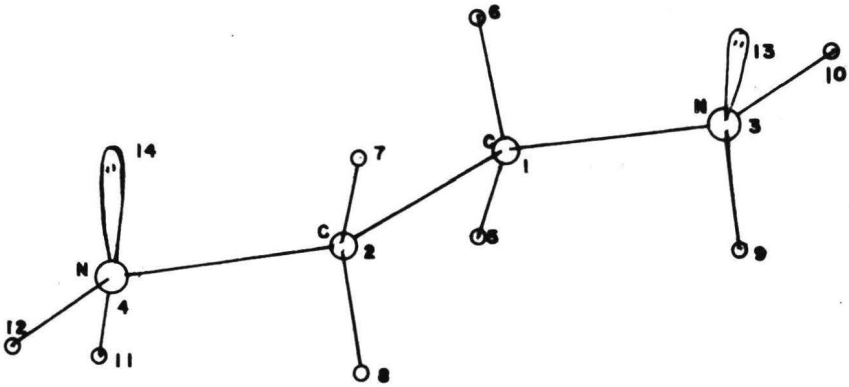


FIG. IIc Configuración C

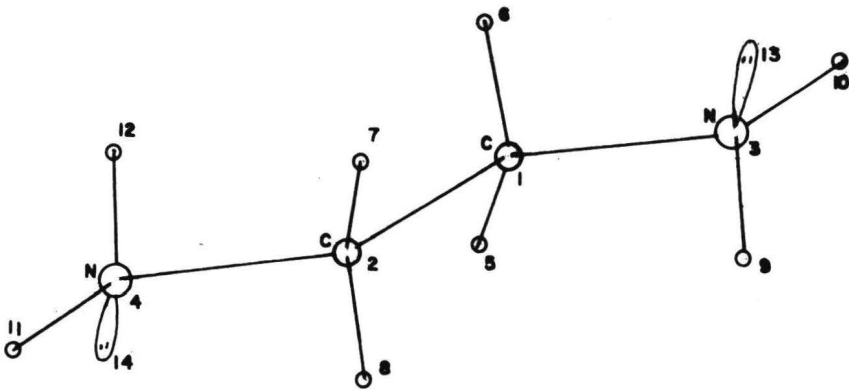


FIG. II d Configuración D

Con el propósito de pasar de la forma trans a la forma cis y regresar a la forma trans se hizo rotar la mitad de la molécula tomando como eje la unión carbono-carbono (eje III, fig. I), dicho movimiento se efectuó dando incrementos de 15° al ángulo de rotación hasta llegar a 360° . Para localizar el mínimo de energía se disminuyó el incremento en la zona cercana a éste.

Para las cuatro configuraciones A, B, C, D se obtuvo sus correspondientes formas gauche (figuras IIIa, b, c, d) resultando tener cada una de ellas menor energía con respecto a la forma trans de la cual se originan.

De los cálculos efectuados (energía de 27 rotameros) partiendo de la configuración A; la configuración más estable resultó ser la que se muestra en la fig. IIIa en la cual la unión C - N del grupo amino forma un ángu

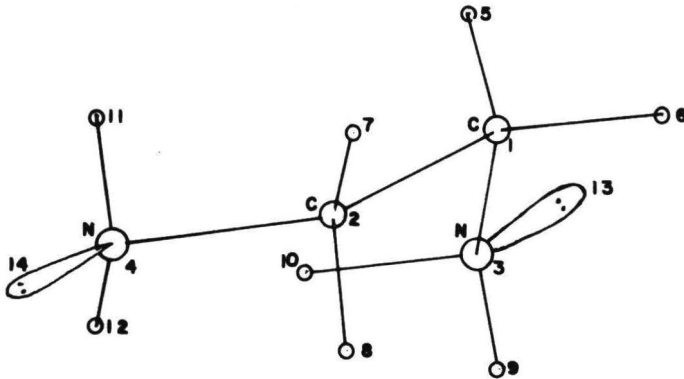


FIG. IIIa

Configuración E.

lo de 117° con respecto a la que tenía en la configuración trans. En esta configuración se obtuvo una energía inferior en 0.67 Kcal.

La configuración F es más estable que la forma trans que le dio origen por una diferencia de energía $\Delta E = 0.95$ Kcal. En la fig. IIIb se puede observar que en esta configuración existe la posibilidad de la formación de un puente de hidrógeno intramolecular entre el par electrónico libre del nitrógeno 3 con uno de los hidrógenos del otro átomo de nitrógeno. Para llegar a esta configuración la unión C - C se giró 230° o sea que esta formando un ángulo de 130° con respecto a su configuración trans original.

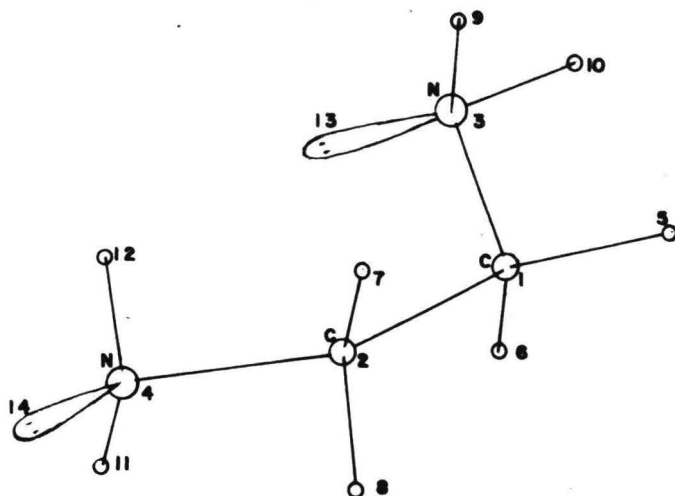


FIG. IIIb

Configuración F.

La configuración G es una forma gauche originada de la configuración trans C y es más estable que ésta con una diferencia de energía $\Delta E = 0.72$ - Kcal. Esta configuración es la que tiene el valor mínimo de energía para la serie completa de cálculos (más de 100 cálculos). El ángulo formado entre la unión carbono - nitrógeno y el plano XY es de 117° . El hecho de que esta configuración sea la de más baja energía se puede explicar observando la figura IIIc en cuya configuración se aprecia que la molécula tiene la posibilidad de formar dos puentes de hidrógeno intramoleculares. Uno entre el par electrónico no compartido del átomo de nitrógeno número cuatro y el átomo de hidrógeno número nueve que se encuentra soportado por el átomo de nitrógeno número tres; el otro puente de hidrógeno está formado por el par electrónico del nitrógeno número tres y el átomo de hidrógeno número once que pertenece al nitrógeno número cuatro.

La geometría del par electrónico de uno de los nitrógenos no forma línea recta con el correspondiente hidrógeno del otro grupo amino, ni el par electrónico de este con el respectivo hidrógeno del primero. No obstante hay un descenso de energía que induce a pensar en los puentes de hidrógeno.

Aun más, el hecho de que una configuración gauche sea la que presenta un valor de energía menor para toda la serie de cálculos esta en dis

cordancia con lo reportado hasta ahora por Mu Shik Jhon⁽⁷⁾; pero concuerda con lo reportado por N. Hadjiliadis⁽⁸⁾ ambos estudios efectuados por -- metodos teóricos. El resultado que aqui se presenta también es concordante con el trabajo de Akimichi Yokozeki⁽⁵⁾ quien hizo el estudio por difracción-electrónica.

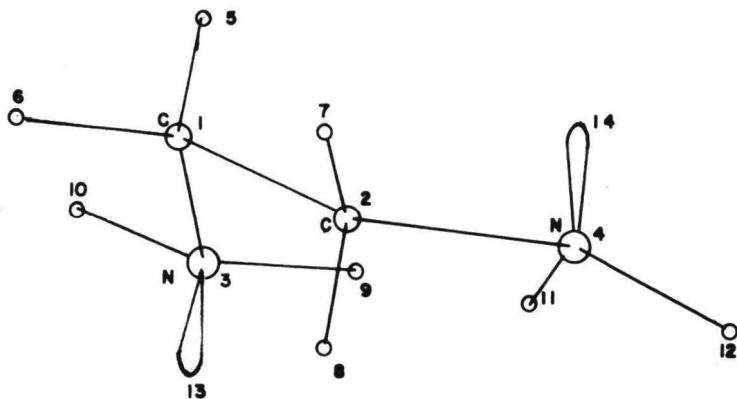


FIG. IIIc

Configuración G.

En la fig. IIIId se muestra la configuración (H) gauche correspondiente a la forma trans D, la gauche es mas estable por una diferencia de energía $\Delta E=0.43$ Kcal.

Esta diferencia en energía se explica por la posibilidad de la exis

tencia de un solo puente de hidrógeno intramolecular. Al efectuar el análisis de las energías de los puentes de hidrógeno (tabla 1) entre las configuraciones G y H, se puede observar que la energía por puente de hidrógeno en G es aproximadamente el doble de la energía por puente de hidrógeno en H, lo que es fácil de comprender ya que puede admitirse en la configuración G dos puentes de hidrógeno, mientras que en la configuración H sólo hay uno.

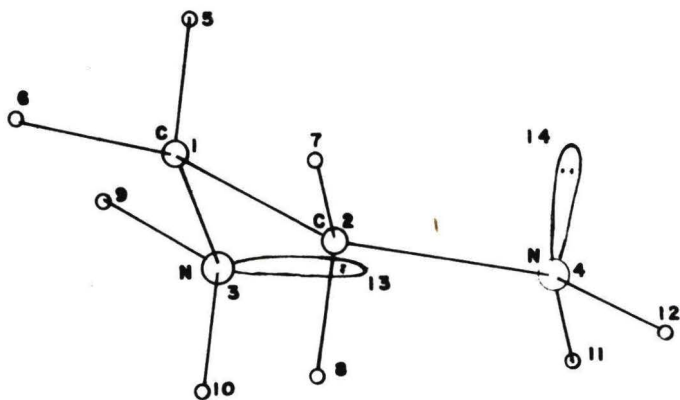


FIG. III d

Configuración H.

En la figura III d no se presenta la geometría habitual de línea recta, N - H --- N a veces postulada.

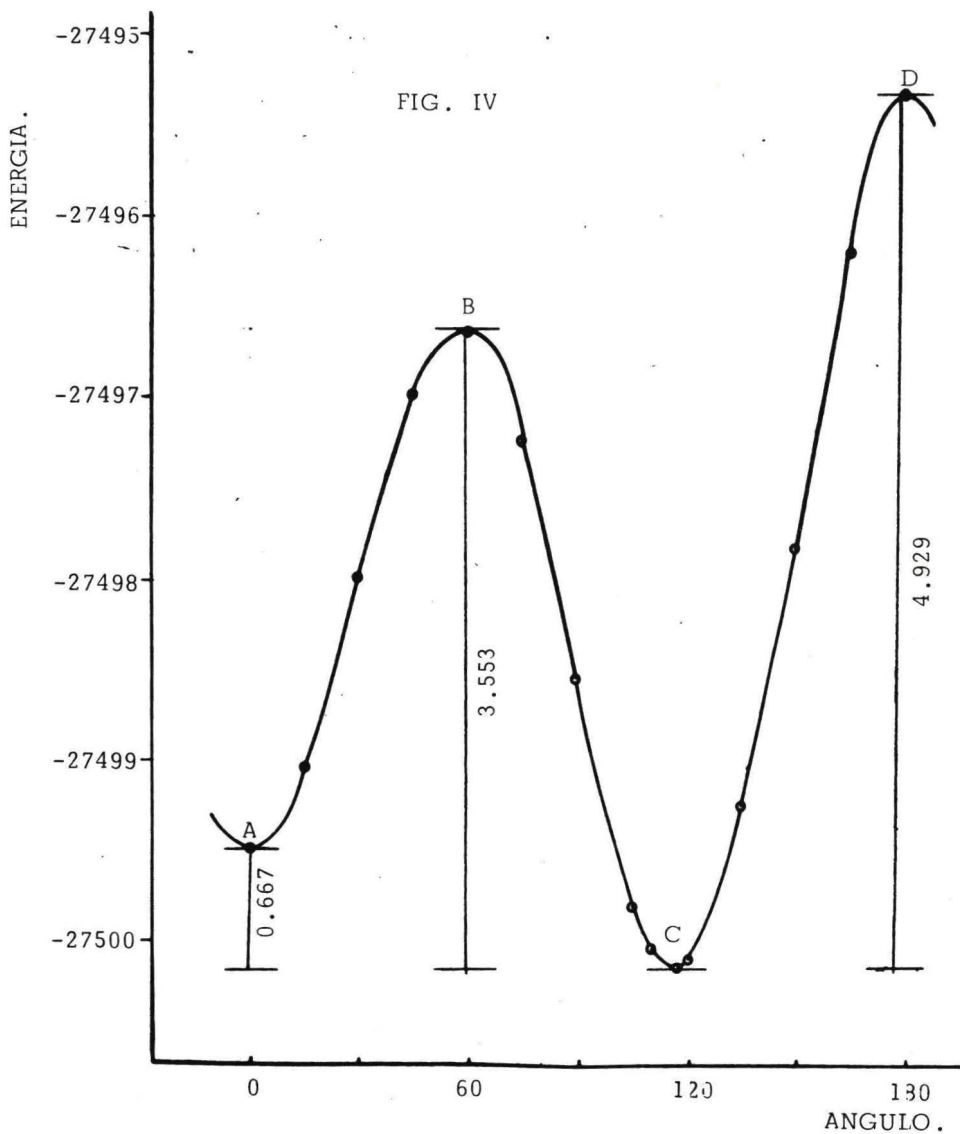
En la tabla 1 se presentan los valores de energía para cada una de-

las configuraciones trans (A, B, C y D) y los correspondientes valores de las formas gauche y cis que se derivan de ellas, así como las diferencias de energía trans - gauche y trans - cis.

TABLA 1

CONFIGURACION	ANGULO (grados)	ENERGIA (Kcal./mol)	ΔE
trans A	0.0	-27499.57	
trans B	0.0	-27501.39	
trans C	0.0	-27503.24	
trans D	0.0	-27503.35	
gauche E	117.0	-27500.24	0.67
gauche F	230.0	-27502.35	0.95
gauche G	117.0	-27503.96	0.72
gauche H	125.0	-27503.78	0.43
cis I	180.0	-27495.32	-4.26
cis J	180.0	-27499.22	-2,17
cis K	180.0	-27502.26	-0.88
cis L	180.0	-27500.70	-2.65

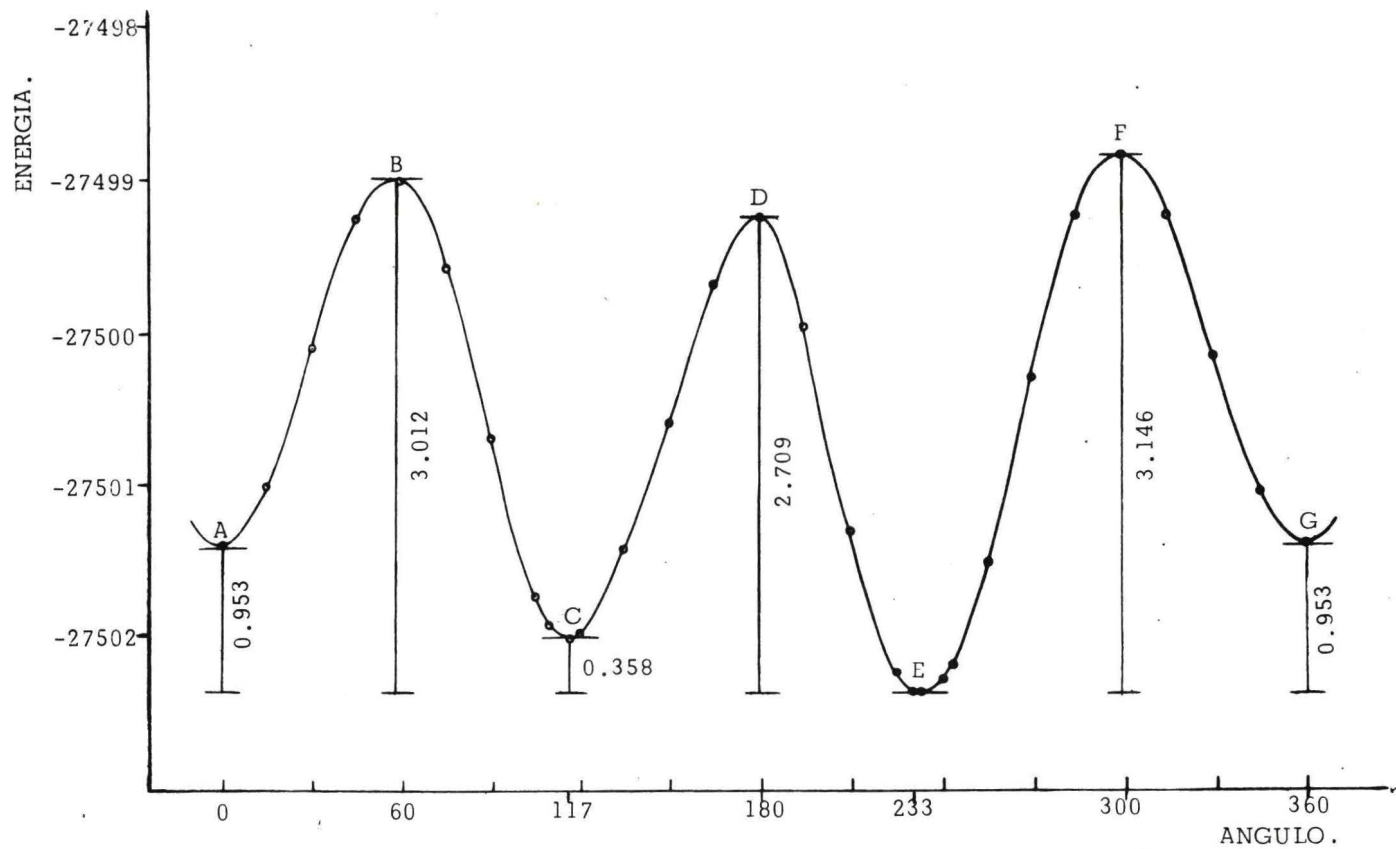
En las figuras IV, V, VI y VII se trazó la energía total obtenida - hasta tercer orden de perturbación ante el ángulo de rotación para cada - uno de los rotámetros .



En la fig. IV se parte de la forma trans (fig. IIa) cuyo valor de energía es un mínimo debido a que solamente hay interacciones débiles entre los hidrógenos del carbono 1 con los hidrógenos del nitrógeno 4 y entre los hidrógenos del carbono 2 con los hidrógenos del nitrógeno 3 (interacción del tipo-1-3 de ciclohexano). Se puede observar que a partir del punto A el valor de la energía empieza a subir conforme gira el grupo amino hasta llegar a un máximo correspondiente a una forma gauche a 60° punto B, el aumento de la energía es resultado del incremento de la repulsión conforme los átomos de hidrógeno 7 y 6, nitrógeno 4 y hidrógeno 5 así como nitrógeno 3 y hidrógeno 8 se van aproximando. Esta interacción comienza a desaparecer después de 60° y la energía disminuye hasta llegar a un punto mínimo en 117° donde estas son mínimas, punto C. Pasando los 117° se manifiesta la repulsión entre los átomos de nitrógeno y los hidrógenos 9 y 10 con 12 y 11 respectivamente, además de la repulsión entre los átomos de hidrógeno de los carbonos vecinos, lo que hace que la energía sea máxima en D que es una forma cis. A partir de aquí la curva es simétrica.

En la fig. V se parte también de la forma trans (fig. IIb) y su valor de la energía es menor en este caso con respecto al de la fig. IIa debido a que, aquí, una de las repulsiones se transforma en atracción entre el par electrónico número 13 y el hidrógeno número 7; punto A. El punto B se puede interpretar igual al B de la fig. IV anterior. El punto C que corresponde a una rotación de 117° es un mínimo ya que desaparecen de hecho las interacciones del punto B. La situación en 180° punto D es semejante al-

FIG. V : Trazo de ángulo en grados ante energía en Kcal.



caso del punto B excepto por una atracción del par 13 con el hidrógeno 12, después de 180° la repulsión entre los átomos de nitrógeno disminuye y - hace evidente la atracción entre el par electrónico número 13 y el hidrógeno 11, dicha atracción es máxima en 233° punto E en el cual se postula la formación de de puente de hidrógeno. El valor de la energía en el punto F es idéntica al punto B, se ha vuelto a él después de una rotación de 300° . El G es idéntico al A. La diferencia de energías entre los puntos G y E es equivalente a A y E, son las interacciones 1-3 de cicloexano ya discutidas para el caso de la fig. IV, y además como energía de puente de hidrógeno.

En la fig. VI el cálculo de los diferentes rotámetros se inicia con - la forma trans de la etilendiamina (fig. IIc), su energía esta representada en el punto A que muestra un mínimo, como consecuencia de un mínimo de interacciones acentuado por las posibles atracciones par 14 - hidrógeno 6 y par 13 - hidrógeno 7 de mayor magnitud que las repulsiones 9-8 y 5-11 estas cuatro interacciones son del tipo 1-3 de cicloexano. Después de - este punto la rotación hace crecer el valor de la energía hasta alcanzar un máximo en B, crecimiento que se explica por las repulsiones 6-7, 5-4 y 3-8. La distancia de los pares de electrones 13 y 14 de los protones más próximos es muy grande para ejercerse atracciones, las cuales se entorpecen más porque se trata de hidrógenos sobre carbonos. Enseguida empieza a subir la energía debido a que las repulsiones que existían en B desaparecen, -

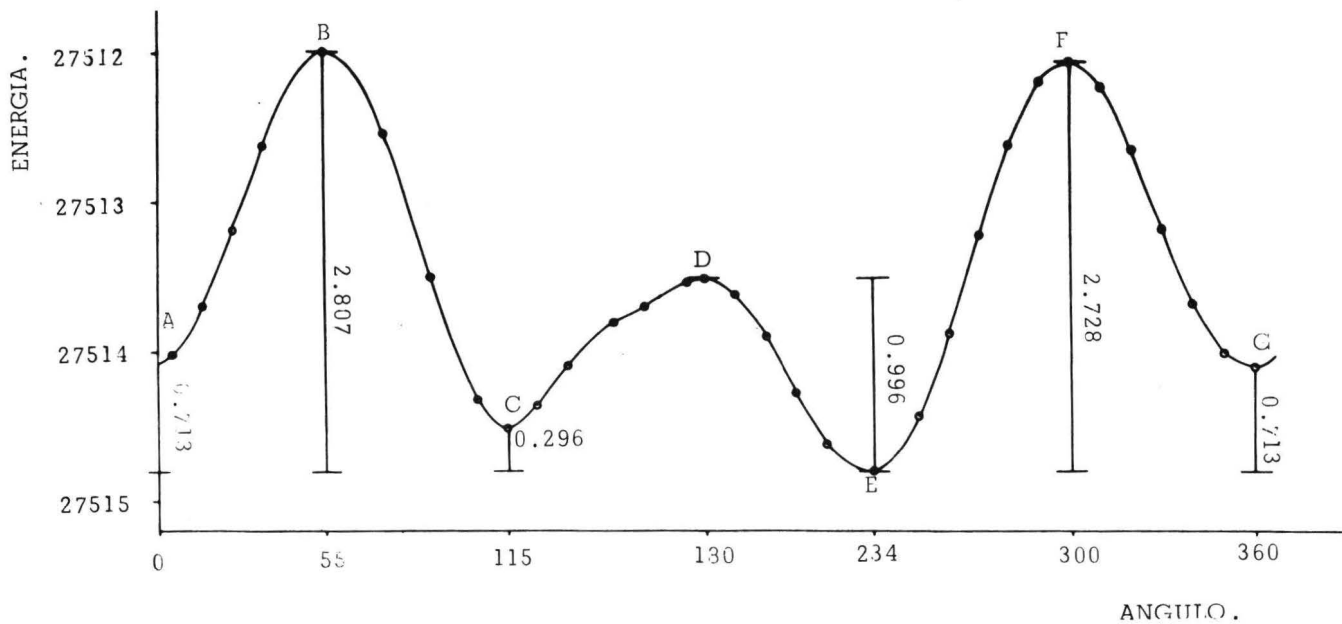


FIG. VI : Trazo de energía en Kcal ante ángulo de rotación. Aquí se se optimizaron las polaridades de los enlaces para el cálculo de la energía de la primera configuración.

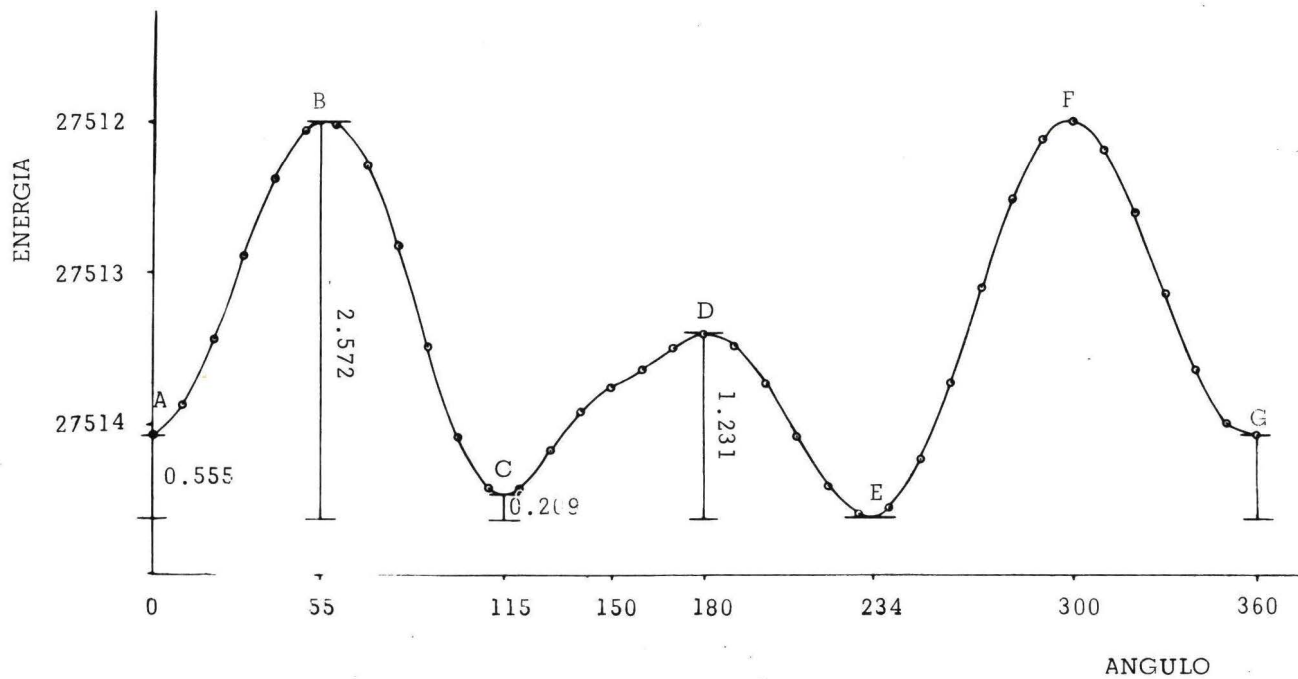


FIG.VI' : Trazo de energía ante ángulo de rotación con optimización de polaridades en los enlaces - para cada configuración.

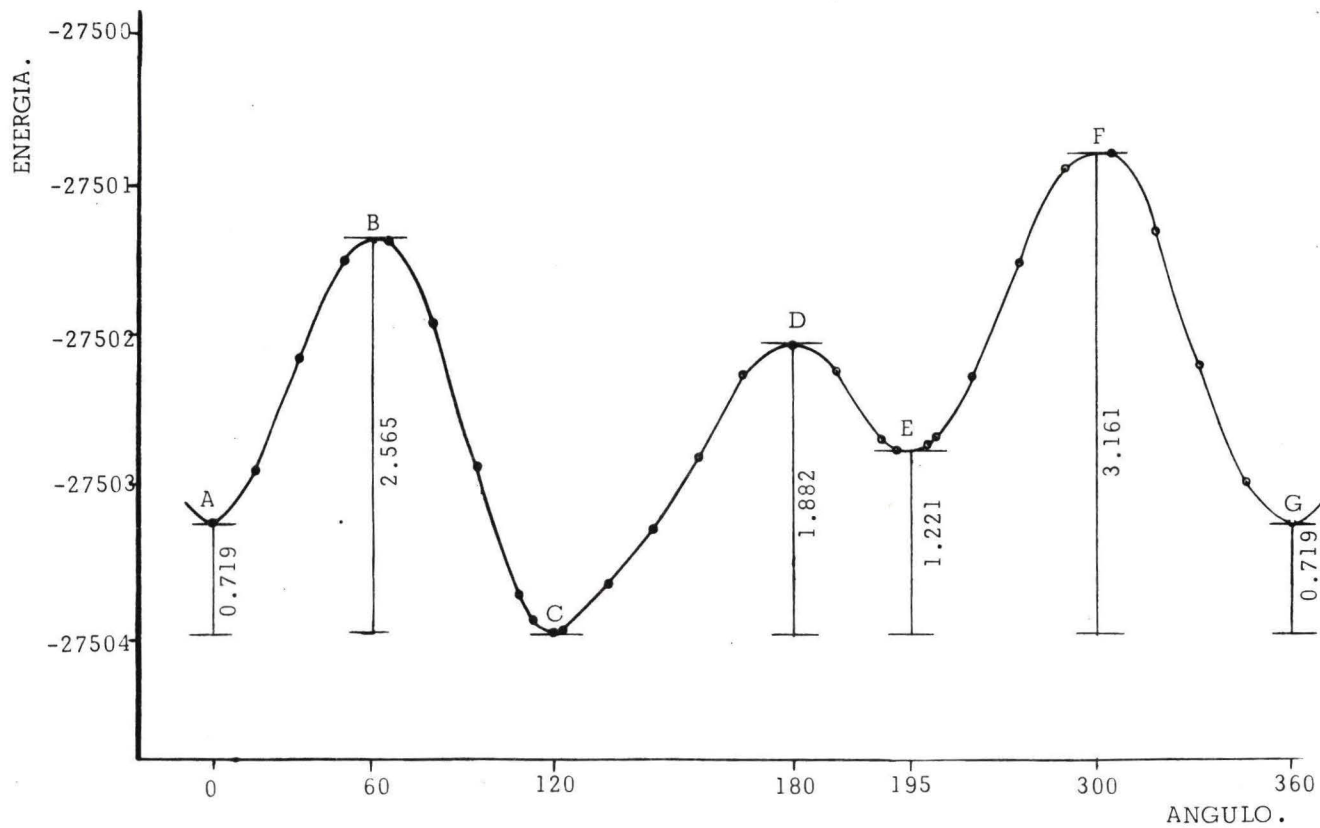


FIG. VI''

pero se empieza a manifestar la repulsión entre los protones 9 y 11, punto C despues del cual se hace evidente este tipo de interacción. Cuando el ángulo de rotación llega a ser de 150° , la curva presenta un punto de inflexión--esto se puede explicar como un leve predominio de las atracciones 9-14 y 11-13 (puentes de hidrógeno) sobre las repulsiones 5-7 y 8-6. En el intervalo comprendido entre 170 y 180° las repulsiones crecen de tal forma que son mayores que las atracciones 9-14 y 11-13 lo que se refleja en la curva como un máximo, punto D, despues del cual las repulsiones disminuyen, observándose un descenso notable en la energía que se puede atribuir a la formación de los dos puentes de hidrógeno lo que justifica el punto E de mínima energía, a pesar de la pequeña distancia de separación entre los pares de electrones no compartidos de los nitrógenos. Parece ser que esta distancia no influye grandemente en la energía del sistema, ya que cabe señalar que la interacción de atracción de hidrógeno par electrónico se pone de manifiesto desde que la rotación ha alcanzado 150° .

Despues del punto E, la energía aumenta debido a las repulsiones similares a las del punto B pero en este caso son 4-6, 3-7 y 8-5 (punto F). La única diferencia entre el punto B y el punto F es la orientación de los pares electrónicos libres, lo que implica también una pequeña diferencia en la energía entre estos dos puntos.

Este cálculo se efectuó utilizando la subrutina POLO del método PCILO, la cual calcula los valores de energía haciendo una optimización de las polaridades en los enlaces para la primera configuración. El uso de la misma para obtener la polaridad optima después de cada rotación no hizo cambiar la estructura detallada de la curva de la fig VI como se aprecia en la fig. VI' y las diferencias de energía son insignificantes .

En la fig. VI'' se ve la curva originada por el cálculo sin la optimización . En ella no se nota la inflexión en 150° de rotación, excepto por una deformación de la cual se sospechó, junto con el modelo molecular, la peculiaridad ya discutida.

La forma trans de la fig. VII (fig. IId) , punto A, representa un mínimo en donde tan sólo existen atracciones y repulsiones del tipo 1-3 - de ciclohexano. Al comenzar a girar la mitad de la molécula los átomos de hidrógeno de los carbonos vecinos se aproximan y cuando se llega a la conformación gauche 60° la distancia entre tales átomos es muy corta lo que se traduce en un incremento de la energía del sistema (punto B). Esta interacción se destruye por rotación de lo cual la energía empieza a decrecer hasta llegar a un mínimo en 125° donde hay una fuerte atracción entre el par núm. 14 y el hidrógeno 9 (puente de hidrógeno). Esta figura presen-

ta otro máximo en 180° donde hay repulsión entre pares electrónicos libres, hidrógenos de carbonos vecinos e hidrogenos de los nitrógenos. Esta curva es simétrica a partir de 180° .

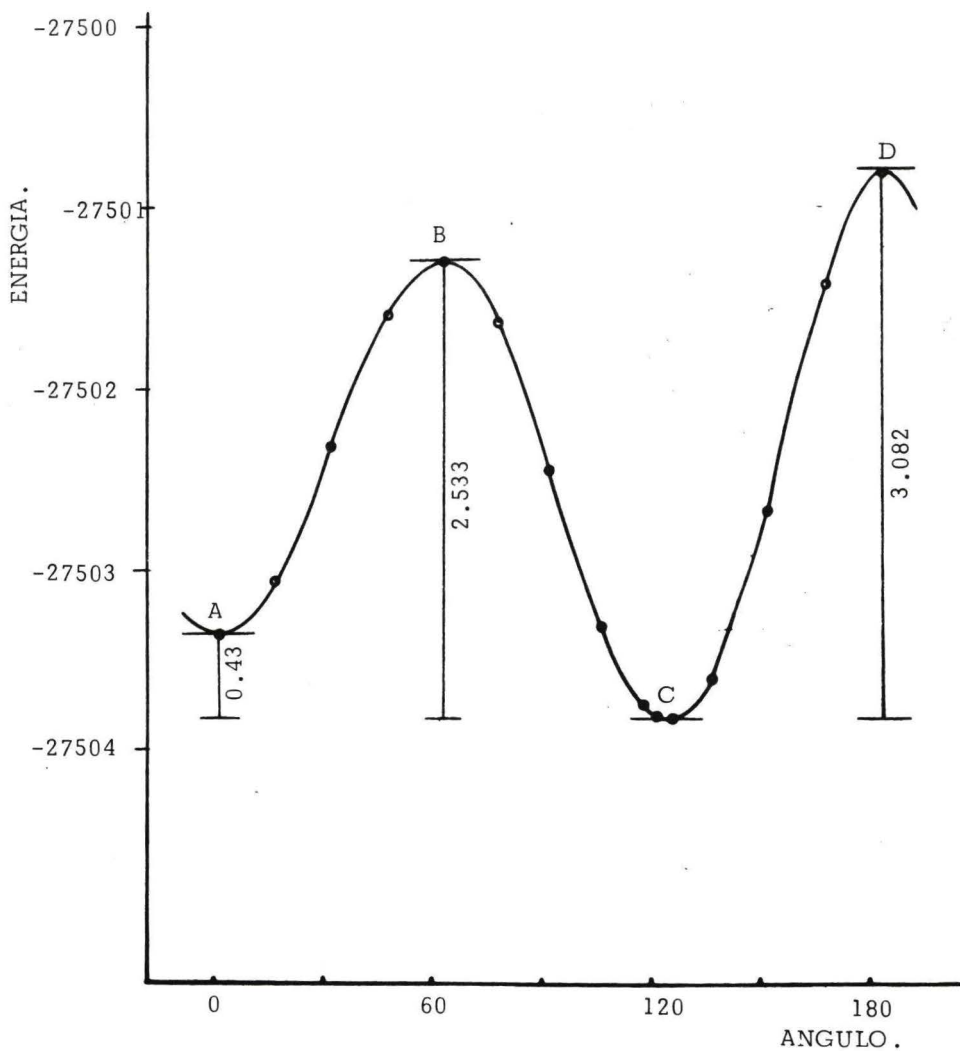


FIG. VII

DIMEROS.

Con base en las configuraciones de mínima energía (trans D, - gauche G y gauche H) se postuló la formación de dímeros por puente de hidrógeno del tipo N-H --- N; se calculó la geometría y energía para las siguientes posibilidades:

- 1.- Dímero trans-D con trans-D
- 2.- " gauche-G con gauche-G
- 3.- " gauche-H con gauche-H
- 4.- " trans-D con gauche-G
- 5.- " trans-D con gauche-H

Los valores de energía (E_D) del dímero, la suma de las energías de los monómeros que lo forman (E_M), la diferencia entre ambas energías (E_F de H) y el valor de la distancia entre el átomo de nitrógeno y el átomo de hidrógeno que forman el puente de hidrógeno por medio del cual se unen los dos monómeros, se presentan en la tabla número 2. Las energías están en Kcal./mol. y las distancias en angström (\AA).

TABLA 2

DIMERO	E_D	$2E_M$	E_{PdeH}	r
1	-55008.47	-55006.69	1.78	1.76
2	-54925.97	-55007.92	-81.95	1.76
3	-55008.97	-55007.56	1.41	1.76
4	-54923.15	-55007.31	-84.15	1.76
5	-55008.69	-55007.13	1.56	1.76

El dímero 1 construido con dos configuraciones trans D tiene una energía menor (E_D) que la suma de las energías de los monómeros que lo forman cuando se considera que actúan independientemente uno del otro. La diferencia es $E_{PdeH} = 1.78$ Kcal/mol. La distancia del puente de hidrógenos de 1.76 Å, se puede observar la distribución de los átomos en la fig. IX.

En la fig. X se muestra la variación de la energía con respecto a la distancia del puente de hidrógeno. Este procedimiento se realizó para cada uno de los cinco dímeros y en todos ellos la distancia óptima fue la misma (1.76 Å).

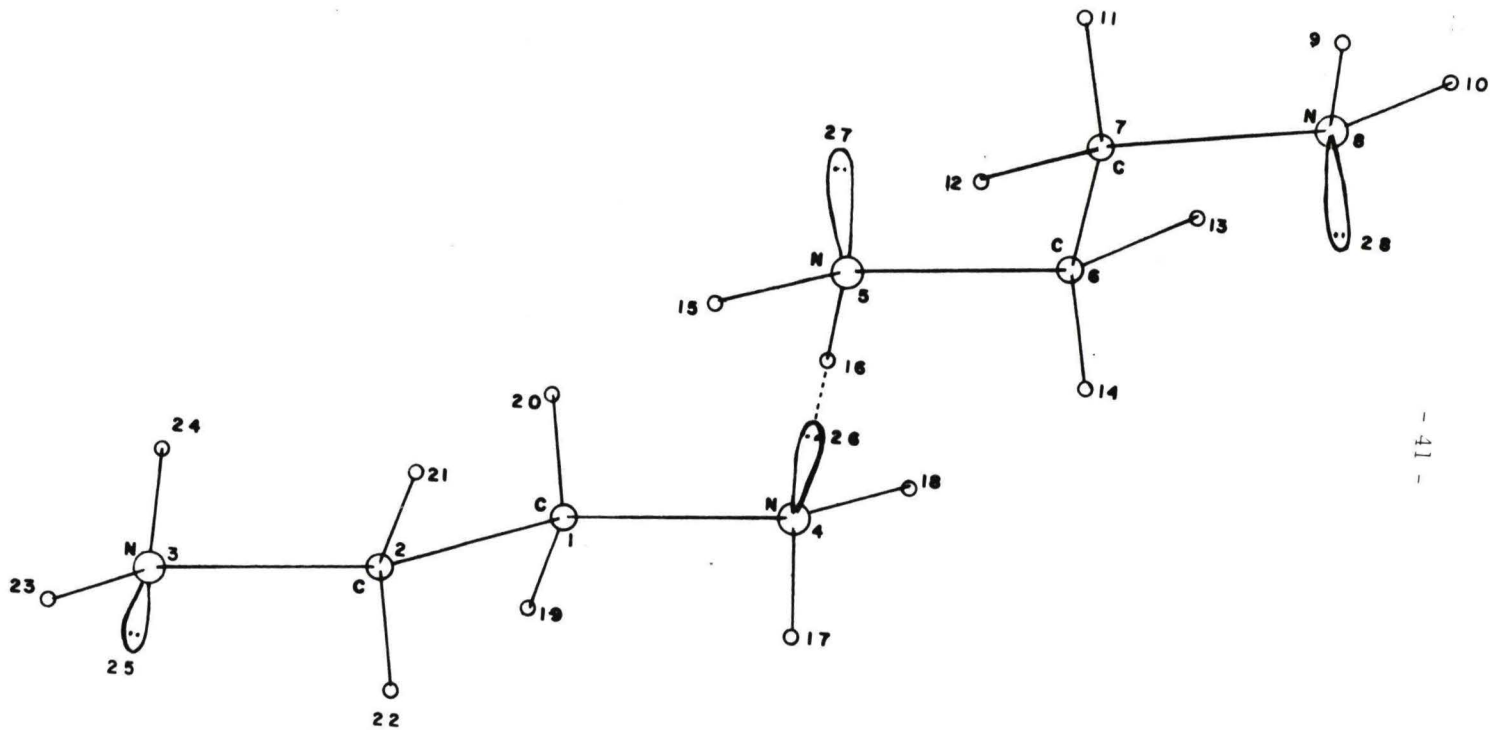


FIG. IX: Dimero núm. 1

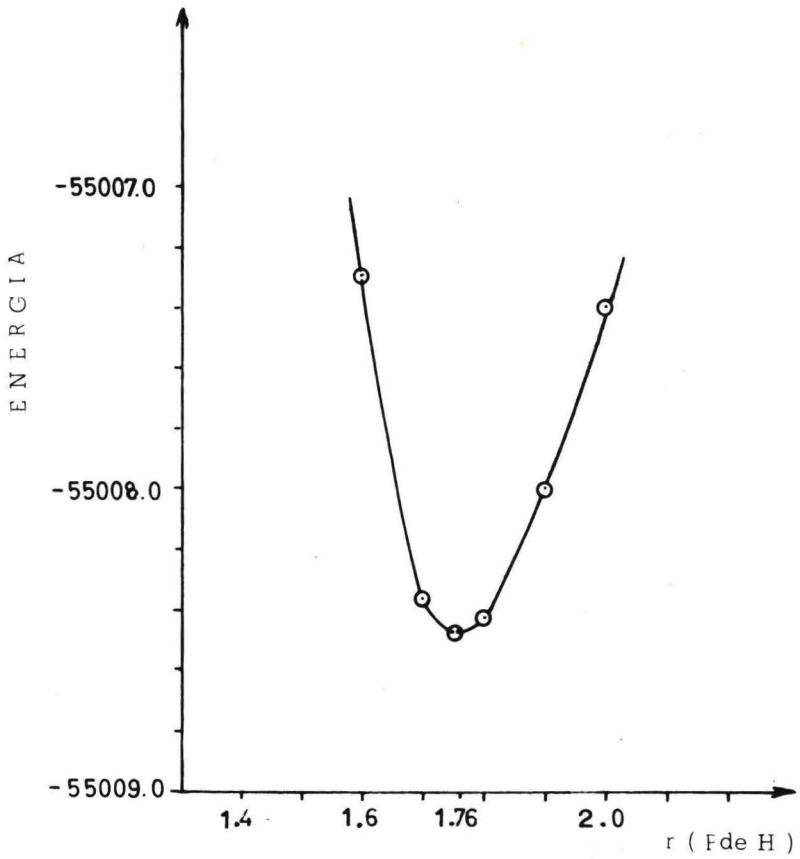


FIG. X

Trazo de energía ante distancia de Fuente de Hidrógeno .

El dímero 2 que se muestra en la figura XI se hizo postulando la unión de puente de hidrógeno entre el par electrónico no compartido número 26 y el hidrógeno marcado en la figura con el número 16. La energía de este dímero es demasiado alta en comparación con la suma de las energías de los dos monómeros que lo constituyen (tabla 2) ; este hecho viene a confirmar lo anteriormente expuesto o sea, que la etilendiamina se encuentra en su forma más estable cuando está en su forma gauche (configuración G) formando dos puentes de hidrógeno intramoleculares y es por esto que teniendo ocupados sus dos pares electrónicos cada uno de los monómeros ya no es posible la unión por puente de hidrógeno intermolecular.

Ademas, viendo la fig. XI se advierte que los pares de electrones 26 y 27 estan muy próximos entre si. La energía $-81.95 \text{ Kcal./mol.}$ no es el valor de la energía de esa repulsión ; sino que simplemente se interpreta como la imposibilidad de la formación del dímero.

Si ambos monómeros estuvieran actuando como independientes la energía del dímero debería ser igual a la suma de las energías de los monómeros, cosa que no sucede. Esto se puede explicar pensando que a la distancia a la cual se encuentran las dos moléculas hay una fuerte repulsión entre ellas lo que hace que el valor de la energía suba considerablemente.

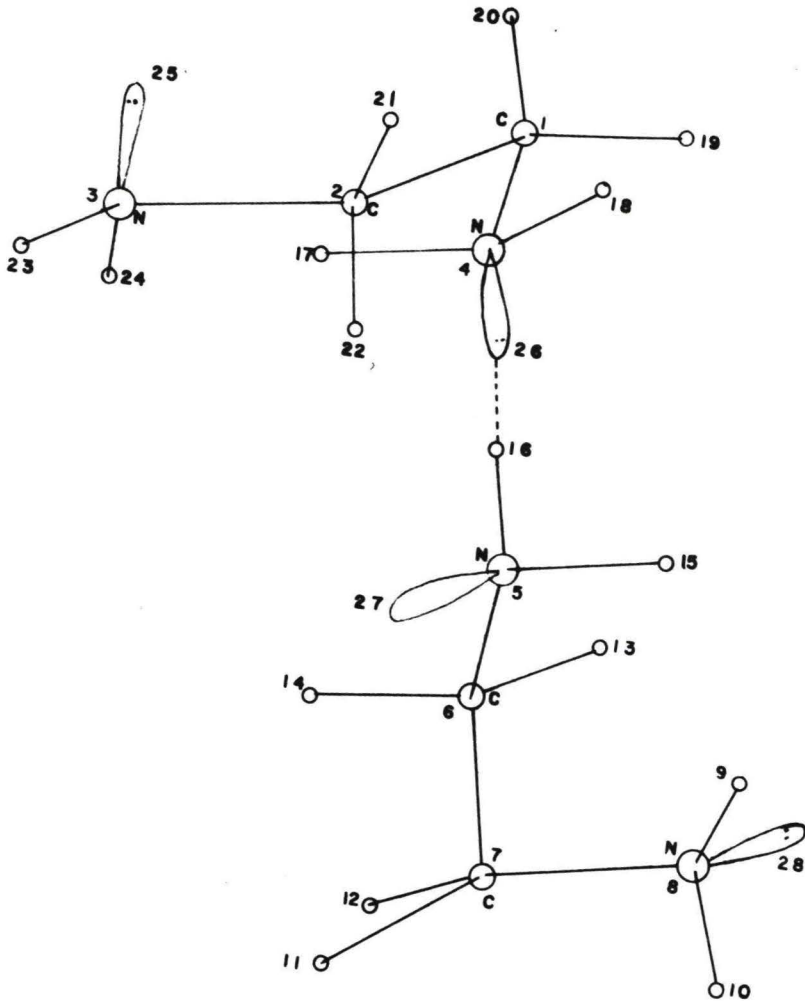


FIG. XI Dímero núm 2

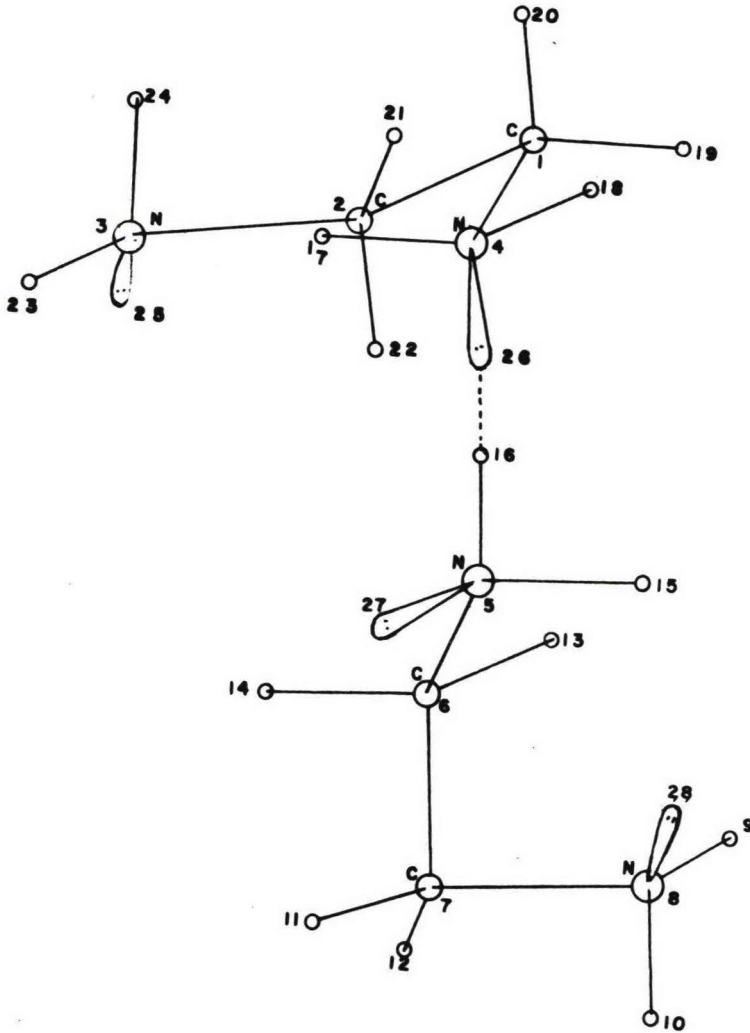


FIG. XII Dřmero nřm. 3

Dímero número 3 .- A este dímero lo constituyen dos monómeros en configuración H que como se menciona antes sólo pueden formar un puente de hidrógeno intramolecular (debido a su geometría) y por tal motivo pueden utilizar el par electrónico que les queda libre para asociarse con otra molécula de etilendiamina constituyendo así el dímero que se representa en la figura XII. Este dímero es, de los cinco dímeros estudiados el que tiene el mínimo valor de energía y por lo tanto el más estable de ellos.

La diferencia de energía con respecto a la suma de las mismas de los monómeros es de 1.41 Kcal./mol. en favor de la formación del dímero.

Dímero número 4 .- Dímero formado por un monómero en forma trans y el otro en forma gauche, éste es menos estable que los monómeros que lo componen y se puede decir que la causa es la misma que para el dímero número 2. Este dímero se presenta en la figura XIII.

Dímero número 5 .- El valor de la energía de este dímero es muy similar al valor del dímero número 3 y esto es debido a que los monómeros que lo constituyen también tienen pares electrónicos libres, lo que hace posible la formación del dímero de la figura XIV.

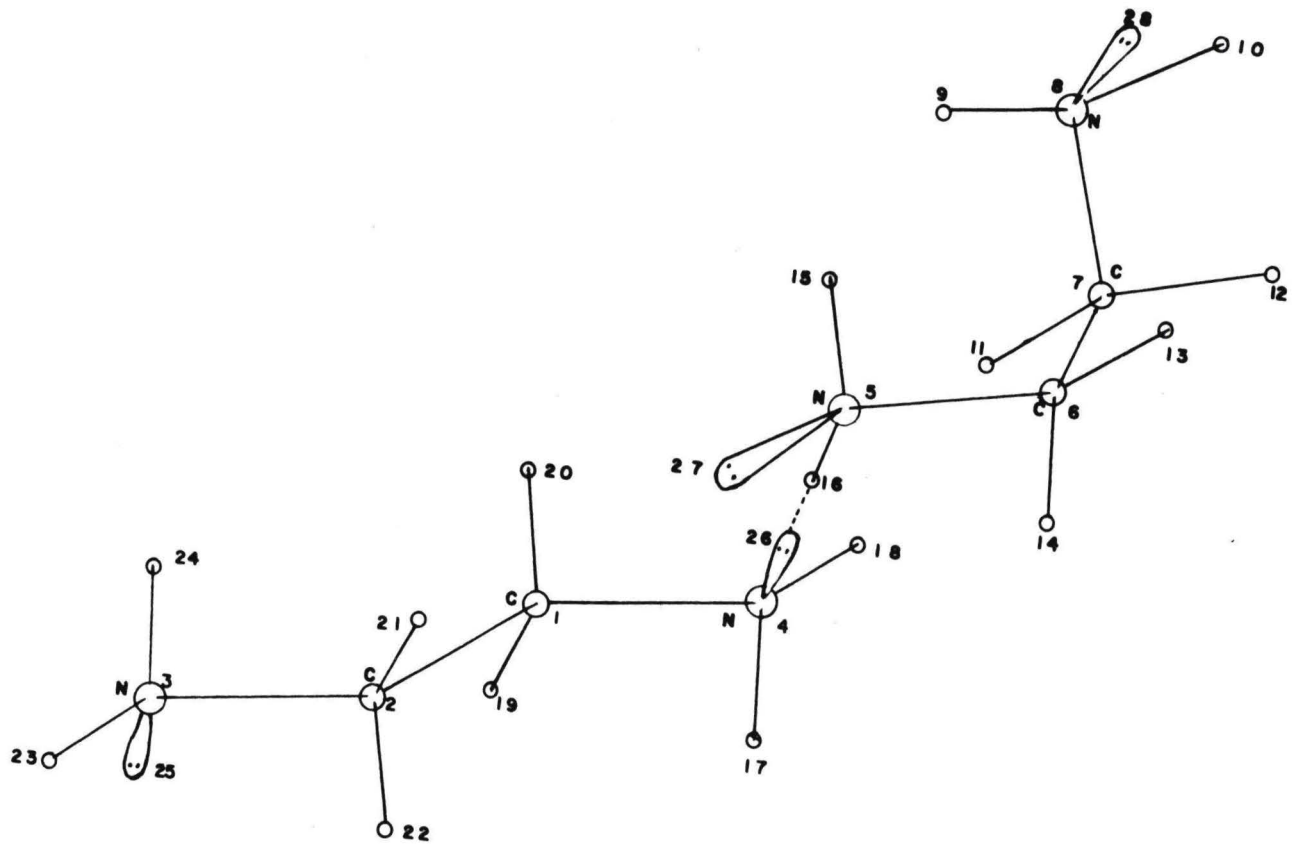


FIG. XIII Dřmero nřm. 4

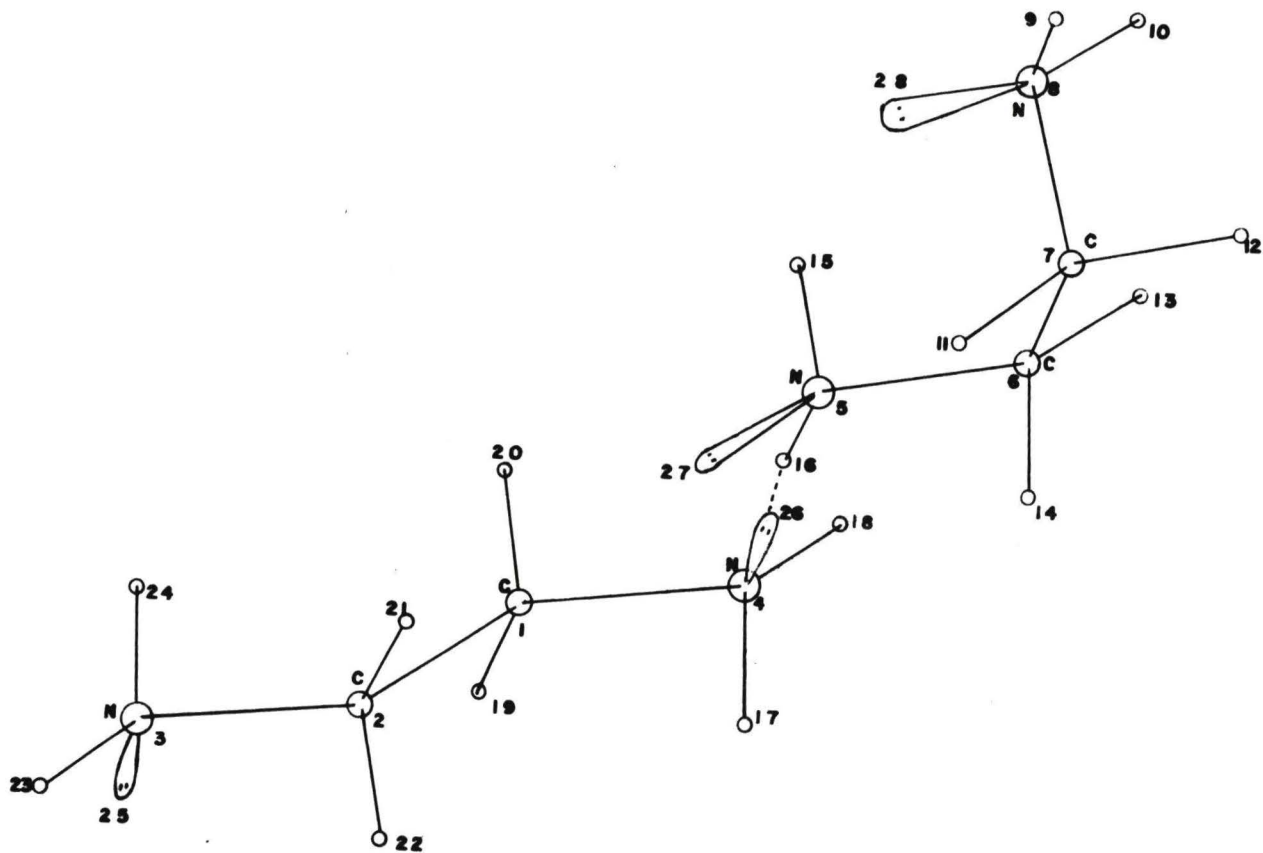


FIG. XIV Dřmero nřm. 5

CALCULO DE ΔG Y ΔS .

Para calcular el cambio de energía libre de Gibbs se utilizó la ecuación número 1 tomando como datos un valor de la constante de equilibrio monómero - dímero igual a 6.65; valor reportado en 1965 por J.L. Mateos, R. Cetina y O. Chao⁽²²⁾.

$$\Delta G = RT \ln K \quad \text{Ec. 1}$$

En donde: ΔG = Cambio de energía libre de Gibbs.

R = Constante del estado gaseoso.

K = Constante de equilibrio.

T = Temperatura.

Utilizando la ecuación número 2 se calculó el cambio de entropía tomando para ello el valor anterior de ΔG y el valor también calculado de ΔH ($\Delta H = \Delta E$ para el dímero más estable, ver tabla 2).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{Ec. 2}$$

Los valores resultantes a son: $\Delta G = 1.19 \text{ kcal/mol.}$

$\Delta H = 1.41 \text{ Kcal/mol.}$

$\Delta S = 0.69 \text{ u. e.}$

CONCLUSIONES

- 1.- La conformación trans de mínima energía es aquella en la cual los pares electrónicos libres 13 y 14 están paralelos a los hidrógenos 7 y 5 - respectivamente (fig. II d).
- 2.- La energía de la conformación GAUCHE < TRANS < CIS ; en los monómeros sugiere que en una mezcla en equilibrio la forma gauche es favorecida.
- 3.- De las configuraciones gauche, la de mínima energía fue la configuración marcada con G, en la cual el ángulo formado por el eje C - N y el plano XY es de 117° .
- 4.- La barrera de energía para pasar de la forma trans a la forma gauche en general es menor que las energías de activación reportadas para una reacción, por lo que, es posible la existencia de la etilendiamina en forma gauche en quelatos normales (2, 3 y 4) y en forma trans en complejos puenteados (23, 24).
- 5.- Es posible la formación de dímeros cuando los monómeros que los forman tienen pares electrónicos libres (monómeros F y H).
- 6.- Los monómeros con dos puentes de hidrógeno intramoleculares tienen menor posibilidad de formar dímeros.
- 7.- La distancia de puente de hidrógeno intermolecular (N---H-N) en los dímeros es de 1.76 \AA .

8 - Como se puede observar en las configuraciones trans A, B, C y D las interacciones disminuyen en ese orden, esta es la razón por la cual las alturas de las barreras a la libre rotación también disminuyen .

Así, en la fig. IV se observa una barrera de 3.55 Kcal/mol., además la diferencia de energía entre la forma trans y su correspondiente gauche (0.7 Kcal/mol) puede explicarse únicamente por factores de tipo estérico, ya que no es posible postular la existencia de un puente de hidrógeno intramolecular por la naturaleza geométrica de tales conformaciones . En efecto, examinando los modelos se nota fácilmente cuatro interacciones del tipo 1-3 entre hidrógenos .

Con base en este factor estérico es posible discutir cada uno de los casos . En la conformación B (fig. V) se muestra una barrera de 3.01 Kcal/mol para el paso del punto A al C con una $\Delta E=0.59$ Kcal/mol, que , como se dijo antes esta diferencia de energía puede asignarse únicamente a la disminución del impedimento estérico, así como la diferencia de energía entre los puntos C y E (0.36 Kcal/mol) se puede asignar a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular .

Para la configuración C (fig. VI") el impedimento estérico es semejante a la configuración B. Su barrera es 0.5 Kcal menor debido quizá a la interacción 13-8 y 14-6. Ahora bien la diferencia entre los puntos A y C (0.72 Kcal) puede asignarse a las interacciones 14-9 y 13-11 a manera de puente de hidrógeno como se muestra en la fig. IIIc .

En la fig. VII que corresponde a la configuración D la diferencia de 2.53 Kcal/mol tiene explicación idéntica al caso anterior. La diferencia de energía (0.43 Kcal/mol) entre los puntos A y C es debida a la formación de un puente de hidrógeno, aunque tal energía no es exclusivamente puente de hidrógeno. Se advierte además interacción 13-8 y repulsión 5-12.

Del análisis de estos cuatro casos se puede intuir que la energía por puente de hidrógeno es aproximadamente de 0.4 Kcal/mol.

BIBLIOGRAFIA .

- 1.- Goodman, L.S. y Gilman, A (1955) The Pharmacological Basis of Therapeutics (Mc. Millan Co.N.Y.) 3a Ed.
- 2.- L.N. Swink y M.Atoji. Acta Cryst. 13,639 (1960).
- 3.- M. Iwata, K. Nakatzu y Y. Saito. Acta Cryst. B25,2562 (1962).
- 4.- F.Durant, P. Piret y Van Meerssche, Acta Cryst. 23,780 (1969).
- 5.- Akimichi Yokozeki y Kozo Kuchitzu, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 2664 (1970).
- 6.- Solange Jamet-Delcroix, Acta Cryst. B29, 977 (1973).
- 7.- Mu Shik Jhon, Ung-In Cho, Lemont B. Kier, y Henry Eyring. Proc. Nat. Acad. Sci. USA. V.69, N.1, 121-123 (1972).
- 8.- N. Hadjiliadis, A. Diot, y T. Theopanides. Canadian Journal of Chem. 50, 1005 (1972).
- 9.- P.A. Kollman y L. C. Allen, J. Am. Chem. Soc. 93, 4991, (1971).
- 10.- G. C. Pimentel, M. O. Bulanin, y Van Thiel. J. Chem. Phys., 36, 500(1962).
- 11.- J. L. Mateos, R. Cetina y O. Chao. Bol. Inst. Quim. UNAM.,XVII, 189-201 (1965).
- 12.- J. A. Sigríst. Tesis Profesional Fac. Quim. UNAM. (1973).
- 13.- R. Cetina , M. Rubio y J. A. Sigríst (resultados no publicados).

- 14.- W. Hamilton y I. Ibers, "Hydrogen Bonding in Solids" ., W.A. Benjamin N. Y., 1968, p. 221.
- 15.- P. A. Kollman y L. C. Allen., J. Am. Chem. Soc. 92, 753 (1970).
- 16.- S. Diner, J. P. Malrieu y P. Claverie. Chim. Acta 13:1 (1969).
- 17.- J. P. Malrieu, P. Claverie y S. Diner, Ibid., 13:18 (1969).
- 18.- S. Diner, J. P. Malrieu, J. P. Jordan y M. Gilbert, Ibid., 15:100(1969).
- 19.- F. Jordan, M. Gilbert, J. P. Malrieu y V. Pincelli, Ibid., 15:211(1969).
- 20.- Comunicación personal de J. P. Malrieu al Dr. Raul Cetina del Inst. de química de la UNAM.
- 21.- Tamaichi Ashida y Sakutaro Hirokawa. Bull. Chem. Soc. Jap. 36, 704 (1963).
- 22.- J. L. Mateos, R. Cetina y O. Chao. Chem. Comm. N. 21 (1965).
- 23.- T. Theophanides y P. C. Kong. Inorg. Chim. Acta, 5, 485 (1971).
- 24.- D. P. Powell y A. Sheppard. J. Chem. Soc. 3089(1959).