

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS CONFORMACIONAL
DEL 2-FLUOROETANOL

320

T E S I S P R O F E S I O N A L
Q U E P A R A O B T E N E R
E L T I T U L O D E
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A
M A R I O E N R I Q U E M O R E N O O R T I Z



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

CLAS. TOSII
ADQ. 1976
FECHA 127
PROC. 127

310

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

PRESIDENTE	PROF. RAUL CETINA R.
VOCAL	PROF. ALFREDO ORTEGA H.
SECRETARIO	PROF. MANUEL F. RUBIO A.
1er. SUPLENTE	PROF. CARLOS GUERRERO R.
2o. SUPLENTE	PROF. JUAN MANUEL FERNANDEZ

Sitio donde se desarrolló el tema: INSTITUTO DE QUIMICA, U.N.A.M.

Sustentante: MARIO ENRIQUE MORENO ORTIZ

Asesores del tema: DR. RAUL CETINA R.

DR. MANUEL F. RUBIO A.

A mis padres:

ALFONSO MORENO RAMIREZ

PILAR ORTIZ DE MORENO

A mis hermanos:

María de los Angeles

Norma del Carmen

Juana Edelmira

Alejandrina del Pilar

Manuel Román

Candelario Alfonso

Agradezco sinceramente a todas aquellas personas que con su ayuda material e impulso moral hicieron posible la realización de este objetivo.

Este objetivo no es la única meta que me he propuesto, sino es un incentivo más para seguir adelante.

Mi más sincero agradecimiento para los Drs. Raúl Cetina Rosado y Manuel F. Rubio Arroyo, por todas las atenciones prestadas para con este servidor, así como también, por su valiosa colaboración para la realización de este trabajo.

I N D I C E

1. - INTRODUCCION.
2. - ANTECEDENTES.
 - (A) PUENTE DE HIDROGENO.
 - (B) BARRERA ROTATORIA.
3. - METODO DE CALCULO.
4. - RESULTADOS DISCUSION.
5. - CONCLUSIONES.
6. - BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

No se tiene una teoría satisfactoria del enlace de hidrógeno; ni es posible explicarlo con los conocimientos relativos a la unión química. Los compuestos unidos por tal interacción son sustancias químicas que involucran enlaces débiles y muestran propiedades de valencia inusitados (los polihalógenos, boranos, etc.).

Solamente unos cuantos ejemplos se necesitan para ilustrar la amplia aplicación de los principios del enlace de H. La estructura de muchos cristales orgánicos y de hidratos cristalinos inorgánicos está determinada por dicho enlace. De manera similar éste fija la estructura de las proteínas.

Entre los campos de aplicación actuales del enlace de H en la Ingeniería Química están: la adsorción, la cinética y catálisis, la actividad enzimática, etc., además, el hombre fabrica sustancias con enlaces de H; nos alimentamos, vestimos y alojamos en materiales en los cuales participa este tipo de interacción química.

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

ANTECEDENTES

(A) PUENTE DE HIDROGENO

Hace muchos años los científicos se dieron cuenta de que eran necesarias teorías especiales para explicar el comportamiento de compuestos asociados.⁽²⁾ Empíricamente encontraron que la asociación era más probable entre moléculas que contenían ciertos grupos funcionales que entre otras. Por ejemplo: que los alcoholes y fenoles formaban fácilmente complejos asociados, mientras que los hidrocarburos no. En 1903 Alfred Werner propuso que ciertas sales de amonio tienen una configuración en la cual un protón está entre la molécula de amoníaco y el ión, enlazándolos.⁽³⁾ El simbolizó la interacción $(\text{H}_3\text{N} \dots \text{H})\text{X}$. Varios años más tarde Moore y Winmill estuvieron de acuerdo con Werner al proponer una estructura del hidróxido de trimetil amonio no disociado, al compararlo con el hidróxido de tetrametil amonio.⁽⁴⁾ Mostraron una figura que representa la estructura del $(\text{CH}_3)_3\text{NHOH}$ en la cual un átomo de hidrógeno se coloca entre el átomo de oxígeno y el átomo de nitrógeno. Los enlaces que conectan estos tres átomos los consideraron diferentes, lo cual se indicó por una línea que se trazó más gruesa entre el H y el O.

La mayor parte de la literatura con la cual los cien-

tíficos trabajan, revela la variedad de condiciones bajo las cuales la unión de hidrógeno se manifiesta. Está claro que la interacción implica dos grupos funcionales en las mismas ó diferentes moléculas. Uno de estos grupos debe servir como un donador de protones (grupo ácido) y el otro grupo como un donador de electrones (grupo básico). Comúnmente el protón es donado por un grupo carboxilo, oxhidrilo, amino, ó amido. El hidrógeno del S-H ó del C-H puede tomar parte en los puentes de H, pero generalmente tales enlaces son más débiles. También el protón adherido al halógeno puede ser activado en asociación, y las propiedades del HF dependen fuertemente del enlace de H de dos moléculas de la misma ó diferente sustancia. Los enlaces de H intermoleculares pueden producir cadenas, anillos, ó redes tridimensionales. En sólidos cristalinos puede encontrarse las formas antes mencionadas y en espirales. La otra clase contiene aquellas sustancias en las cuales los enlaces de H se forman entre grupos dentro de una sola molécula. Este proceso se llamó primero quelatación. Una gran parte de este modelo no es apropiado en proteínas y en otras moléculas grandes que tienen enlaces de H intramoleculares, así el término general "Enlace de Hidrógeno Intramolecular" es más usual. El término quelatación actualmente tiene uso común al referirse a interacciones con un átomo metálico.

No hay una definición universalmente aceptada del enlace de H. Algunas se basan en un simple criterio operacional, otras

en un registro de grupos funcionales adecuado y todavía otras en un cuadro matemático ó físico de formación del enlace de H. Usaremos el término "Enlace de Hidrógeno" al referirnos a una interacción que encaje en la siguiente definición operacional:

Un enlace de H existe entre un grupo funcional A-H y un átomo ó un grupo de átomos B en la misma ó diferente molécula cuando:

(a) hay evidencia experimental de las interacciones (asociación ó quelatación).

(b) hay evidencia de que este nuevo enlace que une A-H y B específicamente involucra al átomo de hidrógeno ya unido a A.

Al formular esta definición se requiere que haya alguna evidencia de formación de enlace (ya sea al formar agregados moleculares más grandes ó al restringir una configuración molecular para mantener proximidad de dos grupos) y también que exista alguna evidencia de que un átomo de hidrógeno específico esté íntimamente implicado. Es conveniente separar las partes (a) y (b) porque hay muchas medidas físicas que proveen información relativa a (a) pero solo unas cuantas que justifican a (b).

La evidencia pedida por el criterio (a) puede hacerse con una amplia gama de tipos de medidas. Todos los métodos clá-

sicos para "detectar" enlaces químicos han sido citados para probar evidencias de enlaces de H. Los métodos, para determinar pesos moleculares son importantes; las medidas crioscópicas, las de densidad de vapor, las de presión de vapor, son típicas.

La formación de un enlace de H, A-H ... B está acompañada por algunos ó por todos los efectos medibles siguientes:

- 1.- Cambios en el espectro vibracional de A-H y B.
 - a) La frecuencia del modo longitudinal de vibración del enlace A-H disminuye.
 - b) La amplitud de la banda del modo longitudinal de vibración del enlace A-H aumenta.
 - c) La intensidad del modo longitudinal de vibración del enlace A-H aumenta.
 - d) Las frecuencias de los modos de deformación A-H aumentan.
 - e) Hay nuevos modos de baja frecuencia asociados con los modos longitudinales de vibración y de flexión del enlace de H mismo.
- 2.- En resonancia magnética del protón hay un despla-

zamiento de la señal del hidrógeno del puente hacia campo más bajo.

3.- La distancia A ... B es corta, comparada con la suma de los radios de van der Waals.

4.- Las transiciones electrónicas del ácido ó de la base pueden alterarse.

5.- El peso molecular es más grande que el peso de la fórmula, como se muestra por datos de crioscopia, de presión de vapor y de densidad de vapor.

6.- Varias propiedades indican asociación: el punto de ebullición en caso de líquidos, el comportamiento dieléctrico, la solubilidad, el calor de mezcla, el volumen molar, la viscosidad, etc.

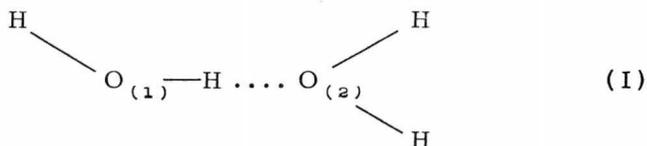
De estos efectos (1c) y (2) son probablemente los más sensibles a la formación del enlace de H, aunque la frecuencia en el IR (1a) es probablemente la que más fácilmente se mide.

Durante los últimos años se ha puesto de manifiesto que el entendimiento adecuado acerca de la naturaleza del enlace de H exige el uso de 4 conceptos fundamentales:

- (A) interacción electrostática
- (B) efectos de deslocalización
- (C) fuerzas de repulsión

(D) fuerzas de dispersión

(A) EFECTO ELECTROSTATICO.- La coordinación de dos moléculas de agua puede ser representada como se indica en la figura (I):



El momento dipolar total de una molécula de agua es resultado en parte de los enlaces separados O-H y en parte del par de electrones no compartidos de cada átomo de oxígeno. Así la parte más grande de la interacción electrostática en (I) se debe a la interacción entre un dipolo en $O_{(1)}-H$ y un dipolo (a veces llamado un dipolo atómico)⁽⁶⁾ dirigido del $O_{(2)}$ en la dirección de uno de los pares no compartidos apuntando hacia $O_{(1)}$. Este efecto electrostático se reduciría si reemplazamos el átomo de hidrógeno del lado izquierdo por el grupo CH_3 con mayor capacidad para ceder electrones, puesto que habría una carga efectiva más pequeña sobre el puente de H. Podría ser aumentada sí, como resultado de fuerzas estéricas asociadas con los enlaces OH del lado derecho en (I) el par de electrones no compartidos fuera empujado lejos de $O_{(2)}$ en la dirección de $O_{(1)}$. Los cálculos de Burnelle y Coulson⁽⁶⁾ indican que ésto ocurriría sí, por algunos medios el ángulo de valencia $HO_{(2)}H$ fuese aumentado; con tal de que este aumento no fuese excesivo.

Está claro que el efecto electrostático casi siempre favorecerá un enlace de H lineal, pero que no excluirá un enlace de H no lineal cuando ésto se requiera para otras consideraciones tales como las de longitud de enlace ó ángulo de valencia.

(B) EFECTO DE DESLOCALIZACION.- Retornando a la figura (I), el momento dipolar en el enlace $O_{(1)} - H$ es tal que el hidrógeno lleva una carga neta positiva. Como resultado atraerá al par de electrones no compartidos en $O_{(2)}$ y caerá bajo la influencia repelente de electrones de este par. En términos convencionales podemos decir que las dos moléculas se polarizan mutuamente, y así podemos representar la situación al decir que algunas de las estructuras resonantes, tales como:



$HO^{\delta(-)} \dots H_3O^{\delta(+)}$ tienen un peso estadístico mayor. Se puede pensar que estas polarizaciones resultan del alejamiento de las restricciones impuestas sobre la carga de la nube en (A) y ya que la carga siempre se moverá en la dirección de un potencial que disminuye, ésto implica que el efecto de deslocalización es de enlace y no de antienlace.

(C) REPULSIONES DE LA SUPERPOSICION NUBE-ELECTRONICA.- La existencia de algunos tipos de fuerzas de repulsión se origina del hecho de que todos los demás efectos que contribuyen conducen a la unión y al acortamiento del enlace de H. Pero estas fuerzas pueden ser justamente fuertes como se puede ver de las dis-

tancias implicadas. Por ejemplo, en el sistema $O_{(1)} - H \dots O_{(2)}$, encontramos distancias $O_{(1)} \dots O_{(2)}$ tan pequeñas como 2.5 Å, la distancia $O \dots O$ encontrada en cristales, donde el enlace de H no existe, es alrededor de 3.0 Å. De otra manera la suma de los radios de van der Waals del H y del O es 2.6 Å, la distancia del agua $H \dots O_{(2)}$ es solo 1.6 Å. Incidentalmente, el considerable acortamiento que ésto representa debe implicar algún grado de enlace covalente $H-O_{(2)}$, ya que las curvas de energía potencial interatómica normales muestran una caída pronunciada tan pronto como la distancia interatómica es mucho menor que la suma de los radios de van der Waals. Sólo podría esperarse una reducción tan grande como 1.0 Å de la distancia $H \dots O_2$ si se aceptase la formación de un enlace covalente y una cierta atracción electrostática adicional.

(D) FUERZAS DE DISPERSION.- En años recientes se ha puesto en claro que las fuerzas de dispersión de London frecuentemente son más significativas de lo que se piensa. Así Pitzer⁽⁷⁾ ha demostrado que la energía de disociación anómalamente baja del F_2 comparada con la del Cl_2 , Br_2 y I_2 puede ser indicio de la energía de dispersión mucho más pequeña en el F_2 , como un resultado de la unión más fuerte de los electrones II (π) y la ausencia de capas electrónicas internas significativas. Así también Pitzer y Catalano⁽⁸⁾ han demostrado que en moléculas de hidrocarburos ramificados la estabilidad relativa de los isómeros se debe casi completamente a estas fuerzas de dispersión.

Los tratamientos teóricos del enlace de H pueden pretender solamente dar cuenta de su estabilidad (ésto es, calcular $-\Delta H$ y las separaciones internucleares) ó el fín puede ser proporcionar una estructura útil con la cual interpretar magnitudes observables tales como: perturbaciones espectroscópicas, cambios en la resonancia magnética nuclear (RMN) y comportamiento ferroeléctrico y dieléctrico. Por supuesto, una teoría suficientemente detallada podría hacer todo ésto de un sólo paso pero el nivel actual de competencia al respecto está fuera de nuestro alcance. Por ahora las manifestaciones espectroscópicas del enlace de H generalmente son consideradas cualitativas y semiempíricas.

Bratoz⁽⁸⁾ ha dado un excelente estudio de las teorías electrónicas del enlace de H, tratándolos con los métodos como: teorías electrostáticas, de enlace de valencias, de transferencia de carga y SCF-MO (campo autoconsistente-orbital molecular) y CI (interacción de las configuraciones). Después de un breve estudio de las teorías electrostáticas, Bratoz concluye que "las teorías electrostáticas a pesar de su considerable éxito, no son completamente satisfactorias..". Cita 3 datos experimentales que contradicen este simple enfoque, el más importante es la falta de correlación entre la fuerza del enlace de H y el momento dipolar de la base.

Hasta la fecha poca atención se ha dado a los cálculos de potencial e intensidades de IR, así, hay muchos datos disponibles

con los cuales probar y desarrollar esquemas computacionales. En esta década han surgido gran variedad de cálculos de energías de enlace de H, configuraciones, funciones de potenciales vibracionales, y distribuciones de carga. Esto implica que finalmente nos acercaremos a un entendimiento fundamental de la naturaleza de esta importante interacción del enlace de H.

(B) BARRERAS DE ROTACION INTERNA EN ENLACES SIMPLES⁽⁹⁾

INTRODUCCION.- La existencia de barreras de energías que impiden rotación interna en enlaces simples fue reconocida, primero, en 1930, cuando se encontró que las propiedades termodinámicas observadas del etano no concordaron con las propiedades calculadas de mecánica estadística bajo la suposición de rotación interna libre. El problema de entender y medir tales barreras ha atraído la atención de muchos científicos. El desarrollo de las teorías y de las técnicas experimentales a través de los años es un testimonio notable de la importancia del fenómeno. Entre de las técnicas experimentales se encuentran: el método termodinámico, el método del momento dipolar, microondas, etc.

METODO TERMODINAMICO.- Las funciones de partición para la translación, rotación total, y vibración de una molécula, se puede calcular de la masa molecular, momentos de inercia, y constantes que describen modos vibracionales normales. Las fuentes comunes para tales datos son los espectros IR y Raman. Si se desconocen las frecuencias asociadas con el movimiento torsional, la función de partición vibracional se calcula suponiendo completa rotación interna libre. Los valores teóricos resultantes para tales propiedades termodinámicas como: energía libre, entropía, y capacidad calórica, difieren de los valores experimentales por una cantidad que de-

pende de la naturaleza de la barrera de rotación interna. Existen tablas en las que se relacionan las discrepancias que se observan entre los valores teóricos de las propiedades termodinámicas experimentales con las alturas de las barreras con forma periódica simple. Muchas moléculas se pueden estudiar de esta manera, dado que no es necesario que la molécula tenga propiedades especiales tales como momento dipolar permanente. Sin embargo, hay varias limitaciones prácticas, que restringen la aplicabilidad del método. Una de éstas es que deben conocerse los momentos de inercia y la frecuencia de los modos normales de vibración de la molécula. No es posible obtener esta información para la mayoría de las moléculas. Otro requisito es que es necesario conocer la forma de la barrera rotatoria. La simetría a menudo da una barrera simple. Por ejemplo, el alcohol metílico tiene una barrera rotatoria, función del ángulo de rotación, que se caracteriza bastante bien por medio de una constante V_3 . La barrera tiene la forma:

$$W(a) = (V_3/2)(1 - \cos 3a) + (V_6/2)(1 - \cos 6a) + \dots \quad (1)$$

en la cual "a" es el ángulo de rotación interna. De acuerdo con las medidas experimentales en el alcohol metílico y en otras molé-

culas que poseen el rotor metilo, los términos posteriores al primero de la ecuación (1) son bastante pequeños comparados con el primero (a menos que V_3 sea igual a cero por simetría, como en el nitrometano), así que el valor V_3 es suficiente para caracterizar la barrera. Una molécula tal como $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ puede poseer una barrera en la cual tiene dos diferentes alturas de picos y dos diferentes profundidades de valles requiriendo tres números para caracterizarla. Algunas veces se utilizan las medidas termodinámicas para obtener resultados sobre tal barrera, pero usualmente es suficiente con suponer una forma simple y determinar la altura promedio.

La precisión de este método varía mucho. En algunos casos en los cuales la información usada es muy precisa, se puede obtener un valor muy seguro de dicha barrera. La barrera en el etano ha sido fijada con una precisión del 5% basándose en medidas termodinámicas, sin embargo, esto es un caso excepcional. Muchos valores citados, se basan en frecuencias vibracionales supuestas ó asignadas erróneamente. Las interacciones entre moléculas, tales como enlaces de H, pueden producir dificultades en las determinaciones de la entropía absoluta a menos que se conozca completamente el grado de desorden a muy bajas temperaturas. Las mismas interacciones pueden causar serios errores al encontrarse en medidas de la capacidad calorífica en fase vapor, a menos que se haga correcciones por el com-

portamiento no ideal. Cuando uno compara valores de barreras por medio de métodos termodinámicos con los encontrados por los métodos más precisos, llega a ser aparente que los primeros no son más que indicativos.

METODO DEL MOMENTO DIPOLAR.- Si las dos partes de la molécula, que rotan una con respecto a la otra, tienen una componente del momento dipolar, perpendicular al eje de rotación (por ejemplo: H_2O_2), entonces el momento dipolar molecular variará con el ángulo de rotación. En principio, se conoce, para una barrera dada, la dependencia de la distribución de moléculas con diferentes ángulos de rotación como función de la temperatura y por lo tanto el momento dipolar molecular promedio es accesible a través de las relaciones entre el momento dipolar y el enlace. La comparación de los momentos dipolares calculados y la de los experimentales en un intervalo de temperaturas proporciona una prueba para una barrera supuesta. Se ha encontrado por este método algunos valores seguros de barreras rotatorias. La principal dificultad es que el requisito del momento dipolar mencionado antes, prohíbe que una u otra parte de la molécula tenga un eje de simetría rotacional no trivial que coincida con el eje de rotación. En otras palabras, la forma de la barrera no será necesariamente simple y el método no es bastante seguro para barreras complicadas. Sin embargo, hay casos en los cuales el método del momento dipolar proporciona información acer-

ca de la naturaleza del rotámero estable. Por ejemplo, el momento dipolar del H_2O_2 indica que la forma estable no es trans.

TEORIAS DE LA BARRERA.- Desde que el fenómeno de rotación impedida en enlaces simples se descubrió, se han hecho esfuerzos para encontrar una teoría útil conceptual y cuantitativamente simple de la fuente de la barrera. Estos intentos se extienden desde lo empírico hasta el "ab initio". Se ha puesto especial atención en los electrones del simple enlace alrededor del cual se produce la rotación, en los de las otras uniones fuera de eje de esa rotación y los de los sustituyentes fuera de él a los que se atribuye las interacciones responsables para la barrera. La acumulación gradual de los valores experimentales seguros han servido para desechar muchos de estos enfoques. También los recientes cálculos teóricos han tendido a cambiar el énfasis hacia las teorías basadas sobre los conocimientos más íntimos de los cambios detallados en energías y distribuciones electrónicas.

Los métodos puramente empíricos, evitando cualquier consideración de las causas físicas para una barrera, tan solo han tratado de relacionar la altura de la barrera a algunas distancias moleculares características, tal como la longitud del eje de rotación.

Se ha postulado varios orígenes para las fuerzas que producen estas barreras.⁽¹⁰⁾ Tales postulados se basan en cálculos

por métodos semiempíricos. La mayor parte de estos métodos pueden distinguirse porque unos atribuyen la barrera a las repulsiones entre enlaces formados con los átomos que forman el eje alrededor del cual se genera la rotación y otros átomos (por ejemplo, entre los enlaces C-H y C-F del $\text{CH}_3\text{-CF}_3$); o a la interacción entre átomos colocados en los extremos opuestos del rotor y que no están directamente unidos entre sí (por ejemplo, entre los átomos H ... F de la molécula anterior). Para que la barrera sea totalmente descrita por el primer tipo de energía⁽¹¹⁾ debe atribuirse al etano enlaces puramente iónicos. Clinton⁽¹²⁾ ha señalado que la barrera no se puede atribuir completamente a cambios de energía potencial, porque a menudo los cambios en la energía cinética son de magnitud comparable al cambio de la energía total implicada.

Recientemente ha sido aplicado el método "ab initio" al etano⁽¹³⁻¹⁵⁾, hidrazina⁽¹³⁾, alcohol metílico^(13 y 15), metilamina⁽¹³⁾ e hidroxilamina^(13 y 15). La concordancia entre las barreras calculadas y las observadas experimentalmente en el etano y metanol es aceptable pero en el caso del peróxido de hidrógeno hay considerables diferencias. La discrepancia más probable surge del hecho de que los cálculos no toman en cuenta los posibles cambios en la estructura de la molécula mientras sufre rotación interna. Para obtener una mejor descripción, los cálculos deberían llevarse a cabo sobre una estructura dinámica en la cual se minimiza la energía con respecto a los ángulos de enlace y distancias en cada ángulo de ro-

tación, pero ésto requeriría mucho tiempo de computadora. Sovers y Karplus⁽¹⁶⁾ han hecho cálculos en los cuales tuvieron en cuenta los cambios en la estructura del etano durante la rotación y han demostrado que estos efectos de ningún modo son insignificantes.

Pitzer⁽¹⁷⁾ ha demostrado que ocurren en la rotación ligeros cambios de la distribución electrónica. De la localización de orbitales parece que los electrones en los enlaces C-H se desplazan hacia los protones cuando se obtiene la forma eclipsada de la forma alternada. La comparación de las poblaciones de superposición para los dos rotámeros indica que los cambios en el carácter enlazante y antienlazante entre los átomos de hidrógeno puede ser un factor principal que contribuya a la barrera. La inclusión de las interacciones de van der Waals en los cálculos para el etano requiere la mezcla de las contribuciones de orbitales más altos sobre el átomo de hidrógeno, lo cual indica que tales interacciones tienen una importancia marginal en los cálculos.

METODO DE CALCULO⁽¹⁹⁾

Para el cálculo de la barrera rotatoria se usó el método PCILO⁽¹⁹⁻²²⁾ (Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals), desarrollado por Diner, Malrieu y Claverie.

El PCILO, queda incluido entre las técnicas de cálculo que introducen todos los electrones de valencia. Se sabe ahora que el uso de orbitales virtuales localizados para calcular energías de correlación mejora los resultados de los diferentes tipos de aproximación propuestos.^(23 y 24)

El PCILO calcula la energía en el estado electrónico fundamental de la molécula usando la hipótesis del CNDO/2 para las integrales, con una aproximación que va más allá que la de un método del campo auto-coherente.

El PCILO es el resultado del estudio de interacción de las configuraciones perturbadas por los orbitales localizados del campo auto-coherente.

Desde un punto de vista conceptual el PCILO es equivalente a un método que considera la molécula como un conjunto de enlaces químicos cuyas interacciones se tratan por teoría de perturbación con bases antisimetrizadas. Cada unión es a manera de una molécula

diatómica con dos electrones.

La química teórica clásica y el estudio de orbitales localizados del campo auto-coherente proveen una justificación para aceptar que: la fórmula química es muy buen modelo para el estudio teórico de una molécula. Según los autores el PCILO⁽¹⁹⁻²²⁾ está basado en cuatro etapas fundamentales:

1.- Se construye un conjunto de orbitales ortogonales de unión que comprenda tanto orbitales de enlace como orbitales de antienlace.

2.- Para construir los determinantes de Slater se usa el conjunto de orbitales de unión. Este determinante será la función de onda de orden cero para la molécula.

3.- Se usa el conjunto de orbitales de antienlace para construir los determinantes de Slater correspondientes a las configuraciones excitadas. Estas configuraciones son caracterizadas por los enlaces involucrados, y pueden clasificarse de acuerdo con dos posibilidades: excitaciones con o sin transferencia de uno a otro enlace.

4.- Con base en todos 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 perturbación de Rayleigh-Schrödinger. Este desarrollo se interrumpe después del tercer término.

El Hamiltoniano molecular total se divide de acuerdo con el procedimiento de Epstein-Nesbet, el cual es equivalente a tomar la parte diagonal de matriz de interacción de configuraciones como representación del Hamiltoniano no perturbado y la parte no diagonal como perturbación. La ausencia de los términos de la diagonal en 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 interacciones, y $|O\rangle$ el determinante de Slater de orden cero del estado fundamental, las fórmulas fundamentales serán:

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 = \langle O|H|O \rangle + \sum_{I \neq 0} \frac{|\langle O|H|I \rangle|^2}{\langle O|H|O \rangle - \langle I|H|I \rangle} + 2 \sum_{\substack{I < J \\ \neq 0}} \frac{\langle O|H|I \rangle \langle I|H|J \rangle \langle J|H|O \rangle}{(\langle O|H|O \rangle - \langle I|H|I \rangle)(\langle O|H|O \rangle - \langle J|H|J \rangle)}$$

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_1 + \Psi_2 = |O\rangle + \sum \frac{\langle O|H|I \rangle}{\langle O|H|O \rangle - \langle I|H|I \rangle} |I\rangle$$

$$+ \sum_{\substack{I \neq J \\ \neq 0}} \frac{\langle O|H|I \rangle \langle I|H|J \rangle}{(\langle O|H|O \rangle - \langle I|H|I \rangle)(\langle O|H|O \rangle - \langle J|H|J \rangle)} |J\rangle$$

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

Los orbitales de unión se construyen con la combinación lineal de dos orbitales híbridos, uno en cada centro atómico.

$$|i\rangle = c_{11}|i_1\rangle + c_{12}|i_2\rangle$$

$$|i^*\rangle = -c_{12}|i_1\rangle + c_{11}|i_2\rangle$$

Se supone que los orbitales de unión totalmente localizados tienen una diferencial de superposición igual a cero (ZDO). Estos orbitales de unión permite 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 ik y jl están sobre un enlace (p. ej. $|i\rangle|i\rangle$, $|i\rangle|i^*\rangle$ y $|i^*\rangle|i^*\rangle$ son distribuciones que incluyen solamente $|i\rangle$ o $|i^*\rangle$ y sus integrales bielectrónicas son diferentes de cero). Como consecuencia, las configuraciones diexcitadas con transferencia electrónica de un enlace a otro no juega ningún papel en la energía después de tercer orden.

b) El cálculo de las integrales moleculares $\langle ij|V|ki\rangle$ se efectúa a través de una suma de los términos que involucran los cuatro orbitales atómicos híbridos que definen las contribuciones de

enlace permitidos.

Por ejemplo:

$$\langle ij | V | i^* j^* \rangle = c_{i_1 i_1} c_{i_2 i_2} c_{j_1 j_1} c_{j_2 j_2} \left\{ \langle i_1 j_1 | i_1 j_1 \rangle + \langle i_2 j_2 | i_2 j_2 \rangle - \langle i_1 j_2 | i_1 j_2 \rangle - \langle i_2 j_1 | i_2 j_1 \rangle \right\}$$

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

La energía de orden cero representa la suma de las energías (estas energías no son las energías orbitales de Hartree-Fock), de los diferentes orbitales enlazantes de unión 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 la de segundo orden limitada a configuraciones monoexcitadas dan como resul-

tado una energía, la cual es en general comparable con la energía obtenida por el método del campo autocoherente utilizando las mismas bases.

3.- De las configuraciones diexcitadas en un enlace:

$\frac{i \rightarrow i^*}{i \rightarrow i^*}$; la energía resultante puede interpretarse como energía de correlación de intra-unión.

4.- De las configuraciones diexcitadas construídas de

dos monoexcitaciones de intra-unión: $\frac{i \rightarrow i^*}{j \rightarrow j^*}$; la energía correspondiente puede ser vista como una energía de correlación o dispersión de inter-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 fuertemente la energía, de tal manera que después de la corrección de segundo orden la energía puede estar abajo de un valor exacto. Los términos de tercer orden tienen usualmente un efecto inverso.

El programa que se utilizó fue suministrado por el propio autor del método.⁽²⁵⁾

RESULTADOS DISCUSION

Este trabajo tiene como finalidad hacer un estudio del puente de hidrógeno y de la barrera rotatoria del 2-fluoroetanol, usando el método PCILO (Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals), método que ya fue descrito anteriormente.

La geometría con la que se inició el cálculo de la molécula, se obtuvo de la literatura ⁽²⁶⁾ y es la que se muestra en la figura 1

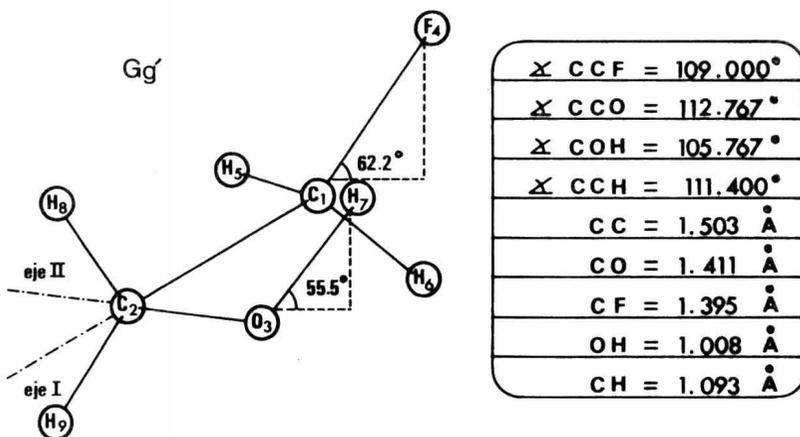


FIG. 1

El eje I se extiende de C₁ a C₂ y el eje II va de O₃ a C₂.

Tomando como base los parámetros geométricos de la figura 1 y partiendo de la conformación trans-trans (Tt), se obtuvieron cinco conformaciones no equivalentes al hacer girar los ejes I y II, figura 2.

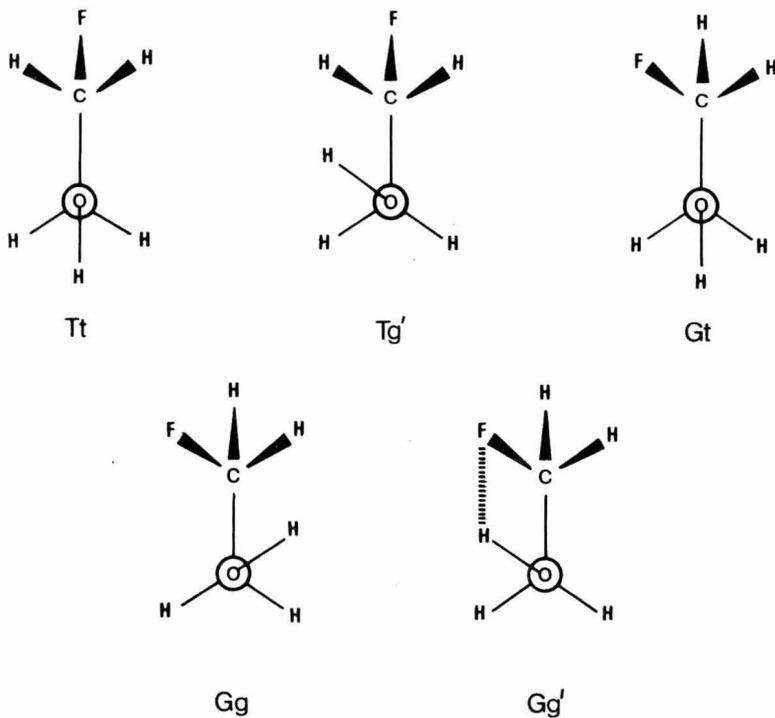
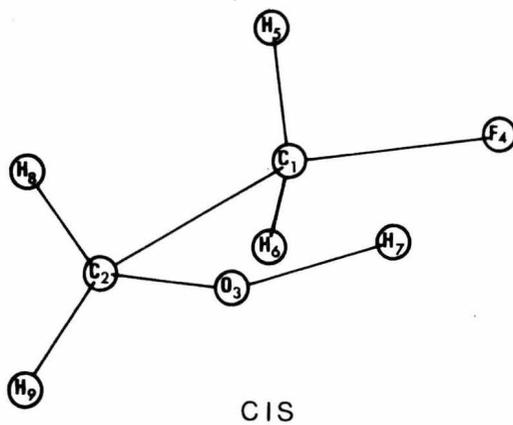


FIG. 2

También se obtuvo la forma "cis" del 2-fluoroetanol,

figura 3.



CIS

FIG. 3

En la tabla 1 se muestra la energía total hasta 3er. orden de perturbación para cada uno de los conformeros en orden creciente de energía.

TABLA 1

Conformación	E (kcal/mol)	ΔE
Gg'	- 40,371.475	0.000
Gt	- 40,371.058	0.417
Tt	- 40,370.688	0.787
Gg	- 40,370.656	0.819
Tg'	- 40,370.271	1.204
CIS	- 40,369.350	2.125

Para calcular el valor de la energía debido al puente de hidrógeno y la barrera rotatoria, se efectuaron varios tipos de rotaciones.

Para pasar de la conformación Gg' (de mínima energía) a la conformación Tt, varios fueron los caminos que se siguieron directa e indirectamente, los cuales se describen a continuación:

FORMA DIRECTA.- Rotación sinistrorsum simultánea de los átomos F_4 y H_7 , alrededor de los ejes I y II, vistos de C_2 a C_1 y de O_3 a C_2 respectivamente, con incrementos angulares de $\varphi_4 = 14.725^\circ$ y $\varphi_7 = 15.563^\circ$. Estos incrementos son el resultado de dividir entre 8 el ángulo de rotación de F_4 que es de 117.8° y el de H_7 que es de 124.5° ; para pasar de la conformación Gg' a la conformación Tt.

La figura 4 corresponde a la forma directa:

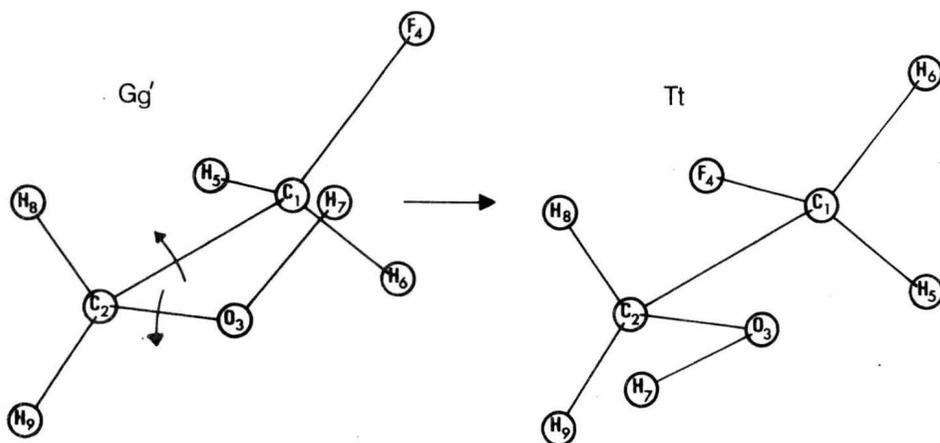


FIG. 4

La rotación debilita y puede llevar a la ruptura del puente de hidrógeno $F_4 \cdots H_7$ y además provoca el incremento de las interacciones H_7-H_8 , H_5-H_9 y F_4-H_8 . Se parte del punto A de mínima energía correspondiente a la conformación Gg' en la cual se advierte la existencia del puente de hidrógeno y las pequeñas interacciones entre átomos no unidos. En la figura 5 se traza en las abscisas el ángulo φ_4 y en las ordenadas la energía de cada uno de los conformeros. Se ve en dicha figura, que la energía crece hasta llegar la punto B, en el cual se tiene un máximo de energía. Este es representativo de la conformación en la cual las interacciones son máximas. El ángulo φ_4 está en las cercanías de 60° y φ_7 cerca de 63.4° . Se calcularon varios puntos entre $\varphi_4 = 59^\circ$ y $\varphi_4 = 73.6^\circ$ para localizar con mayor precisión al punto B,

lo mismo se hizo con φ_7 entre 62° y 77.8° . Al continuar la rotación, se puede ver en la figura antes mencionada, que la energía empieza a bajar como resultado de la disminución en las interacciones, llegando a un mínimo en el punto C, cuando los ángulos de giro son $\varphi_4 = 117.8^\circ$ y $\varphi_7 = 124.5^\circ$ correspondiente a la conformación Tt del 2-fluoroetanol.

Podemos suponer que la diferencia de energía entre los puntos A y B que es de (3.297 kcal/mol) involucra la energía de todas las posibles interacciones debidas a la rotación y la energía por ruptura del puente de hidrógeno. La energía incluye las interacciones mínimas entre átomos no unidos, por lo que la diferencia de energía entre los puntos A y C puede asignarse fundamentalmente al valor de puente de hidrógeno que es de (0.79 kcal/mol).

En la tabla 2 se muestran los valores de las energías totales hasta 3er. orden de perturbación, que se obtuvieron al girar simultáneamente los átomos F_4 y H_7 . Estos valores se trazan en la fig. 5.

NOTA.- Las energías mencionadas en este trabajo son energías totales hasta 3er. orden de perturbación y todas las ΔE se calcularon con respecto a la conformación Gg' de mínima energía.

TABLA 2

φ_4	φ_7	E (kcal/mol)	ΔE
0.000	0.000	- 40, 371.475	0.000
14.725	15.563	- 40, 370.913	0.562
29.450	31.125	- 40, 369.829	1.646
44.175	46.688	- 40, 368.731	2.744
58.900	62.250	- 40, 368.186	3.289
60.000	63.413	- 40, 368.178	3.297
62.500	66.055	- 40, 368.179	3.296
65.000	68.697	- 40, 368.204	3.271
73.625	77.813	- 40, 368.469	3.006
88.350	93.375	- 40, 369.365	2.110
103.075	108.938	- 40, 370.298	1.177
117.800	124.500	- 40, 370.688	0.787

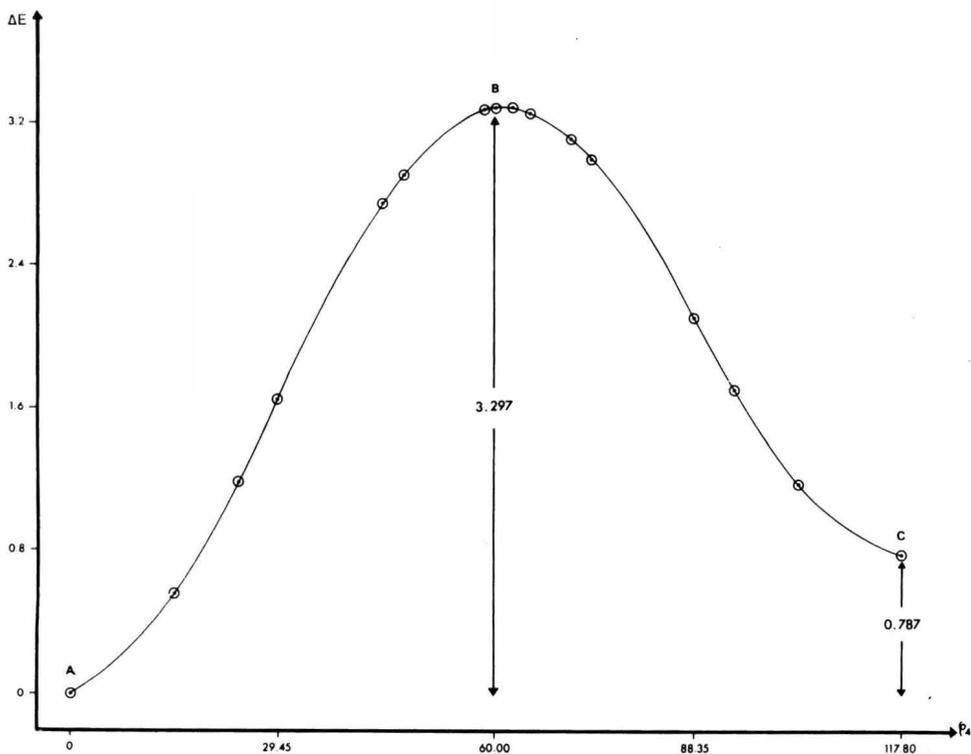


FIG. 5

FORMA INDIRECTA.- Partiendo otra vez de la conformación Gg' iniciamos la rotación del eje II en sentido sinistrorsum visto de O₃ a C₂, para llegar a la conformación Gt. La figura 6 muestra estos confórmeros.

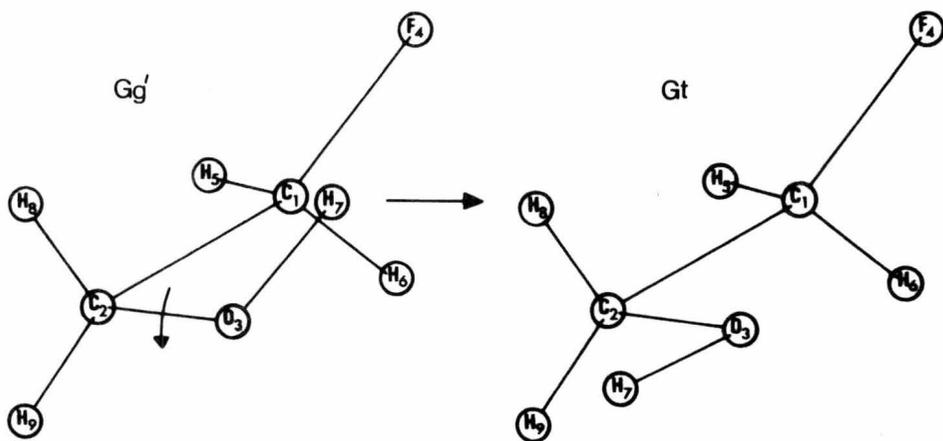


FIG. 6

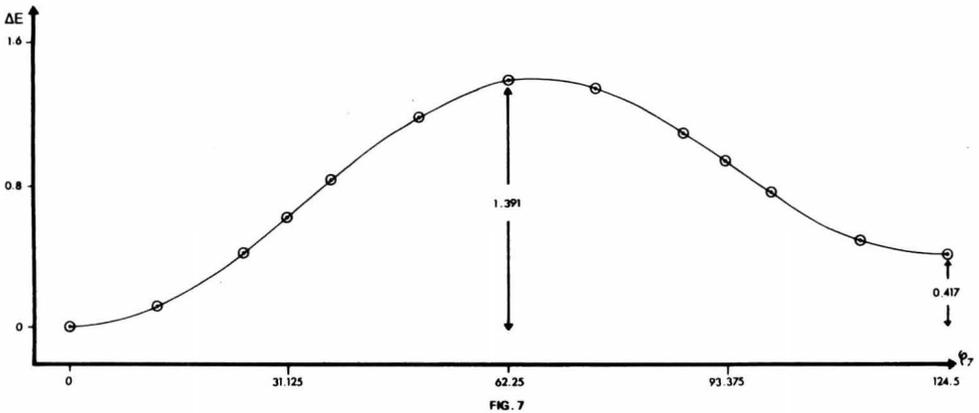
Al comenzar el giro de H₇, el puente de hidrógeno F₄ - H₇, se va debilitando hasta que se rompe y al mismo tiempo se va incrementando la interacción H₈ - H₇. Al continuar la rotación esta interacción disminuye hasta ser mínima.

En la figura 7 se trazó en las abscisas el ángulo de giro del H₇ y en las ordenadas la energía correspondiente a cada confórmero. Como se puede ver en dicha figura, la rotación se inicia desde un mínimo de energía y se va incrementando ésta conforme se va rotando al H₇, hasta que llega a un máximo. Al continuar se nota que la energía comienza a disminuir.

La tabla 3 muestra los valores de las energías que se obtuvieron al pasar de (Gg') a (Gt), los cuales se trazaron ante su correspondiente ángulo de rotación obteniéndose la figura 7.

TABLA 3

φ_7	E (kcal/mol)	ΔE
0.00	- 40, 371.475	0.000
12.45	- 40, 371.365	0.110
24.90	- 40, 371.056	0.419
37.35	- 40, 370.647	0.828
49.80	- 40, 370.280	1.195
62.25	- 40, 370.084	1.391
74.70	- 40, 370.128	1.347
87.15	- 40, 370.381	1.094
99.60	- 40, 370.720	0.755
112.05	- 40, 370.989	0.486
124.50	- 40, 371.058	0.417



Ahora se parte de la conformación Gt para llegar a la conformación Tt. Aquí el giro corresponde al F_4 y es sinistrorsum de C_2 a C_1 . Los incrementos angulares son de 11.78° , los cuales son el resultado de dividir entre 10 el ángulo total de giro del F_4 . La figura 8 es representativa de este paso:

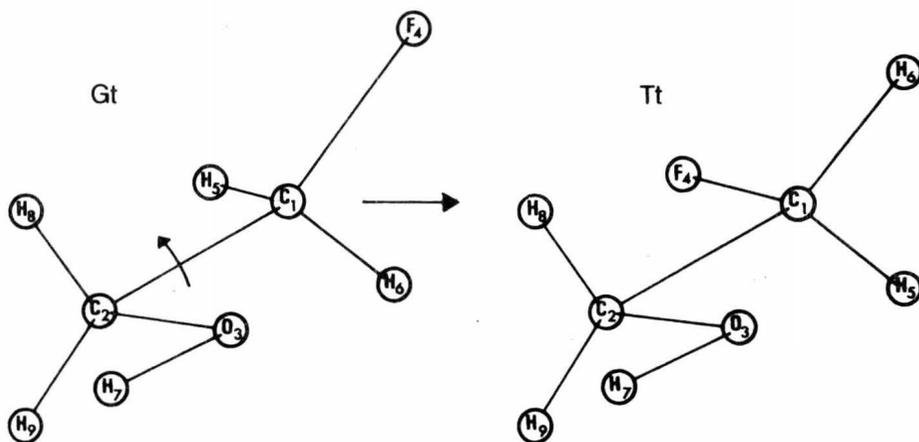


FIG. 8

Se inicia la rotación y se van incrementando las interacciones entre $F_4 - H_8$ y $H_5 - H_9$. Estas llegan a ser máximas cuando se ha rotado al F_4 aproximadamente 62.5° . En la figura 9, en la que se ha trazado el ángulo del giro del F_4 en las abscisas y la energía correspondiente a cada giro en las ordenadas, se ve que la energía crece hasta un máximo y cuando se continúa con la rotación, esta energía comienza a disminuir hasta llegar a un mínimo. Esto se debe a que las interacciones van disminuyendo hasta llegar a ser mínimas.

En la tabla 4 se dan los valores de la energía ante

su correspondiente ángulo de giro.

TABLA 4

φ_4	E (kcal/mol)	ΔE
0.00	- 40, 371.058	0.417
11.78	- 40, 370.953	0.522
23.56	- 40, 370.591	0.884
35.34	- 40, 370.117	1.358
47.12	- 40, 369.706	1.769
58.90	- 40, 369.503	1.972
60.00	- 40, 369.498	1.977
62.50	- 40, 369.494	1.981
65.00	- 40, 369.504	1.971
70.68	- 40, 369.568	1.907
82.46	- 40, 369.858	1.617
94.24	- 40, 370.244	1.231
106.02	- 40, 370.565	0.910
117.80	- 40, 370.688	0.787

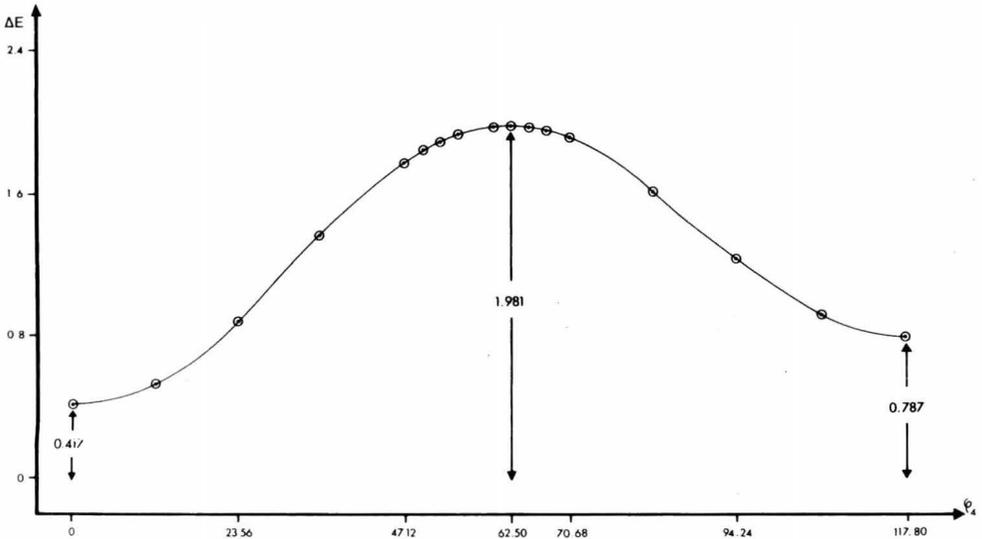


FIG. 9

FORMA INDIRECTA.- Nuevamente se parte del punto A fig. 11 que corresponde a la conformación Gg'. Aquí se gira al eje I en sentido sinistrorsum de C₂ a C₁, con incrementos angulares de 11.78°.

La figura 10 muestra las conformaciones de este paso:

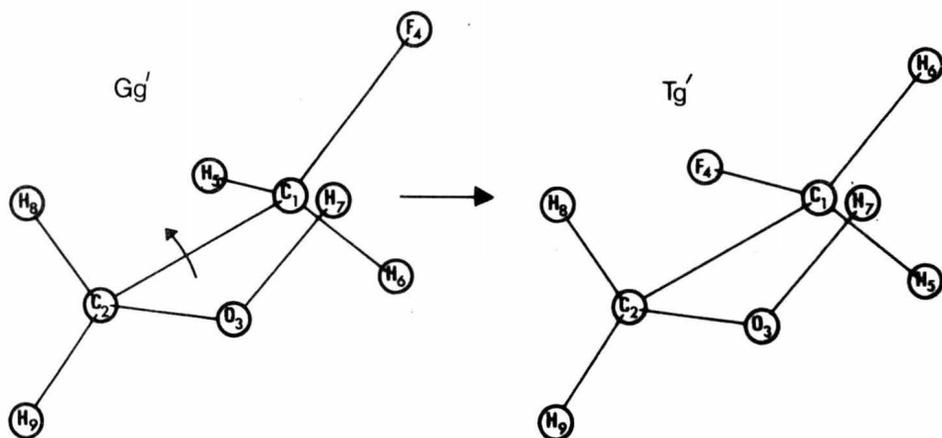


FIG. 10

Al iniciarse la rotación, el puente de hidrógeno comienza a debilitarse hasta que se rompe, al mismo tiempo que se van incrementando las interacciones F₄ - H₈ y H₅ - H₉ hasta llegar a un máximo cuando se ha girado $\varphi_4 = 62.5^\circ$, punto B de la figura 11. En esta figura se trazó como en todas, en las abscisas el ángulo φ_4 y en las ordenadas la energía de cada uno de los conformeros. Para hallar con mayor precisión al punto B, fue necesario calcular dos puntos más en el intervalo comprendido entre 58.9° y

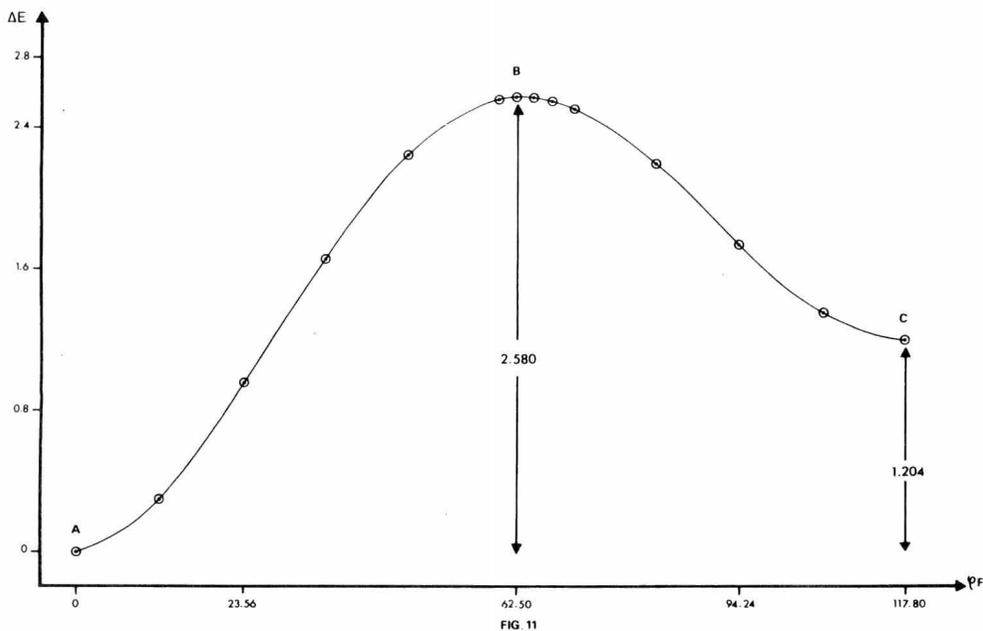
70.68°. Al continuar la rotación se ve en la figura antes mencionada, que la energía va disminuyendo hasta el punto C. Esto se debe a que las interacciones entre los átomos no unidos $F_4 - H_8$ y $H_5 - H_9$ se hacen mínimas (conformación Tg'). En el punto B de energía debe incluirse una repulsión intensa entre $H_7 - H_6$

Los ángulos de giro y las energías correspondientes, que se utilizaron para trazar la figura 11, se muestran en la tabla

5

TABLA 5

φ_4	E (kcal/mol)	ΔE
0.00	- 40,371.475	0.000
11.78	- 40,371.127	0.348
23.56	- 40,370.516	0.959
35.34	- 40,369.816	1.659
47.12	- 40,369.230	2.245
58.90	- 40,368.920	2.555
62.50	- 40,368.895	2.580
65.00	- 40,368.897	2.578
70.68	- 40,368.957	2.518
82.46	- 40,369.281	2.194
94.24	- 40,369.735	1.740
106.02	- 40,370.118	1.357
117.80	- 40,370.271	1.204



Para pasar de la conformación Tg' a la conformación Tt (figura 12), solamente se va a girar al eje II que va de O₃ a C₂ un sentido sinistrorsum, con incrementos angulares de 12.45°.

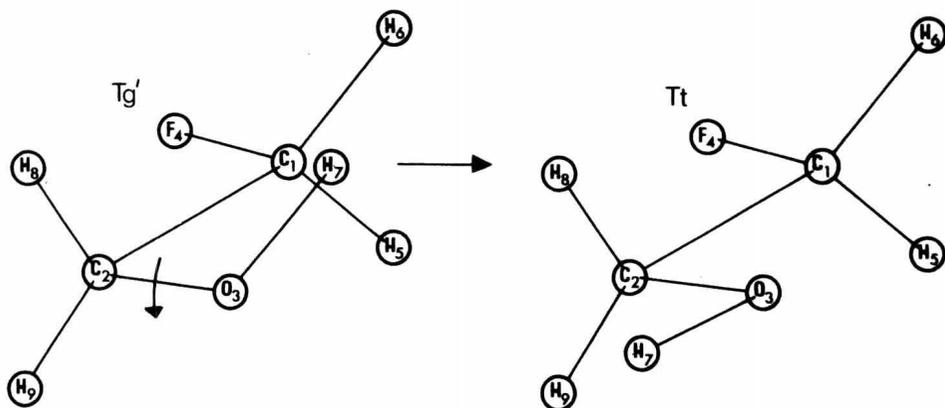


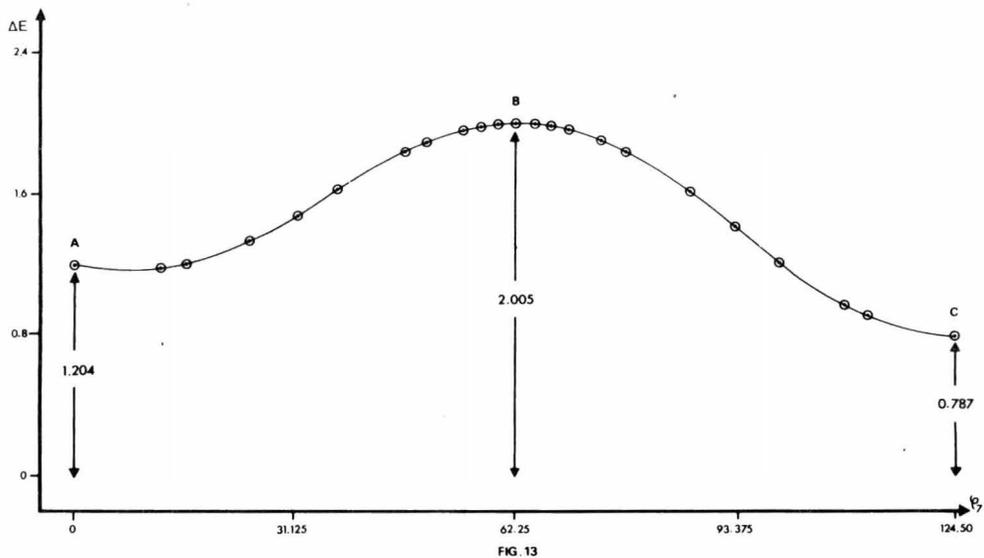
FIG. 12

Aquí se parte del punto A (conformación Tg') y al ir rotando al H₇ se va incrementando la interacción H₇ - H₈, llegando a ser máxima cuando $\varphi_7 = 62.25^\circ$, punto B de la figura 13. En esta figura se traza φ_7 en las abscisas y la energía correspondiente a cada confórmero en las ordenadas. Al continuar la rotación, se ve en dicha figura que la energía decrece hasta el punto C, como resultado de la disminución en la interacción H₇ - H₈. El punto C corresponde a la conformación Tt, ó sea, cuando se ha girado $\varphi_7 = 124.5^\circ$.

La tabla 6 muestra los valores de las energías que se obtuvieron ante su correspondiente ángulo de giro, los cuales se utilizaron para trazar la figura 13.

TABLA 6

φ_7	E (kcal/mol)	ΔE
0.00	- 40, 370.271	1.204
12.45	- 40, 370.298	1.177
24.90	- 40, 370.135	1.340
37.35	- 40, 369.856	1.619
49.80	- 40, 369.591	1.884
62.25	- 40, 369.470	2.005
74.70	- 40, 369.570	1.905
87.15	- 40, 369.869	1.606
99.60	- 40, 370.252	1.223
112.05	- 40, 370.567	0.908
124.50	- 40, 370.688	0.787



FORMA DIRECTA.- Rotación simultánea de los ejes I y II, pero ahora el giro del eje I es sinistrorsum de C_2 a C_1 y el del eje II es dextrorsum de O_3 a C_2 . La figura 14 muestra las conformaciones de este paso.

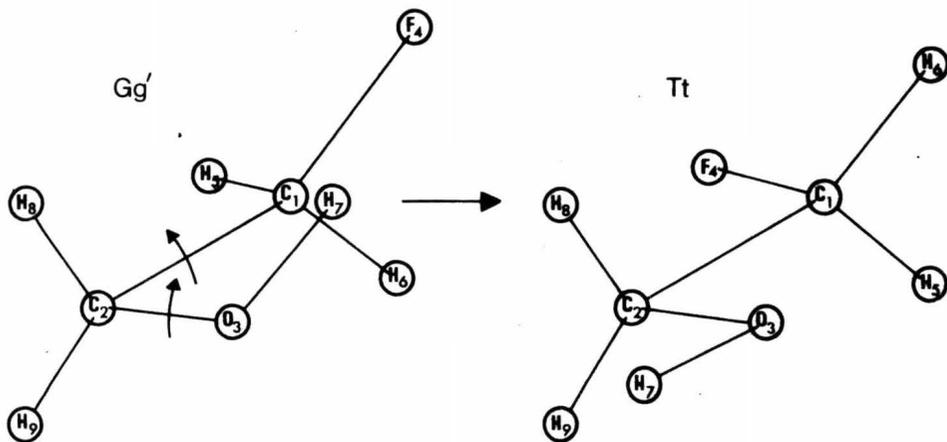


FIG. 14

Para pasar de la conformación Gg' a la conformación Tt se dieron los siguientes incrementos angulares: para $\varphi_4 = 11.78^\circ$ y para $\varphi_7 = 23.55^\circ$, estos se obtuvieron al dividir entre 10 los ángulos totales de rotación de $\varphi_4 = 117.8^\circ$ y de $\varphi_7 = 235.5^\circ$.

Comenzamos con el punto A de la figura 15, siendo éste de mínima energía debido a la presencia del puente de hidrógeno ($F_4 \cdots H_7$) y a que las interacciones entre átomos no unidos son pequeñas por ser grande la distancia entre ellos.

Al iniciarse la rotación comienza a debilitarse el puente de hidrógeno hasta que se rompe, pero al mismo tiempo se van incrementando las interacciones entre los átomos $F_4 - H_8$, $H_5 - H_9$ y $H_6 - H_7$. Esta última alcanza su máximo cuando se ha girado $\varphi_4 = 40^\circ$ y $\varphi_7 = 79.97^\circ$. En la figura 15 se traza en las abscisas el ángulo φ_4 y en las ordenadas la energía de cada uno de los conformeros. Se ve que la energía crece hasta el punto B, este máximo en la curva se obtuvo con mayor precisión al dar incrementos angulares menores en el intervalo de 35.34° a 47.12° para φ_4 y de 70.65° a 94.20° para φ_7 . Al continuar la rotación se ve en dicha figura que la energía disminuye hasta el punto C, siendo los ángulos de giro para este punto de $\varphi_4 = 58.90^\circ$ y $\varphi_7 = 117.75^\circ$. El mínimo de energía en C puede atribuirse a la posible formación de dos puentes de hidrógeno que son el de F_4 con el H_8 y el del H_6 con un par electrónico no compartido del O_3

y aunque existe la interacción $H_5 - H_9$, la suma de las energías debidas a la formación de los dos puentes de hidrógeno es mayor que la de dicha interacción. Dado que no se hizo cálculos con variaciones pequeñas de los ángulos, es posible que el auténtico mínimo no sea precisamente el punto C, más debe estar muy cerca de él. Al seguir la rotación se incrementa nuevamente la energía hasta llegar a un máximo en el punto D cuyos ángulos de giro son: $\varphi_4 = 80^\circ$ y $\varphi_7 = 159.94^\circ$. A este punto D se llegó con mayor precisión, al dar incrementos angulares menores en el intervalo de 70.68° a 82.46° para φ_4 y de 141.30° a 164.85° para φ_7 . Este aumento en la energía se puede atribuir a la ruptura de los dos puentes de hidrógeno antes mencionados y al incremento de la interacción $H_7 - H_9$. Continuando con la rotación, sigue al punto D una disminución en la energía debida a que la interacción $H_7 - H_9$ se hace mínima, punto E, ó sea, cuando $\varphi_4 = 117.8$ y $\varphi_7 = 235.5^\circ$, correspondiente a la conformación Tt y a su propia energía.

En la tabla 7 se dan los valores de las energías que se obtuvieron ante sus correspondientes ángulos de giro, los cuales se utilizaron para trazar la figura 15.

TABLA 7

φ_4	φ_7	E (kcal/mol)	ΔE
0.00	0.00	- 40, 371.475	0.000
11.78	23.55	- 40, 370.622	0.853
23.56	47.10	- 40, 369.239	2.236
35.34	70.65	- 40, 368.462	3.013
37.50	74.97	- 40, 368.426	3.049
40.00	79.97	- 40, 368.422	3.053
42.50	84.97	- 40, 368.452	3.023
47.12	94.20	- 40, 368.560	2.915
58.90	117.75	- 40, 368.799	2.676
70.68	141.30	- 40, 368.662	2.813
77.50	154.94	- 40, 368.553	2.922
80.00	159.94	- 40, 368.549	2.926
82.46	164.85	- 40, 368.574	2.901
94.24	188.40	- 40, 369.163	2.312
106.02	211.95	- 40, 370.180	1.295
117.80	235.50	- 40, 370.688	0.787

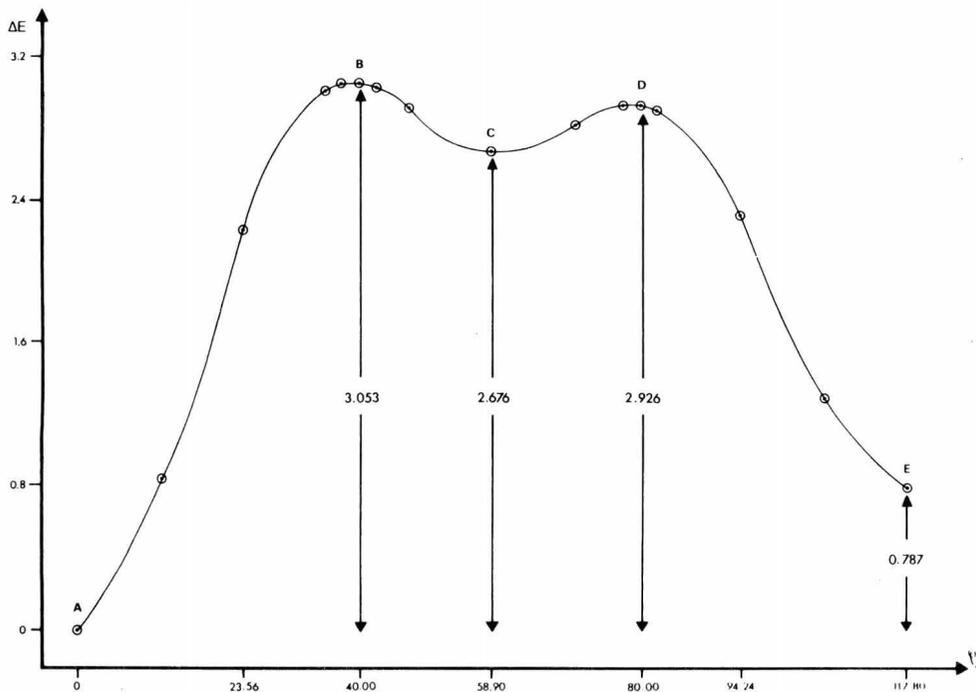


FIG 15

FORMA INDIRECTA.- Para pasar de la conformación Gg' a la conformación Gt , se va a rotar solamente al H_7 en sentido dextrorsum de O_3 a C_2 , dándose incrementos angulares de 23.55° , los cuales son el resultado de dividir entre 10 el ángulo total de giro del H_7 que es de 235.5° . La figura 16 muestra este paso.

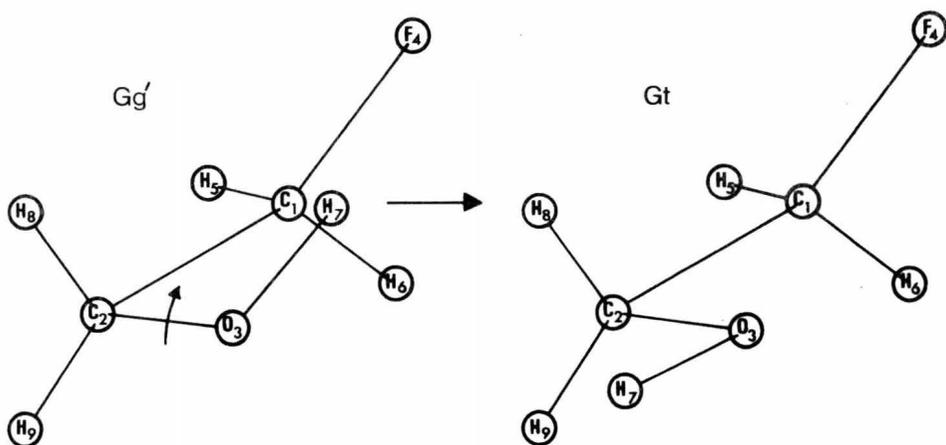


FIG. 16

Se parte del punto A (figura 17) perteneciente a la conformación Gg' y se empieza a girar al H_7 .

Se trazó en las abscisas φ_7 y en las ordenadas la energía correspondiente a cada rotación. Al iniciar la rotación la energía aumenta debido a:

- 1.- Debilitamiento del puente de hidrógeno.
- 2.- Por enfrentamiento del tipo etano.

a) De cada par de electrones no compartidos del O_3 con los H_8 y H_9 .

b) Se inicia interacción de H_7 con H_8 .

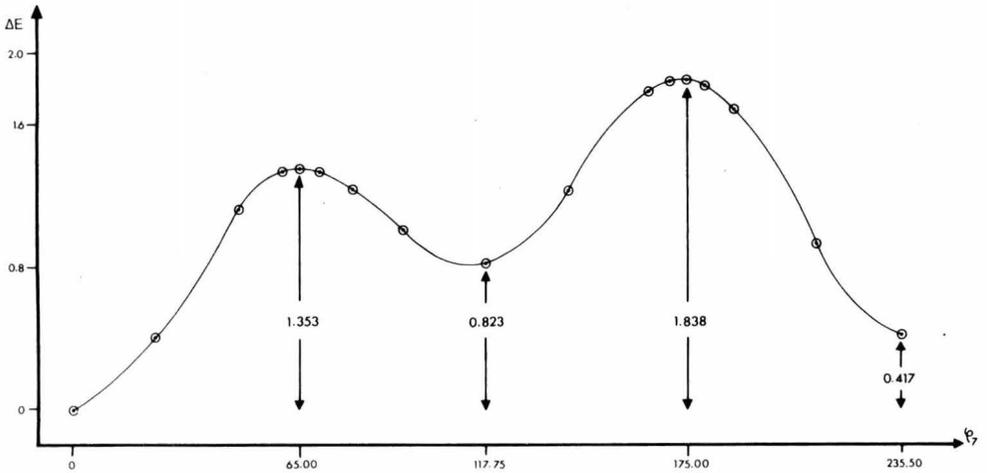
3.- Continúa la rotación y decrece las interacciones de electrones e hidrógenos, lo que produce una baja en la energía, llegando ésta a un valor de 0.823 Kcal/mol, este valor representa al puente de hidrógeno y a las débiles interacciones entre el F_4 con el par de electrones no compartido del O_3 , y del H_8 con H_7 .

4.- Al continuar la rotación se nota en la figura 17 que la energía aumenta hasta llegar a un máximo y esto se atribuye al enfrentamiento de los pares de electrones no compartidos de O_3 con las uniones $C_2 - H_8$ y $C_1 - C_2$ y a la interacción entre $H_7 - H_8$. Al continuar la rotación la energía disminuye.

En la tabla 8 se muestra los ángulos de giro con sus respectivos valores de energía, los cuales sirvieron para trazar la figura 17.

TABLA 8

φ_7	E (kcal/mol)	ΔE
0.00	- 40, 371.475	0.000
23.55	- 40, 371.067	0.408
47.10	- 40, 370.347	1.128
60.00	- 40, 370.141	1.334
65.00	- 40, 370.122	1.353
70.65	- 40, 370.138	1.337
80.00	- 40, 370.237	1.238
94.20	- 40, 370.470	1.005
117.75	- 40, 370.652	0.823
141.30	- 40, 370.251	1.224
164.85	- 40, 369.700	1.775
170.00	- 40, 369.648	1.827
175.00	- 40, 369.637	1.838
180.00	- 40, 369.666	1.809
188.40	- 40, 369.805	1.670
211.95	- 40, 370.556	0.919
235.50	- 40, 371.058	0.417



El paso de la conformación Gt a la conformación Tt, ya fue discutido anteriormente.

FORMA INDIRECTA.- El paso de la conformación Gg' a la conformación Tg', también ya fue discutido.

Para pasar de la conformación Tg' a la conformación Tt (figura 18), se hace girar al eje II en sentido dextrorsum de O₃ a C₂ y se dan incrementos angulares de 23.55°.

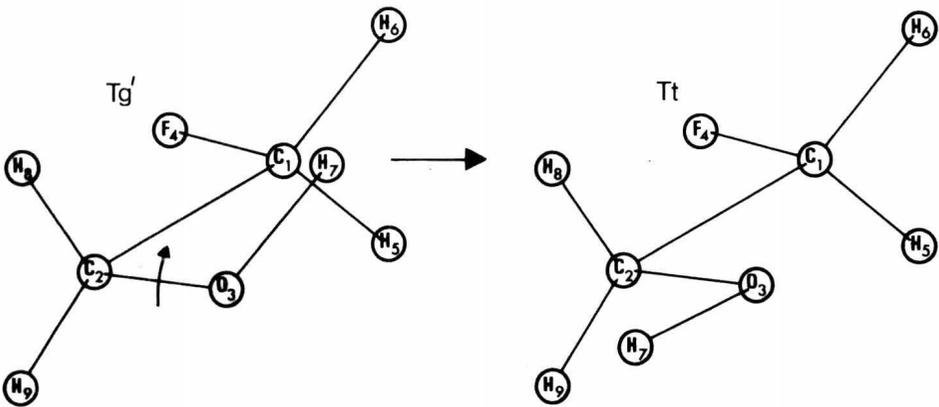


FIG.18

Se parte del punto A (figura 19) correspondiente a la conformación Tg' y cuando se ha girado 55° al H₇, se nota un aumento en la energía debido a las interacciones del H₇ con los H₅ y H₆, llegándose al punto B de la figura 19, la cual resulta de trazar φ_7 en las abscisas y las energías correspondientes a cada uno de los conformeros en las ordenadas. Siguiendo con la rotación, se ve que

la energía disminuye al llegar al punto C, éste punto es de hecho simétrico al punto A, aunque hay una diferencia de energía con respecto a éste punto de 0.039 kcal/mol, la cual se podría interpretar si se quiere ser muy preciso, a la posible formación de un puente de hidrógeno entre un par de electrones no compartido del O_3 y el H_6 , y a la interacción entre H_7-H_5 . La energía debida al puente de hidrógeno es mayor que la de la interacción, por lo que es más baja la energía en el punto C. Al continuar la rotación se ve en la figura antes mencionada un incremento en la energía hasta llegar al punto D. Esto se debe a que se hace muy grande la interacción entre el H_7-H_9 , cuando se ha girado 175° al H_7 . Al punto D sigue una disminución en la energía hasta el punto E correspondiente a la conformación Tt, esta disminución se debe a que la interacción H_7-H_9 y todas las interacciones posibles se hacen mínimas.

Los valores de la tabla 9 de φ_7 con sus correspondientes energías obtenidas en este paso, sirvieron para trazar la figura 19.

TABLA 9

φ_7	E (kcal/mol)	ΔE
0.00	- 40, 370.271	1.204
23.55	- 40, 369.776	1.699
47.10	- 40, 369.264	2.211
55.00	- 40, 369.216	2.259
60.00	- 40, 369.230	2.245
70, 65	- 40, 369.366	2.109
94.20	- 40, 369.955	1.520
117.75	- 40, 370.310	1.165
141.30	- 40, 370.021	1.454
164.85	- 40, 369.530	1.945
170.00	- 40, 369.481	1.994
175.00	- 40, 369.470	2.005
180.00	- 40, 369.496	1.979
188.40	- 40, 369.621	1.854
211.95	- 40, 370.292	1.183
235.50	- 40, 370.688	0.787

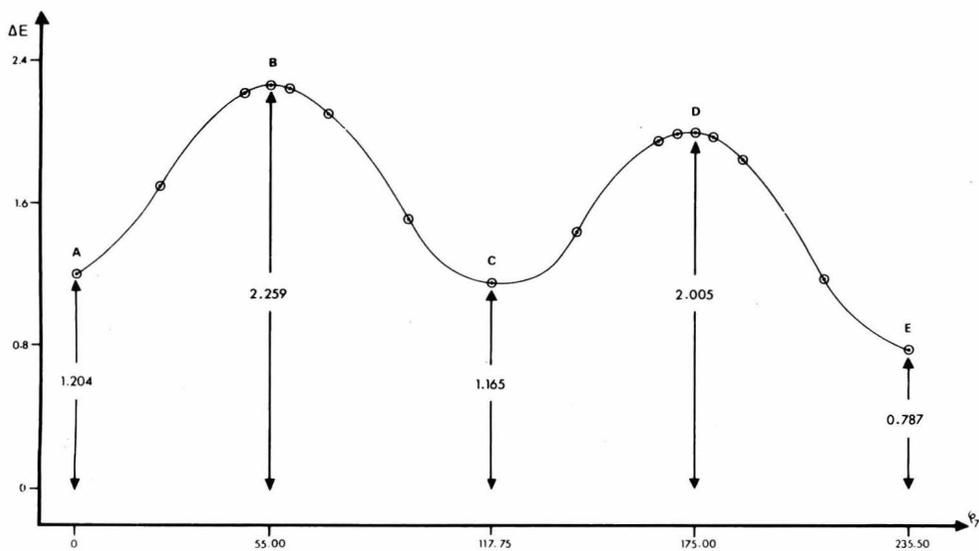


FIG. 19

CONCLUSIONES

Al efectuarse las rotaciones antes mencionadas se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1.- No se advierte discontinuidad en las curvas.
- 2.- Las interacciones entre los hidrógenos son semejantes a algunas presentes en el etano, tanto en sus características como en su valor.
- 3.- La energía estimada por cálculo para el paso de la forma "Gauche" a la "Trans" es muy concordante con la energía de isomerización reportada por Krueger y Mettee.⁽²⁷⁾
- 4.- El valor de puente de hidrógeno estimado en este trabajo es de 0.79 kcal/mol.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- W.M. Latimer y W. H. Rodebush, J. Amer. Chem. Soc., 42, 1419 (1920).
- 2.- W. Nernst. Z. Physik. Chem. 8, 110-39 (1891).
- 3.- A. Werner. Ber. 36, 147 (1903).
- 4.- T. S. Moore y T. F. Winmill, J. Chem. Soc., 101, 1635 (1912).
- 5.- C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc., 38, 433 (1942).
- 6.- L. Burnelle y C.A. Coulson, Trans. Faraday Soc., 53, 403 (1957).
- 7.- K. S. Pitzer, J. Chem. Phys., 23, 1735 (1955).
- 8.- K. S. Pitzer y E. Catalano, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4844 (1956).
- 9.- A. Streitwieser Ed. "Progress in Physical Organic Chemistry" 6, 1 (1968).
- 10.- R. A. Pethrick y E. Wyn-Jones. "Quarterly Reviews", 23, 322 (1969).

- 11.- E. N. Lassetre y L. B. Dean, J. Chem. Phys., 16, 151 (1948).
N.W. Luft, J. Chem. Phys., 22, 1814 (1954).
- 12.- W. L. Clinton, J. Chem. Phys., 33, 632 (1960).
- 13.- L. Pedersen y K. Morokuma, J. Chem. Phys., 46, 3941 (1967).
- 14.- R. M. Pitzer y W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 39, 1995 (1963).
- 15.- W. H. Fink y L.C. Allen, J. Chem. Phys., 46, 2261 (1967).
- 16.- O. J. Sovers y M. Karplus, J. Chem. Phys., 44, 1823 (1966).
- 17.- R. M. Pitzer, J. Chem. Phys., 41, 2216 (1964).
- 18.- J. A. Sigrist. Tesis Profesional, Fac. Quím., UNAM (1973).
- 19.- S. Diner, J. P. Malrieu y P. Claverie, Theoret. Chim. Acta, 13: 1 (1969).
- 20.- J. P. Malrieu, P. Claverie y S. Diner, Ibid., 13:18 (1969).
- 21.- S. Diner, J. P. Malrieu, J. P. Jordan y M. Gilbert, Ibid., 15:100 (1969).

- 22.- F. Jordan, M. Gilbert, J. P. Malrieu y V. Pincelli, Ibid.,
15: 211 (1969).
- 23.- O. Sinanoglu, Ind. Adv. Chem. Physics, VI, 315 N.Y.
- 24.- R. K. Nesbet, Ibid., IX, 321 N.Y.
- 25.- Comunicación personal de J.P. Malrieu al Dr. Raúl Cetina del Instituto de Química, U.N.A.M.
- 26.- Keith S. Buckton y Taymond G. Azrak, J. Chem. Phys.,
52, 5652 (1970).
- 27.- P. J. Krueger y H. D. Mettee, Can. J. Chem. 42, 326 (1964).