

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**Mecanismo Electrofílico de Bartlett y 1,3 Dipolar de
Kwart en la Epoxidación de Olefinas con
Acido Perbenzoico**

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
Q U I M I C O
P R E S E N T A
J A V I E R S A N D O V A L G A R C I A

330
- 1 9 7 5 -



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.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA
PROC. M-319

M-319



QUIM. Q.

A MIS PADRES:

ROGELIO SANDOVAL VIZCAINO

MA. LUISA G. DE SANDOVAL

CON CARINO PARA TI GEORGINA .

"EL TRIUNFO NO SE OBTIENE CON SOLO DESEARLO
O POSEYENDO UNA FERREA VOLUNTAD.
SE REQUIERE DE LA AYUDA MATERIAL E IMPULSO
MORAL DE MUCHA GENTE".

I N D I C E

1.- INTRODUCCION.

2.- ANTECEDENTES.

A) MECANISMOS DE EPOXIDACION DE OLEFINAS.

B) CINETICA Y EFECTOS DE DISOLVENTE EN LA REACCION DE
EPOXIDACION DE OLEFINAS CON ACIDO PERBENZOICO.

3.- METODOS DE CALCULO.

4.- RESULTADOS DISCUSION.

5.- CONCLUSIONES.

6.- BIBLIOGRAFIA.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

PRESIDENTE

PROF. RAUL CETINA R.

VOCAL

PROF. FRANCISCO SANCHEZ V.

SECRETARIO

PROF. MANUEL FDO. RUBIO A.

1er. SUPLENTE

PROF. ALFREDO ORTEGA H.

2o. SUPLENTE

PROF. MAURO CRUZ.

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

Sustentante: JAVIER SANDOVAL GARCIA

Asesores del tema: DR. RAUL CETINA R.

QUIM. MANUEL FDO. RUBIO A.

INTRODUCCION

Dentro de la investigación actual en Química Orgánica, el estudio y postulación de los mecanismos de las reacciones efectuadas en el laboratorio, se apoya en los resultados obtenidos al utilizar técnicas tales como: el análisis de los datos espectroscópicos, el estudio de los datos cinéticos (velocidades de reacción, parámetros termodinámicos), la estereoquímica, marca de las sustancias reaccionantes con átomos radiactivos o bien con isótopos.

Hoy en día se ha despertado bastante interés en el aprovechamiento de la teoría del orbital molecular, en la descripción de la estructura y propiedades de las moléculas, tales como: densidades electrónicas, índices de unión, momentos dipolares, energía total del sistema, etc. Todos estos datos son útiles para el estudio del mecanismo por el cual se efectúa una reacción.

Esta teoría, junto con la teoría de unión de valencias - constituyen los principales métodos de aproximación de la teoría cuántica basada en la ecuación de Schrödinger.

El propósito de este estudio es el de elucidar el mecanismo de la reacción de epoxidación de olefinas con ácido perbenzoico y de esta manera postular la estructura de un complejo activado que explique el mecanismo de ésta.

La importancia industrial de la reacción es bastante gran

de ya que se le utiliza en la epoxidación de dobles ligaduras para la obtención de insecticidas y de algunas series de productos esteroidales.

Además se realiza la epoxidación de polímeros insaturados para introducir la función epóxido, la cuál es altamente reactiva, permitiendo así que otras reacciones químicas dentro de la molécula puedan - efectuarse.

ANTECEDENTES

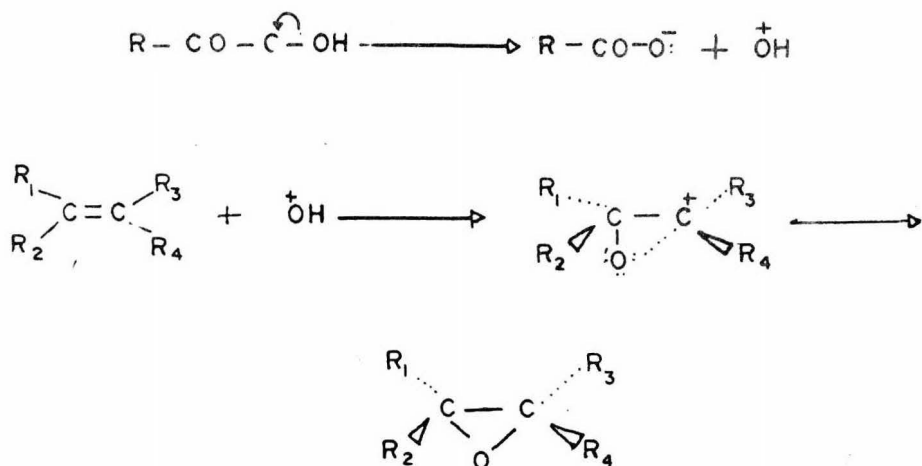
A) MECANISMOS DE EPOXIDACION DE OLEFINAS

La epoxidación de olefinas con perácidos puede ser caracterizada como sigue:

- 1.- La reacción es generalmente de primer orden con respecto a la concentración de la olefina y de primer orden con respecto a la concentración del perácido.
- 2.- El producto primario es el epóxido aislado en cantidades cuantitativas.
- 3.- La reacción se efectúa a temperatura ambiente en unas cuantas horas.
- 4.- Puede utilizarse una amplia variedad de disolventes orgánicos polares o no polares.

Muchos autores han tratado de elucidar el mecanismo de la reacción de epoxidación de olefinas con perácido, entre ellos Boeseken y Blumberger (1), Robertson y Waters (2) y Weisenborn y Taub (3). Estos últimos suponen una disociación heterolítica del perácido y un ataque del oxígeno positivo al doble enlace:

FIG. 1



Sin embargo ésta proporción fué desechada por diversos factores tales como:

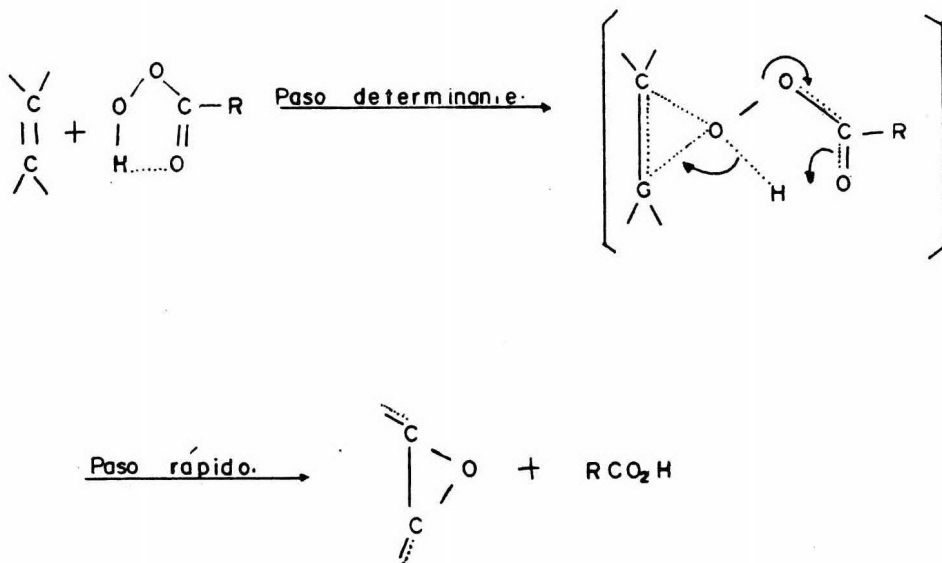
- 1.- Las reacciones con oxígeno positivo y además iónicas deben ser mucho más rápidas de lo que experimentalmente son.
- 2.- Los parámetros de activación, sobre todo el de entropía, deben ser mucho más bajos que los encontrados.
- 3.- Nunca se han encontrado productos con estereoquímica distinta (inversión de algún centro), aunque esto puede explicarse diciendo que el ataque nucleofílico del oxígeno hacia el catión es más rápido que el giro del ión carbonio alrededor del enlace C - C.

Más recientemente y con mayor rigor académico Bartlett (4) propuso un arreglo intramolecular en el perácido y un mecanismo de adición 1,1 a la olefina.

Este mecanismo se apoya en el hecho de que la epoxidación es rápida en solventes no polares y no se observa efecto de catálisis por ácidos. Debido a esto se puede establecer que no es posible que estén involucradas especies iónicas en transición.

Además la entropía de activación altamente negativa requiere un estado de transición sumamente ordenado, con lo que Bartlett postula la siguiente secuencia de reacción.

FIG. 2



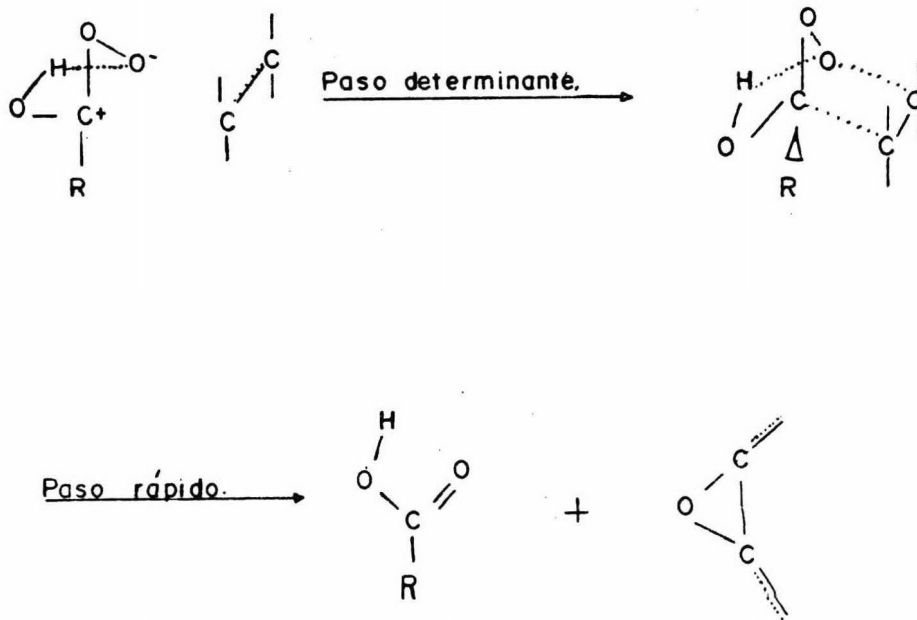
El mecanismo electrofílico de Bartlett es difícil de impugnar pues está de acuerdo con la estereoquímica y a la velocidad de reacción.

No obstante algunos autores opinan que la entropía en el estado activado para este complejo debería ser algo menor.

Así fué como Hoffman y Kwart (5) propusieron una nueva geometría en la formación del complejo, considerando incluso el efecto del disolvente.

El mecanismo propuesto fue:

FIG. 3



Azman, Borstnik y Plesnicar (6) efectuaron cálculos de la estructura electrónica de los perácidos, tanto en la forma convencional-estableciendo puente de hidrógeno, como en la forma hidroxycarbonílica -dipolar, usando el método Pariser-Parr- Pople SCF-MO.

La diferencia en energías de estas dos conformaciones resultó pequeña (0.03eV).

Lo que llevó a la conclusión de que ambos mecanismos de -epoxidación son teóricamente posibles.

También se concluyó que el mecanismo de Bartlett es más -razonable en medio no polar y el mecanismo 1,3 de Kwart en medio polar.

Se requiere por tanto un trabajo adicional para poder establecer una conclusión definitiva.

B) CINETICA Y EFECTOS DE DISOLVENTE EN LA REACCIÓN DE EPOXIDACION DE OLEFINAS CON ACIDO PERBENZOICO

La velocidad de epoxidación de dobles ligaduras se ve alterada por varios factores que son:

- 1.- Tipos de sustituyentes situados en la vecindad de dobles ligaduras.
- 2.- Distintos perácidos empleados.

3.- Disolvente utilizado para la reacción.

Por lo que respecta al tipo de sustituyentes que pueda tener la olefina, se sabe que grupos donadores de electrones (grupos alquilo) situados en la vecindad de una doble ligadura, aumentan la velocidad de epoxidación de ésta. Mientras que grupos atrayentes de electrones (aldehído, hidroxilo, carbonilo, etc.) la hacen más lenta.

Así de esta manera, si la velocidad relativa de epoxidación del etileno con peracético en ácido acético la tomamos como 1, la velocidad de un etileno trisustituido con metilos es de 6000, mientras que en un éster vinílico es de 0.2.

El tamaño del sustituyente alquilo no representa diferencia alguna. Es decir, un sustituyente alquilo pequeño tiene el mismo efecto que uno grande.

El ciclohexeno por tanto se comporta como una doble ligadura disustituida por 2 grupos alquilo. (20)

Por lo que se refiere al efecto de la estructura del perácido en la velocidad de epoxidación, Medvedev y Blokh (7) estudiaron la epoxidación del ciclohexeno a 25° C con perácidos derivados del ácido perbenzoico.

De esta manera confirmaron que la epoxidación es de 20. -

orden y que la energía de activación es de 14 Kcal/mol.

Se descubrió mediante ésta investigación que el ácido p- y m-nitro perbenzoico eran reactivos epoxidantes mas rápidos que el ácido perbenzoico, y que por otro lado el ácido p-metóxi perbenzoico reaccionaba mas lentamente.

Concluyeron por tanto que los grupos atrayentes de electrones en un anillo aromático con grupo perácido, aumentan el carácter electrofílico del oxidante, mientras que sucede lo contrario con los grupos donadores de electrones.

Un dato bastante significativo que resultó de este estudio es la observación de que la entropía se mantiene sensiblemente constante.

En lo que se refiere al efecto del disolvente en la velocidad de epoxidación, se observó que los constantes específicos de velocidad de reacción son alteradas por el cambio de disolvente, por tanto, la selección del disolvente ofrece un medio de controlar la velocidad de reacción.

Renslen y Uglstad (8) compararon la velocidad de epoxidación del ciclohexeno a 20° C con ácido perbenzoico. La tabla 1 muestra los resultados.

TABLA 1

VELOCIDADES DE EPOXIDACION DE CICLOHEXENO CON ACIDO
PERBENZOICO EN VARIOS DISOLVENTES

DISOLVENTE	$k \times 10^4$	VELOCIDAD RELATIVA DE REACCION	ΔH^\ddagger Kcal/mol	$-\Delta S^\ddagger$ (u.e.)
CLOROFORMO	472	122	9.6	31.9
CLORURO DE METILENO	225	58	9.8	32.7
CLOROBENCENO	188	48	11.2	28.0
BENCENO	156	40	11.0	29.3
TETRACLORURO DE CARBONO	77.2	2.0	9.9	34.7
CICLOHEXANO	33.0	8.5	11.1	32.1
N-HEXANO	24.0	6.2	11.9	29.5
ACETATO DE ETILO	12.3	2.3	13.3	26.3
DIOXANO	9.75	2.5	13.3	26.9
TETRAHIDROFURANO	4.33	1.1	14.4	24.6
ETER ETILICO	3.88	1.0	14.4	24.9

De esta tabla se puede concluir que las velocidades más rápidas se presentan en disolventes halogenados (cloroformo, cloruro de metileno, clorobenceno). Y los mas bajos en disolventes de mayor basicidad (éteres, acetato de etileno), debido probablemente a que estos últimos solvatan al peróxido compitiendo con el reactivo olefinico.

El efecto de solvatación se ha tratado de explicar por las diferencias en ΔH . Así pues el incremento en las variaciones de ΔH cuando se cambia de tetracloruro de carbono a éter etílico se debe probablemente a que el puente de hidrógeno entre el éter y el hidrógeno del oxhidrilo del grupo perácido debe ser roto para que el estado de transición entre la olefina y el ácido perbenzoico se presente.

Los efectos de la entropía son esencialmente inversos como se aprecia en la tabla.

Silbert y Konen (9) han propuesto:

- a) Establecer el límite al cual la velocidad de epoxidación pueda incrementarse por modificaciones en la estructura del perácido.
- b) Encontrar disolventes que aumenten mas la velocidad de epoxidación que los conocidos.

Estos autores concluyen que la combinación de los factores antes mencionados haría posible extender el alcance de la reacción de epoxidación a compuestos no susceptibles de reaccionar en las condiciones ya conocidas.

MÉTODOS DE CÁLCULO

Los métodos de cálculo utilizados fueron el PCILO (pertur
bative Configuration Interaction using Localized Orbitals) y el CNDO/2 -
(Complete Neglect of Differential Overlap) modificado.

Se debe hacer notar el fuerte carácter químico de PCILO, -
ya que se introducen consideraciones químicas al inicio de cualquier cál
culo. Por lo que puede usarse apropiadamente para el estudio teórico de-
una molécula (10,11).

El PCILO calcula entre otras cosas:

- a) La energía en el estado basal.
- b) La matriz de densidad de una partícula.
- c) El momento dipolar de la molécula.
- d) Las poblaciones electrónicas en cada átomo.

PCILO es un programa que incluido entre los métodos se -
mi - empíricos introduce todos los electrones de valencia. Surgió del -
tratamiento por perturbación con interacción de configuraciones usando-
orbitales localizados.

El método se basa en 4 pasos fundamentales:

- a) Construcción de orbitales de unión y antiunión ortogonalizados.
- b) Se usan los orbitales de unión para construir un determinante de Slater, el cuál es la función de onda de orden cero para la molécula.
- c) Los orbitales de antiunión permiten la construcción de determinantes de Slater correspondientes a configuraciones excitadas.
- d) Con base en todos estos determinantes el Hamiltoniano es representado por una matriz de interacción de configuraciones.

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

La energía de orden cero representa la suma de las energías de los diferentes orbitales de unión.

La energía de segundo orden tiene contribuciones de 4 tipos fundamentales de configuraciones.

a) De las configuraciones monoexcitadas en un enlace $i \longrightarrow i^*$ cuya energía representa la energía de polarización para cada orbital de unión en el campo de los demás.

b) De las configuraciones monoexcitadas con transferencia electrónica. Aquí la energía se interpreta como energía de deslocalización.

c) De las configuraciones diexcitadas.

La energía resultante se interpreta como energía de correlación de intra-unión.

d) De las configuraciones diexcitadas de dos monoexcitaciones de intra - unión.

La energía corresponde a una energía de correlación o dispersión de inter-unión.

Los términos de tercer orden tienen usualmente un efecto-inverso.

CNDO/2 es uno de varios métodos aproximados para orbita - les moleculares en el campo autocohérente que aplica la teoría bieletró - nica (que considera la repulsión electrón-electrón) considerando todos - los electrones de valencia (12,13).

La adopción de la aproximación de completo desprecio de - la diferencial de superposición necesita la reducción del número total - de integrales de Coulomb a unas cuantas que miden un promedio de la re - pulsión entre los electrones de los varios orbitales de valencia.

Las modificaciones que distinguen al CNDO/2 del original - CNDO son:

a) Los elementos de la matriz atómica son escogidos empíricamente usando datos de potencial de ionización atómica y afinidades electrónicas.

b) Se omiten cierto tipo de términos de penetración que llevaban a un exceso de unión entre átomos formalmente no unidos.

De esta forma CNDO/2 usa en lugar de los términos de un - centro, la electronegatividad de Mulliken y los términos de atracción de - dos centros igual a la carga del core, multiplicado por la integral de - repulsión electrónica entre los orbitales s de valencia de los dos cen - tros y evalúa los integrales de repulsión bielectrónica diferente de ce - ro, usando los orbitales de valencia s.

Pople usa estos orbitales s de valencia en las integrales bielectrónicas diferentes de cero, para asegurar la invariación de los - resultados de los cálculos ante la rotación.

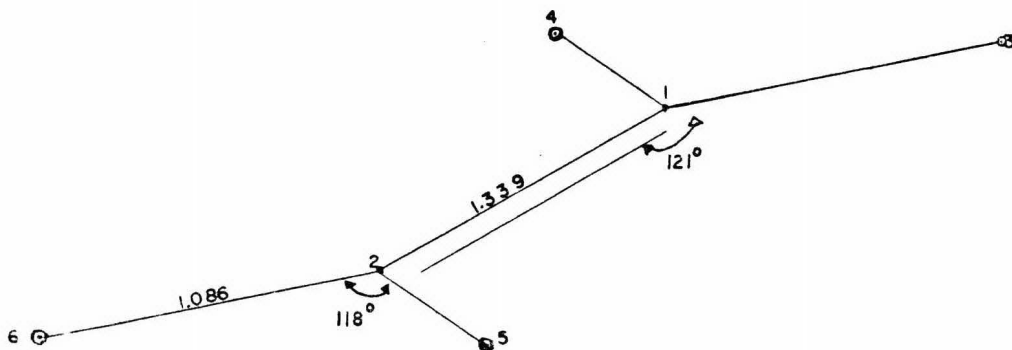
RESULTADOS DISCUSION

El objetivo de este trabajo es el de intentar elucidar - el mecanismo de epoxidación de olefinas con ácido perbenzoico. Por tanto el camino seguido en la investigación fué analizar primero los reactivos etileno y ácido perbenzoico, posteriormente el estudio de las estructuras de complejo activado y el análisis de los productos óxido de etileno y ácido benzoico.

Los métodos de cálculo empleados fueron los programas - PCILO Y CNDO/2 a los que ya se hizo referencia en la parte teórica de este trabajo. Se utilizaron los servicios del Centro de Servicios de - Cómputo de la UNAM. La máquina empleada fué una computadora Burroghs - 6700.

ETILENO.- Los parámetros geométricos de esta molécula se tomaron de la literatura (14,15). Ver la figura 4. Con base en estos da tos se cálcu la energía y densidades electrónicas, utilizando para tal efecto los métodos PCILO y CNDO/2.

FIG. 4



La energía total hasta tercer orden de perturbación para esta molécula fué de - 10754.039 Kcal/mol (FCILO).

Como se puede ver la molécula es completamente simétrica y por tanto su distribución electrónica también lo es. Y así lo demuestran los datos obtenidos de densidad electrónica e índice de unión utilizando FCILO y CNDO/2 (tablas 2 y 3).

TABLA 2

DENSIDADES ELECTRONICAS ETILENO

	ATOMOS					
	1	2	3	4	5	6
FCILO A ORDEN CERO	4.066	4.066	0.966	0.966	0.966	0.966
FCILO A 2o. ORDEN	4.016	4.016	0.991	0.991	0.991	0.991
CND /2	4.02	4.02	0.98	0.98	0.98	0.98

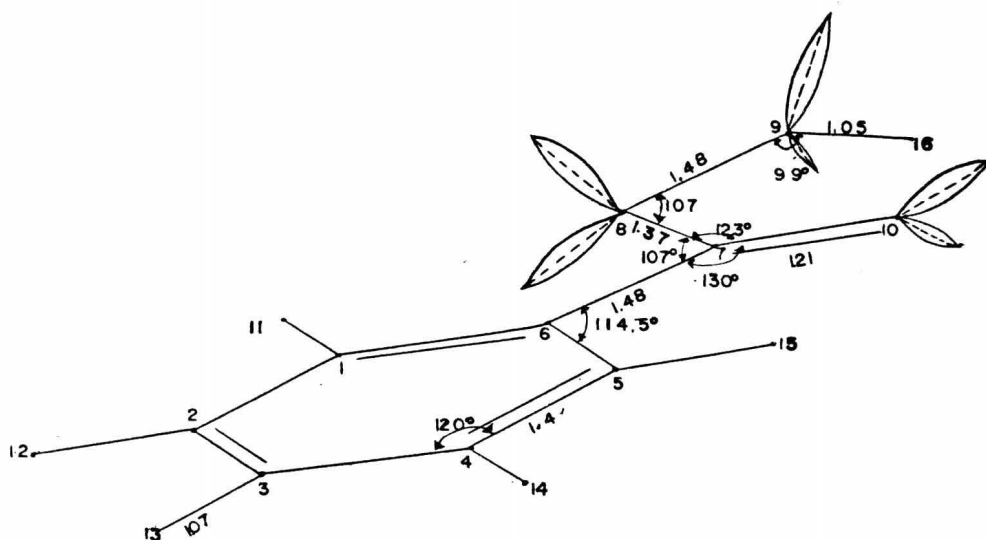
TABLA 3

INDICES DE UNION ETILENO

UNION	1-2	1-3	1-4	2-5	2-6
INDICE DE UNION	2.060	0.965	0.965	0.965	0.965

ACIDO PERBENZOICO.- La geometría con la que se efectuó el cálculo estuvo basada en la reportada para el ácido p-nitro perbenzoico (16). El ángulo y distancia del hidrógeno del grupo perácido no está reportado, por lo que fué necesario optimizar la geometría. Esto se hizo variando los parámetros (ángulo y distancia) de este hidrógeno, hasta hallar la estructura de menor energía (Figura 6 y 7). La figura 5 muestra la conformación de mínima energía obtenida.

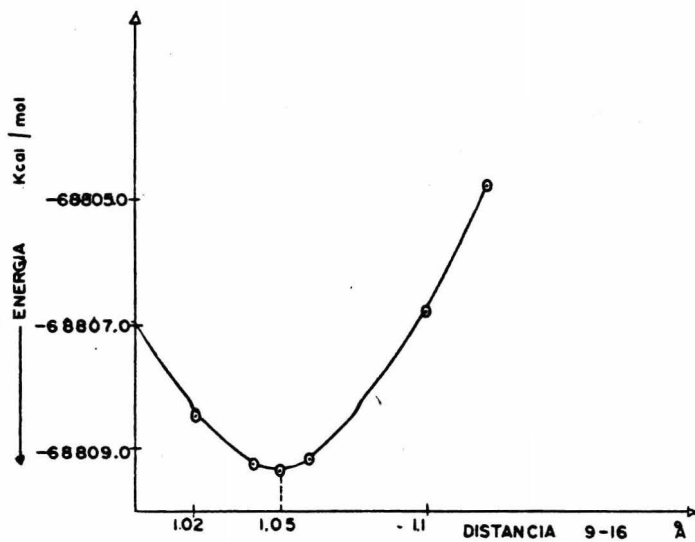
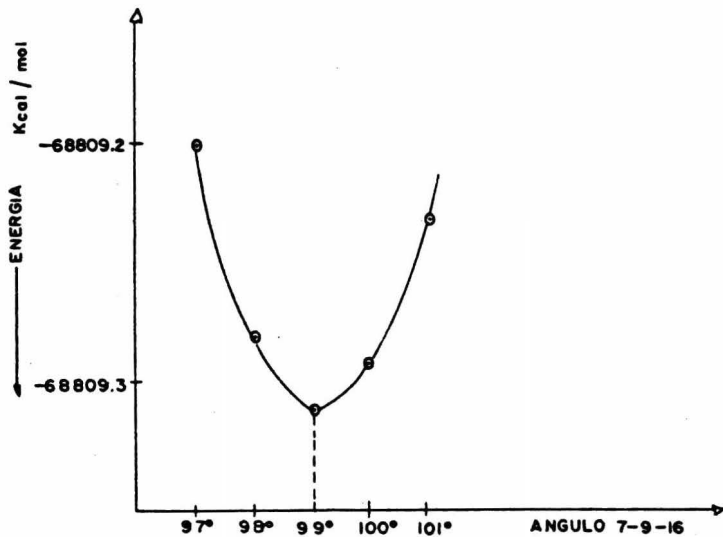
FIG. 5



La energía de 3er. orden obtenida para esta conformación fué de: - 68809.313 Kcal/mol.

FIGURAS 6 y 7

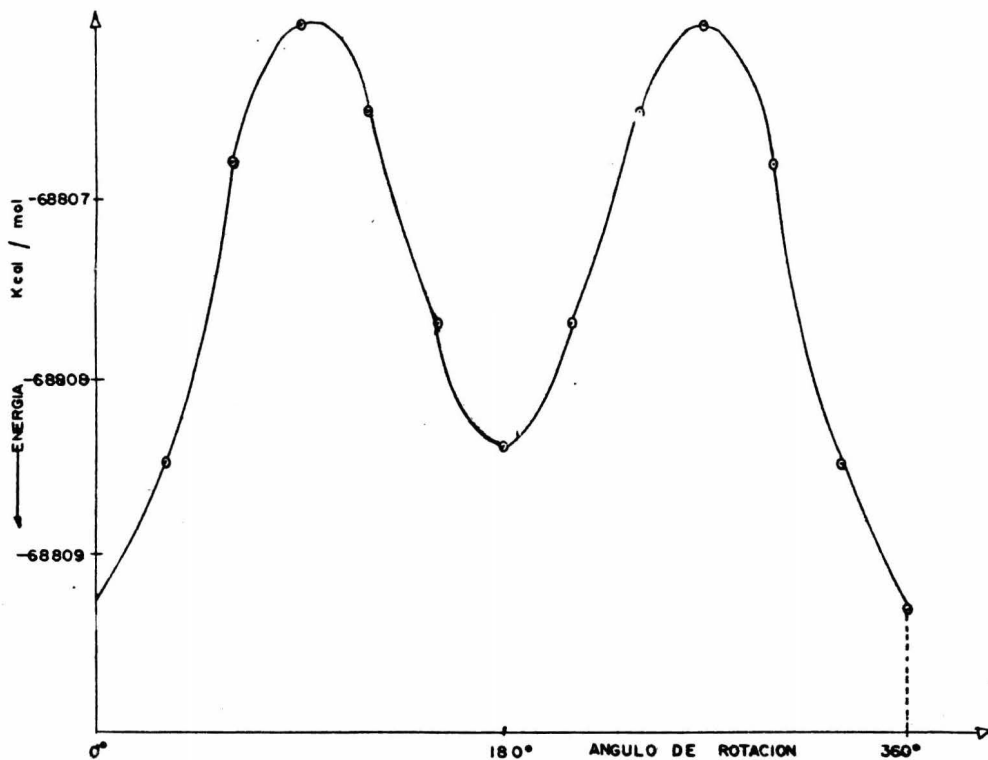
OPTIMIZACION DE LOS PARAMETROS (ANGULO Y DISTANCIA) DEL
HIDROGENO DEL GRUPO PERACIDO.



Se optimizó además la posición del grupo perácido con respecto al anillo aromático, rotando dicho grupo 360° sobre el eje que forman los átomos 6 y 7 (Figura 8).

Se encontró que la conformación de menor energía es cuando todos los átomos del grupo perácido están en el plano. Además se halló la forma de Kekulé que proporciona un valor de mínima energía.

FIGURA 8



El estudio de las densidades electrónicas e índices de unión de la molécula se ve que resulta bastante útil para decidir que tipo de ataque puede sufrir la molécula. (Bartlett ó Kwart). Se usó tanto PCILO como CNDO/2.

Las tablas (4,5) muestran los resultados obtenidos de este análisis.

TABLA 4

DENSIDADES ELECTRONICAS ACIDO PERBENZOICO

ATOMO	PCILO A ORDEN CERO	PCILO A 2o. ORDEN	CNDO/2	ATOMO	PCILO A ORDEN CERO	PCILO A 2o. ORDEN	CNDO/2
1	3.992	3.975	3.972	9	6.213	6.058	6.168
2	4.038	3.993	4.001	10	6.222	6.214	6.299
3	4.024	3.967	3.973	11	0.951	0.989	0.990
4	4.022	3.996	4.000	12	0.960	0.999	0.996
5	4.039	3.984	3.972	13	0.962	1.002	0.998
6	4.026	4.000	4.042	14	0.962	1.001	0.998
7	3.666	3.749	3.612	15	0.957	0.997	0.990
8	6.136	6.185	6.170	16	0.822	0.885	0.819

El método de CNDO/2 refleja mejor la distribución de electrones según la experiencia. Los átomos 8 y 9 presentan una densidad electrónica, de hecho, iguales. El átomo 10 muestra una densidad mucho mayor. Este átomo es el oxígeno del carbonilo y el 9 el oxígeno del oxhidrilo por lo que es fácil pensar en la formación del puente de hidrógeno con el oxígeno 10.

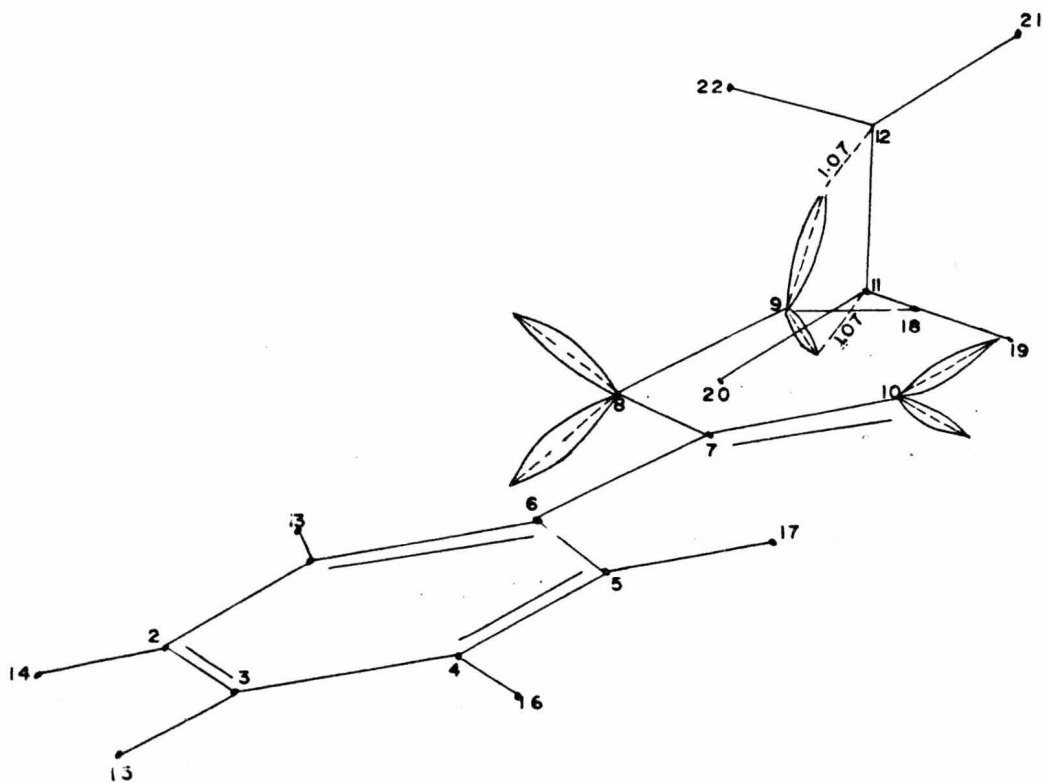
Considerando exclusivamente la región del carbonilo, debe hacerse notar un dipolo entre el carbono 7 y oxígeno 10 lo mismo con el oxígeno 8. La diferencia electrónica que se nota en el carbono 7 y el excedente en el oxígeno 9 resalta también el dipolo 7-3. El método de cálculo no deja sospechar una deficiencia electrónica en el oxígeno 9 como para considerarlo como foco electrofílico que pudiese atacar al doble enlace olefínico.

En la tabla 5, se hace manifiesto un puente de hidrógeno al través del índice de unión. Es perceptible una población ligera entre los átomos 10 y 16. Este puente de hidrógeno se ha comprobado experimentalmente por medio de los espectros de infrarrojo y resonancia (21, 22, 23).

COMPLEJO ACTIVADO.- Para tratar de llegar a la estructura del complejo activado se tomaron dos distintos caminos.

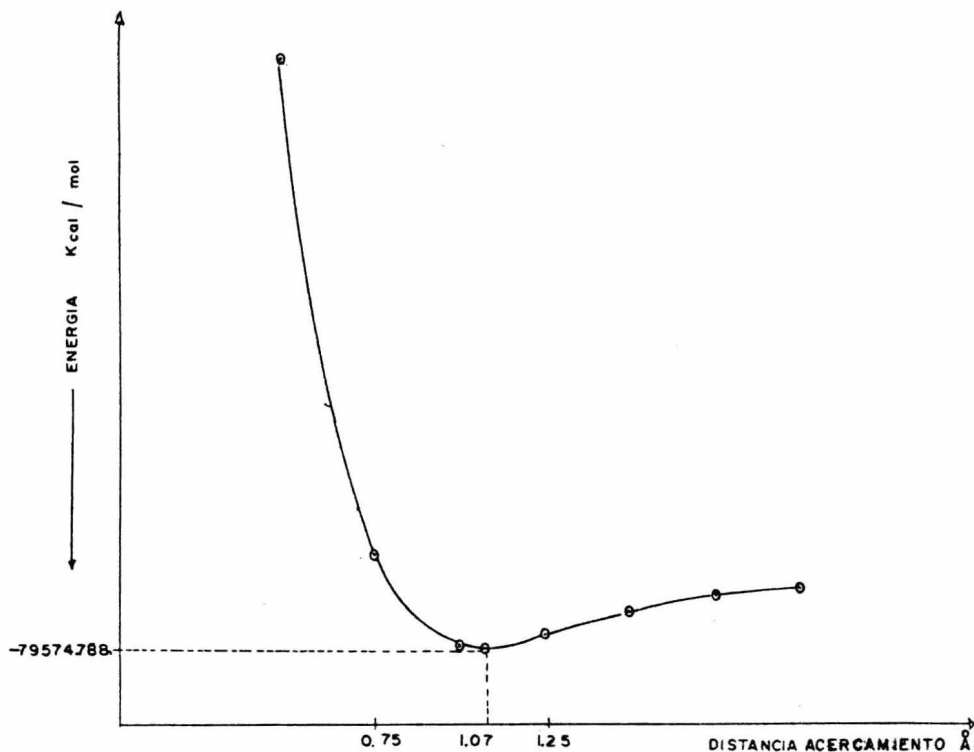
1.- Se supone un ataque electrofílico de Bartlett, durante el cual la olefina se aproxima al par electrónico del oxígeno unido al hidrógeno del grupo perácido. La figura 9 muestra dicho acercamiento. La energía hasta 3er. orden (PCIO) fue de: -79574.788 Kcal/mol.

FIGURA 9



La optimización de la distancia a la que debía colocarse el etileno del ácido perbenzoico para presentar configuración de mínima energía, se hizo acercando y alejando la olefina del par electrónico - hasta hallar la posición óptima. Los resultados obtenidos en dicha optimización están representados en la fig. 10, en la cual se traza la energía hasta 3er. orden (PCILO) ante la distancia de acercamiento perbenzoico-etileno. El valor de la distancia de acercamiento fué de 1.07 Å. Esta distancia fué medida a partir de los pares electrónicos del oxígeno 9 a los átomos de carbono 11 y 12 de la olefina.

FIGURA 10



Las densidades electrónicas (PCILO, CNDO/2 e índices de unión (CNDO/2) de esta conformación de etileno sobre perbenzoico se muestran en las tablas 6 y 7.

TABLA 6

DENSIDADES ELECTRONICAS

MECANISMO DE BARTLETT

ATOMO	PCILO A ORDEN CERO	PCILO A 2o. ORDEN	CNDO/2	ATOMO	PCILO A ORDEN CERO	PCILO A 2o. ORDEN	CNDO/2
1	3.992	3.975	3.966	12	4.054	4.008	4.012
2	4.038	3.993	4.004	13	0.951	0.989	0.992
3	4.024	3.967	3.98	14	0.961	0.999	0.998
4	4.022	3.996	4.006	15	0.962	1.002	0.990
5	4.039	3.984	3.976	16	0.962	1.001	0.990
6	4.025	4.000	4.031	17	0.957	0.997	0.993
7	3.666	3.749	3.606	18	0.823	0.883	0.812
8	6.139	6.200	6.213	19	0.976	1.003	0.990
9	6.208	6.037	6.126	20	0.970	0.996	0.980
10	6.222	6.214	6.333	21	0.975	1.003	0.990
11	4.053	3.998	4.007	22	0.970	0.996	0.982

TABLA 7

INDICES DE UNION CNDO/2
MECANISMO DE BARTLETT

UNION	INDICE DE UNION	UNION	INDICE DE UNION
1-2	1.459	11-12	1.941
2-3	1.439	9-11	0.083
3-4	1.442	9-12	0.083
4-5	1.456	1-13	0.960
5-6	1.390	2-14	0.959
1-6	1.396	3-15	0.959
6-7	1.030	4-16	0.959
7-8	1.046	5-17	0.961
8-9	0.904	11-19	0.964
9-18	0.909	11-20	0.964
8-10	0.110	12-21	0.965
9-10	0.026	12-22	0.965
7-10	1.790	10-18	0.028

Comparando el índice de unión en el puente de hidrógeno 10-16 de la fig. 5 con el de 10-18 de la fig. 9 se encuentra que son - virtualmente iguales. Tal parece que en esta etapa no se insinúa aun - si lo hubiese alguna vez, la transferencia del protón del oxhidrilo al oxígeno del carbonilo.

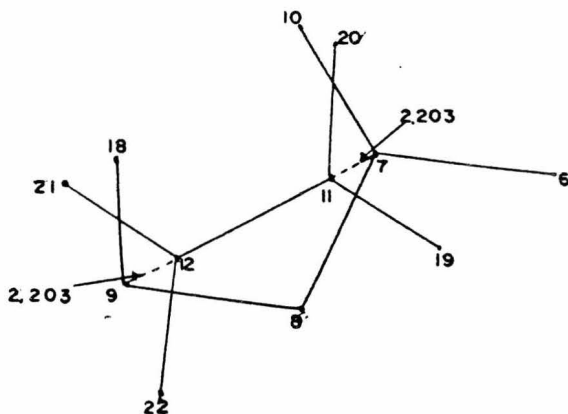
La población electrónica de 0.085 y 0.085 que mediría - la interacción entre los átomos 11 y 12 de carbono con el oxígeno 9 es bastante pequeña aunque no es de repulsión, ni representa un nodo electrónico. Pero dado que con el PCILO se hizo óptima la distancia con el criterio de mínima energía, es poco aceptable que deba acercarse más - un reactivo al otro para incrementar el índice de unión.

2.- Mecanismo 1,3 Dipolar tal y como lo supone Kwart. Siguiendo este criterio, la olefina se aproxima al ácido perbenzoico orientada hacia el carbono del grupo perácido y el oxígeno unido al hidrógeno del mismo grupo.

Dicha orientación en el plano X Y se muestra en la figura

11

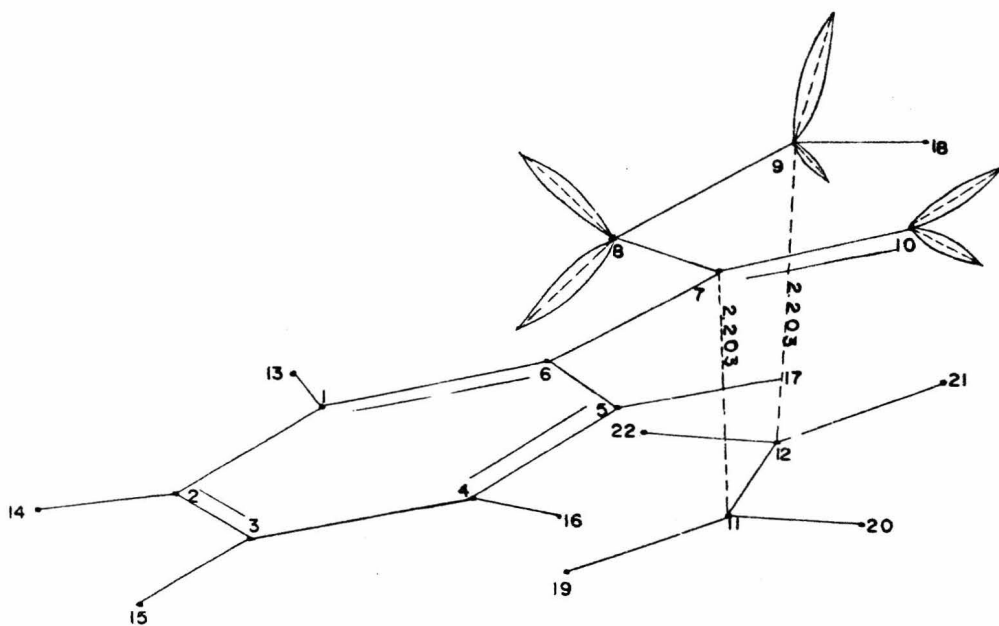
FIGURA 11



La geometría obtenida con este acercamiento 1,3 dipolar de Kwart está dada en la figura 12, en donde se muestra en líneas punteadas la forma en la que la olefina se aproxima al ácido perbenzoico.

La energía hasta 3er. orden de perturbación para esta forma (PCILO) fué de -79573.690 Kcal/mol. Al comparar esta energía con la obtenida para la estructura que se postula para el ataque sugerido por Bartlett es perceptible una energía 79574.788 Kcal/mol ligeramente inferior.

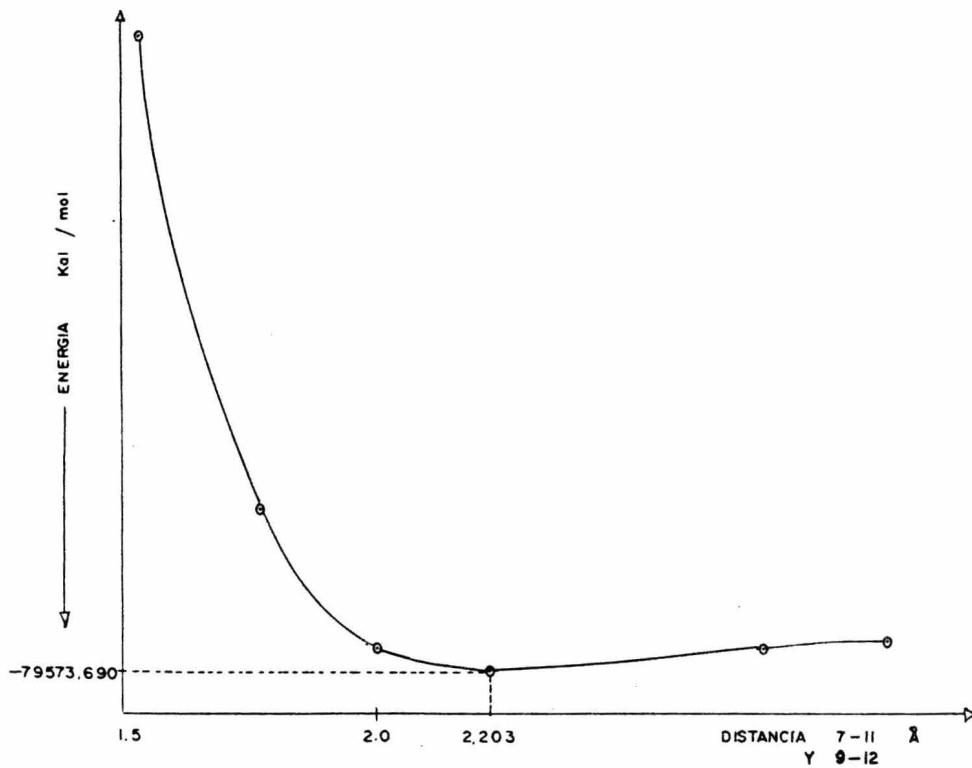
FIGURA 12



La distancia óptima de la olefina al perbenzoico fué calculada aproximando y alejando el etileno, conservando las distancias 7-11 y 9-12 iguales con el fin de obtener la mejor estereoquímica por simple aproximación.

Los resultados de este proceso para obtener el óptimo alcance se muestran en el siguiente trazo de distancia de acercamiento ante energía de 3er. orden (FCILO) Figura 13.

FIGURA 13
VARIACION DE LA ENERGIA POR APROXIMACION DEL ETILENO
AL PERBENZOICO



Las tablas 8 y 9 muestran los resultados obtenidos de los cálculos de densidades electrónicas (orden cero), hasta segundo orden (PCILO), CNDO/2, y los índices de unión (CNDO/2) de esta conformación de etileno con ácido perbenzoico.

TABLA 8
DENSIDADES ELECTRONICAS
MECANISMO DE KWART

ATOMO	PCILO A ORDEN CERO	PCILO A 2o. ORDEN	CNDO/2	ATOMO	PCILO A ORDEN CERO	PCILO A 2o. ORDEN	CNDO/2
1	3.993	3.985	3.975	12	4.046	3.998	4.004
2	4.038	3.993	3.999	13	0.951	0.989	0.990
3	4.024	3.968	3.975	14	0.961	0.999	0.996
4	4.022	3.996	3.998	15	0.963	1.002	0.999
5	4.039	3.983	3.975	16	0.962	1.002	0.998
6	4.026	3.991	4.042	17	0.957	0.997	0.990
7	3.663	3.675	3.579	18	0.822	0.878	0.812
8	6.136	6.196	6.177	19	0.971	0.988	0.990
9	6.214	6.049	6.170	20	0.967	0.993	0.982
10	6.223	6.309	6.328	21	0.968	0.996	0.988
11	4.085	4.016	4.050	22	0.960	0.988	0.982

Es de hacerse notar que en el momento del ataque en la forma descrita, se acentúa el defecto electrónico del carbono 7 con respecto al del perbenzoico. Mas esta interacción se manifiesta mejor porque el oxígeno 9 comienza a ceder electrones hacia el carbono 12 de la olefina cuya densidad electrónica permanece invariable. En donde se hace manifiesta esa cesión es en el incremento de la densidad electrónica del carbono 11, la cual crece a expensas de la del 12.

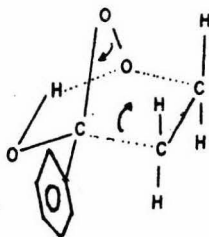
TABLA 9

INDICES DE UNION MECANISMO DE KWART
CNDO/2

UNION	INDICE DE UNION	UNION	INDICE DE UNION
1-2	1.461	1-13	0.960
2-3	1.437	2-14	0.959
3-4	1.443	3-15	0.959
4-5	1.454	4-16	0.959
5-6	1.392	5-17	0.961
1-6	1.396	11-19	0.954
6-7	1.019	11-20	0.960
7-8	0.991	12-21	0.964
8-9	0.979	12-22	0.965
9-18	0.927	8-10	0.094
7-10	1.763	9-10	0.027
7-11	0.062	11-12	1.982
9-12	0.021	10-18	0.026

Se decidió continuar adelante con el mecanismo 1,3 dipolar de Kwart. Para lo cual se procedió a deformar el anillo de 5 miembros que corresponde al grupo perácido tal y como lo postula R. Cetina (17), con base en las entropías de activación Figura 14.

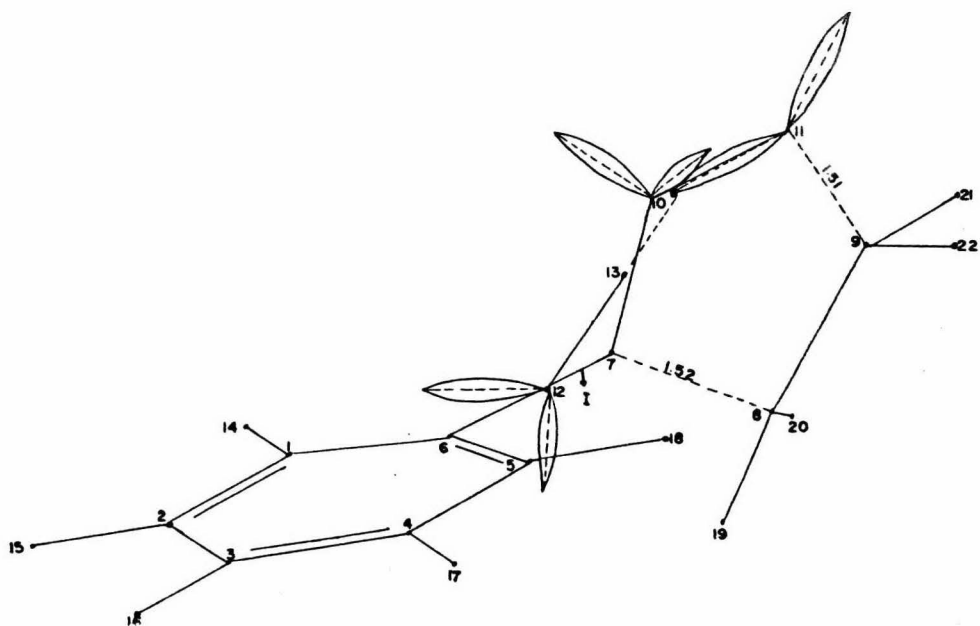
FIGURA 14



La conformación que cumple las modificaciones propuestas para el complejo activado de Kwart se muestra en la figura 15.

La energía hasta 3er. orden obtenida para esta conformación (PCILO) fué - 79813.985 Kcal/mol.

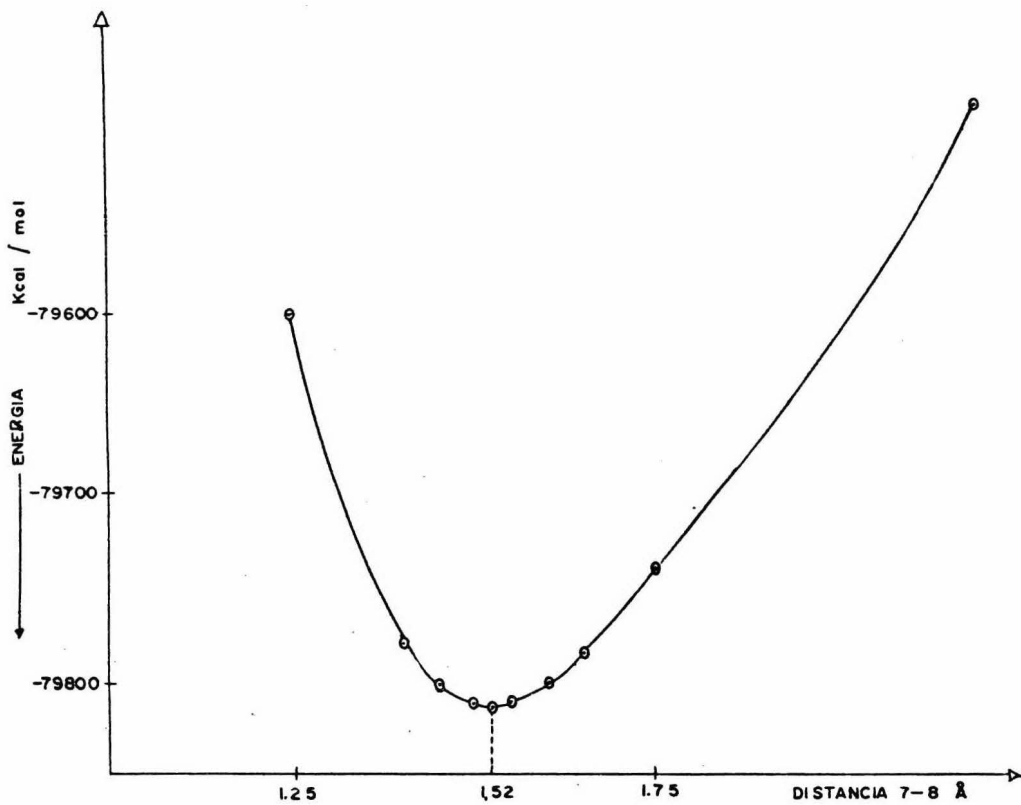
FIGURA 15



Se hizo óptima la distancia a la que debería de colocarse la olefina con respecto al ácido perbenzoico acercando y alejando el etileno. Los resultados se muestran en el trazo de distancia C_7 del perbenzoico C_8 del etileno contra energía de 3er. orden Figura 16.

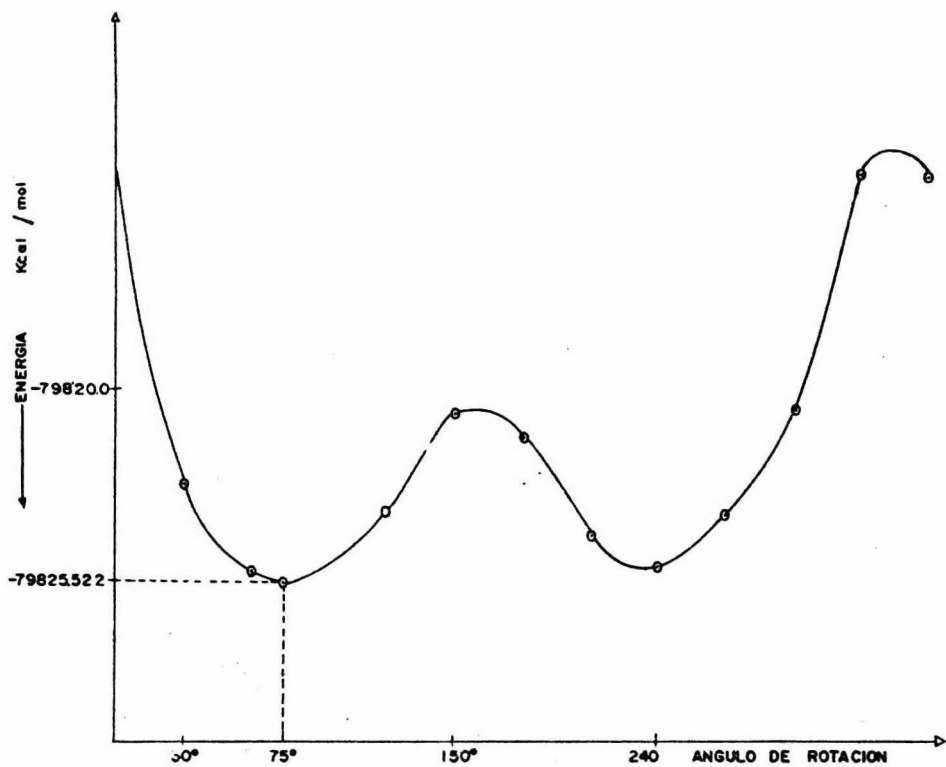
FIGURA 16 .

OPTIMIZACION DE LA DISTANCIA DEL ETILENO AL PERBENZOICO
EN EL COMPLEJO ACTIVADO



El efecto de la posición del complejo formado por el perácido y la olefina con respecto al anillo bencénico se evaluó por rotación de dicho grupo sobre el eje I formado por la unión C₆ - C₇ Figura 17. La energía de cada rotámero se trazó ante el ángulo de rotación.

FIGURA 17



Se efectuó el análisis en esta conformación de mínima - energía del complejo activado de las densidades electrónicas e índices de unión. Los resultados están sintetizados en las tablas 10 y 11.

TABLA 10

DENSIDADES ELECTRONICAS

ATOMO	PCILO A ORDEN CERO	PCILO A 2o. ORDEN	CNDO/2	ATOMO	PCILO A ORDEN CERO	PCILO A 2o. ORDEN	CNDO/2
1	4.025	3.986	4.001	12	6.284	6.321	6.320
2	4.031	3.990	3.990	13	0.825	0.832	0.797
3	4.026	3.982	4.005	14	0.957	0.995	1.000
4	4.034	3.996	3.989	15	0.965	1.004	1.002
5	4.026	4.028	4.008	16	0.966	1.006	1.003
6	4.006	3.975	3.999	17	0.966	1.006	1.003
7	3.778	3.667	3.665	18	0.971	1.008	0.995
8	4.055	4.190	4.137	19	0.932	0.950	0.937
9	3.897	3.741	3.720	20	0.970	0.980	0.991
10	6.219	6.019	6.173	21	0.956	1.003	0.997
11	6.131	6.302	6.214	22	0.969	1.009	1.055

TABLA 11

INDICES DE UNION CNDO/2

UNION	INDICE DE UNION	UNION	INDICE DE UNION
1-2	1.454	8-10	0.020
2-3	1.442	9-10	0.099
3-4	1.443	10-12	0.014
4-5	1.453	10-13	0.005
5-6	1.403	1-14	0.960
1-6	1.410	2-15	0.959
6-7	0.996	3-16	0.959
7-8	0.922	4-17	0.959
8-9	0.978	5-18	0.960
9-11	0.851	8-19	0.963
7-12	0.931	8-20	0.961
12-13	0.886	9-21	0.966
11-13	0.019	9-22	0.947
7-10	0.909	10-11	0.921
8-11	0.015		

Ya en forma de complejo activado el índice de unión 11-13 es notablemente pequeño 0.19 aún comparado con el de el enlace posible-12-13 que es de 0.886. Esto sugiere una ruptura muy fácil de 11-13 y formación de 12-13 para originar el oxhidrilo del ácido benzoico, uno de los productos de reacción. El índice entre 10-13 menos que el 11-13 indica, poco probable formación de enlace.

Es considerable el índice de enlace entre los carbonos 7 y 8 0.922 tanto como entre los átomos, de carbono 9 y oxígeno 11 0.851. Es posible que, en primer lugar, esto indique una preferencia del mecanismo de Kwart ante el de Bartlett, dado que los índices, en este caso, entre oxígeno peróxido y carbonos olefínicos son muy pequeños o, por otra parte que esta etapa del mecanismo de Kwart tenga que considerarse posterior a la del complejo activado propiamente dicho.

Debe añadirse, en apoyo al mecanismo propuesto por Kwart que, según los cálculos el oxígeno 9 (fig. 5) del ácido perbenzoico tiene una densidad electrónica de 6.213 (tabla 4) un poco más del 20% de un electrón del que debe tener para ser neutro y el doble enlace olefínico un índice de unión 2.06, 6% de electrón. Estos excesos electrónicos sugieren cierta dificultad para aceptar un ataque electrofílico del oxígeno 9 del peroxiacido sobre la olefina.

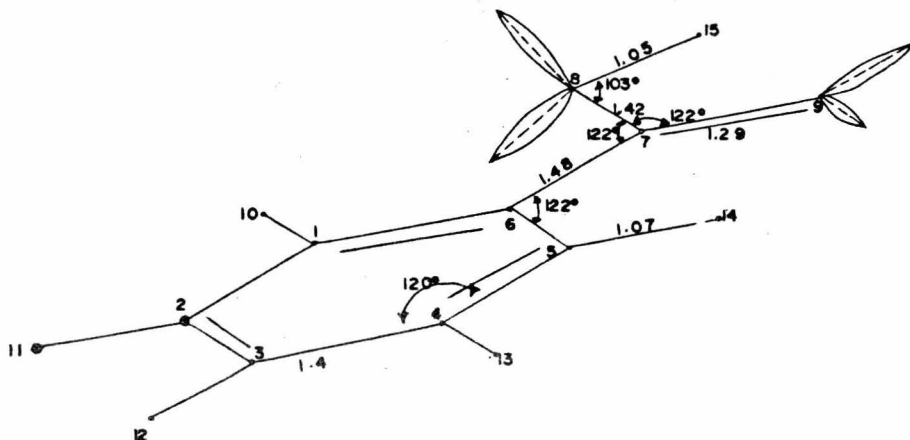
La parte final de este estudio fué el análisis de los pro ductos de la epoxidación, el ácido benzoico y el óxido de etileno.

ACIDO BENZOICO.- Los parámetros geométricos de ésta molécula se tomaron- de la literatura, y se proporcionaron al programa PCILO, optimizando el- ángulo y distancia del hidrógeno del grupo carboxilo ya que estos datos- no estaban reportados en la literatura (18). También se encontró la for- ma de Kekulé mas estable.

La optimización de dichos parámetros geométricos estan - en las figuras 20 y 21.

La conformación obtenida en PCILO se muestra en la Fig. - 19.

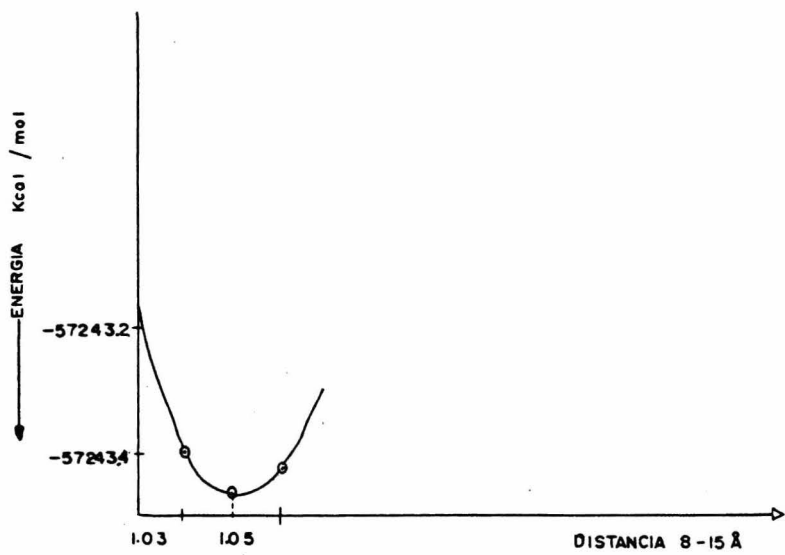
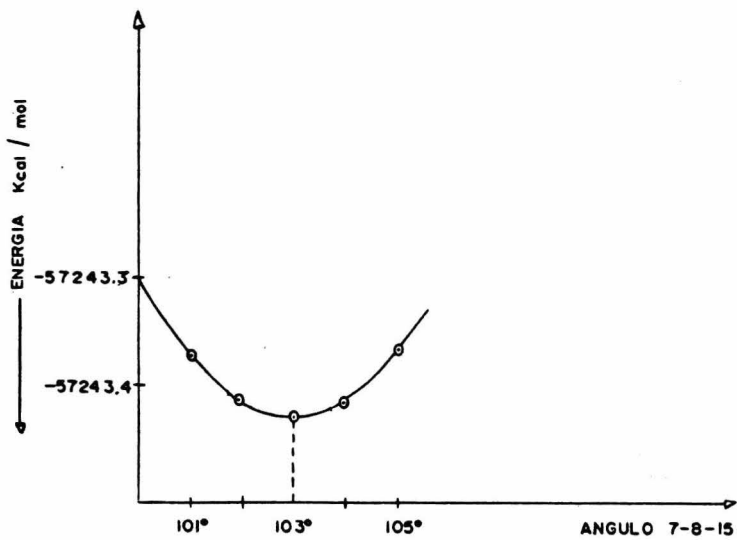
FIGURA 19



La energía de 3er. orden obtenida por PCILO fué de:
-57243.464 Kcal/mol.

FIGURAS 20 y 21

OPTIMIZACION DE LOS PARAMETROS (ANGULO Y DISTANCIA
DEL HIDROGENO DEL GRUPO ACIDO



Por lo que se refiere a su análisis de población electrónica las tablas 12 y 13 muestran los resultados obtenidos con PCILO y CNDO/2.

TABLA 12

DENSIDADES ELECTRONICAS ACIDO BENZOICO

ATOMO	PCILO A ORDEN CERO	PCILO A 2o. ORDEN	CNDO/2	ATOMO	PCILO A ORDEN CERO	PCILO A 2o. ORDEN	CNDO/2
1	4.005	3.979	3.981	9	6.230	6.228	6.313
2	4.036	3.995	4.002	10	0.954	0.993	0.993
3	4.025	3.972	3.975	11	0.963	1.002	0.999
4	4.026	3.995	4.000	12	0.964	1.003	0.999
5	4.032	3.982	3.969	13	0.964	1.003	0.997
6	4.017	3.986	4.024	14	0.956	0.994	0.987
7	3.701	3.806	3.660	15	0.845	0.875	0.843
8	6.276	6.179	6.258				

TABLA 13

INDICES DE UNION CNDO/2

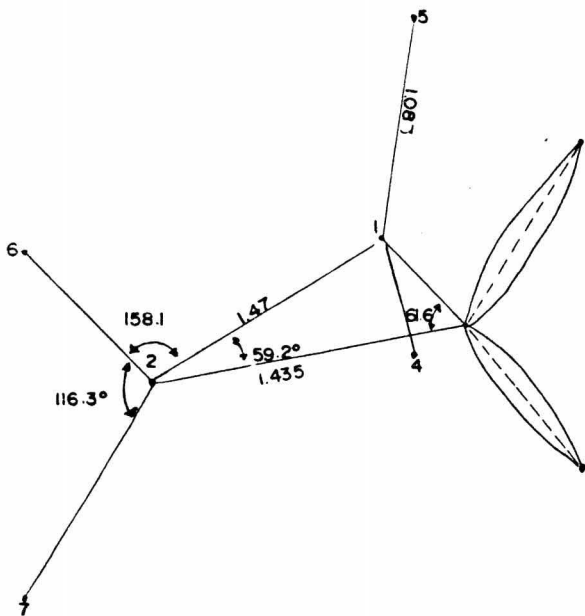
ACIDO BENZOICO

UNION	INDICE DE UNION	UNION	INDICE DE UNION
1-2	1.459	7-9	1.794
2-3	1.439	8-9	0.093
3-4	1.439	8-15	0.957
4-5	1.459	9-15	0.004
5-6	1.388	1-10	0.961
1-6	1.387	2-11	0.959
6-7	1.054	3-12	0.959
7-8	1.020	4-13	0.959
		5-14	0.960

OXIDO DE ETILENO.- Producto de la epoxidación del etileno. La geometría de este compuesto se encontró en la literatura. (19) Presenta tres átomos en el plano X (C, C, O) y los hidrógenos se encuentran colocados en forma simétrica a los lados. Debido a esto la distribución electrónica resultó también simétrica.

La geometría de esta molécula se muestra en la figura 22.

FIGURA 22



La energía de 3er. orden obtenida con PCIO para esta con formación fué: -22448.698 Kcal/mol.

Por lo que respecta al análisis de sus densidades electrónicas e índices de unión las tablas 14 y 15 muestran los resultados.

TABLA 14

DENSIDADES ELECTRONICAS
OXIDO DE ETILENO

ATOMO	FCILO A ORDEN CERO	FCILO A 2o. ORDEN	FCILO A ORDEN CERO
1	3.955	3.944	3.909
2	3.955	3.943	3.909
3	6.243	6.098	6.197
4	0.961	1.003	0.996
5	0.961	1.003	0.996
6	0.961	1.003	0.996
7	0.961	1.003	0.996

TABLA 15

INDICES DE UNION CNDO/2
OXIDO DE ETILENO

UNION	INDICE DE UNION
1-2	1.062
1-3	0.922
2-3	0.922
1-4	0.966
1-5	0.966
2-6	0.966
2-7	0.966

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. Boeseken and J. S. P. Blumberger, Rec. Trav. Chim., 44,9C (1925).
- 2.- Robertson and Waters J. 1574, (1948).
- 3.- Weisenborn and Taub, J. Arrer. Chem. Soc. 74, 1329, (1952).
- 4.- P. D. Bartlett, Rec. Chem. Progr., 11, 47 (1950)
- 5.- H. Kwart and D. M. Hoffman, J. Org. Chem., 31 419 (1966)
- 6.- Azman, Borstnik and Pleisnicar, J. Org. Chem. 34, 1971, (1969)
- 7.- S. Medvedev and O. Blokh, J. Phys. Chem. 4, 721 (1933).
- 8.- P. Renolen and J. Uglstod, J. Chim. Phys., 57, 634 (1960).
- 9.- L. S. Silbert and D. A. Koren, Middle Atlantic Regional Meeting, American Chemical Society, (1968).

- 10.- S. Diner, J. P. Malrieu and P. Claverie. Theoret. Chim. Acta. 13: 1-17 (1969).
- 11.- J. P. Malrieu, P. Claverie and S. Diner, *ibid.*, 13: 18-45 (1969).
- 12.- J. A. Pople, et. al. J. Chem. Phys., 43: S 129-S 136 (1965).
- 13.- J. A. Pople, J. of Chem. Phys. 44, No. 9 (1966).
- 14.- L. E. Sutton
Interatomic distances supplement (1956-1959)
The Chemical Society.
- 15.- J. M. Dowling and B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. 37, 703 (1959).
- 16.- Kim, Foon Sup et. al., Acta Crystallogr, Sect 13 1970 26 (Pt. 7), 896-900 (Eng).
- 17.- R. Cetina y R. Zawadzki, Boletín del Instituto de Química, UNAM 21 , (1969).
- 18.- G. A. Sim and J. M. Robertson, Acta Cryst. 8, 157-64, (1955).

- 19.- T. E. Turner and J. A. Howe, J. Chem. Phys. 24,
924, (1956).
- 20.- D. Swern, J. Amer. Chem. Soc., 69,
1962, (1947).
- 21.- D. Swern, et. al. J. Amer. Chem. Soc.,
77, 537 (1955).
- 22.- D. Swern and L. Silbert. Anal. Chem.,
35, 880, (1963).
- 23.- D. Swern, et. al., Anal. Chem.,
41, 412, (1969).