



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA Y
REACTIVIDAD DE OLEFINAS RICAS EN
ELECTRONES DERIVADAS
DE AZAMACROCICLOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U I M I C O

PRESENTA

RAMON VILAR COMPTE



MEXICO, D. F.

1992

Jurado asignado según el tema:

Presidente:	Prof. ANDONI GARRITZ RUIZ
Vocal:	Prof. ALEJANDRO PISANTY BARUCH
Secretario:	Prof. JOSE ANTONIO CHAMIZO GUERRERO
1er. Suplente:	Prof. JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET
2do. Suplente:	Prof. ALEJANDRINA ACOSTA HUERTA

Sitio donde se desarrolló el tema:

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUIMICA
CIUDAD UNIVERSITARIA.

Dr. José Antonio Chamizo G.

Asesor del tema.

Ramón Vilar.

Ramón Vilar Compte

Sustentante.

A José Antonio, por lo
mucho que me ha enseñado.

A mis padres

A todo el "209".

Agradezco a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, y en especial al Departamento de Química Inorgánica, todas las facilidades que me brindaron para el desarrollo de esta tesis.

Deseo dar un agradecimiento al Dr. Roberto Salcedo P. del Instituto de Materiales de la UNAM por toda la ayuda que recibí de su parte.

Agradezco a la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico el apoyo que me brindó para el desarrollo de este trabajo.

Este trabajo se presentó en el
XXVI Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada
de la Sociedad Química de México,
en Septiembre de 1990.

INDICE

INTRODUCCION	1
Capítulo 1	INTRODUCCION
I-ANTECEDENTES	
a.1 Olefinas ricas en electrones	3
b.1 Olefinas ricas en electrones derivadas de diaminas	5
c.1 ORE's endotetracíclicas derivadas de azamacrociclos	8
II-PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
Capítulo 2	ANALISIS TEORICO MEDIANTE MECANICA MOLECULAR
I-INTRODUCCION	17
II-ANALISIS TEORICO	
a.2 Reacción 1	18
b.2 Reacción 2	28
c.2 Productos de oxidación	36
III-CONCLUSIONES	42
Capítulo 3	ANALISIS TEORICO MEDIANTE AUSTIN MODEL 1
I-INTRODUCCION	
a.1 Generalidades de AM1	43
b.1 Justificación	46
II-ANALISIS TEORICO	
a.1 Reacción 1	46
b.1 Reacción 2	61
III-CONCLUSIONES	70

Capítulo 4	COMPARACION DE METODOS	
a.4	Mecánica molecular: un método clásico	73
b.4	Austin Model 1	78
c.4	Comparación de resultados	78
Capítulo 5	DISCUSION Y CONCLUSIONES GENERALES	
a.5	Discusión	82
b.5	Conclusiones Generales	88
APENDICE I		90
REFERENCIAS		93

INTRODUCCION

Este trabajo se llevó a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM. En dicho departamento, una de las áreas de interés es el estudio de los compuestos organometálicos, para lo cual es necesario conocer la síntesis y reactividad de los ligantes unidos al metal de dichos compuestos. Uno de los grupos de ligantes que comúnmente se presentan en los compuestos organometálicos, son los carbenos.

A lo largo de esta tesis se estudian mediante modelos teóricos dos reacciones de obtención de olefinas ricas en electrones. Estos compuestos orgánicos funcionan como fuentes de carbenos al romperse totalmente su doble enlace olefínico.

Dentro de los aspectos más importantes que buscamos entender, es la posibilidad de isomería en los productos de estas reacciones.

El primer capítulo consiste en una breve introducción a las olefinas ricas en electrones, así como el planteamiento del problema central de esta tesis.

En el segundo capítulo se dan los resultados obtenidos mediante el análisis teórico realizado con mecánica molecular (método clásico

de cálculo). Se comparan las estructuras obtenidas teóricamente con datos conocidos experimentalmente, se hace un análisis energético de los posibles isómeros y se discuten los valores de momento dipolar para las distintas especies.

En el tercer capítulo se muestran los resultados obtenidos mediante un segundo método de cálculo (AM1) y, al igual que con mecánica molecular, se comparan las estructuras calculadas con datos experimentales, se hace un análisis energético de las reacciones y se discuten las diferencias en momentos dipolares.

Además de ello, se dan potenciales de ionización, energías y carácter de ciertos orbitales moleculares así como la distribución de cargas en las moléculas.

El cuarto capítulo contiene una comparación de los resultados obtenidos con cada uno de los dos métodos y se discuten las ventajas y desventajas que presentan.

Finalmente, en el capítulo cinco se presentan las conclusiones generales sobre el análisis hecho para cada reacción.

Capítulo 1

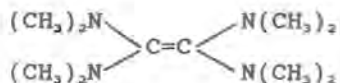
Introducción

I-ANTECEDENTES

a.1 Olefinas ricas en electrones:

La reactividad del doble enlace olefinico es ampliamente dependiente de los sustituyentes unidos al mismo. Es así como los cuatro grupos ciano en el tetracianoetileno "jalan" tan fuertemente los electrones del doble enlace central, que este compuesto es fuertemente electrofílico.

La situación opuesta al ejemplo anterior, se presenta en las olefinas ricas en electrones (ORE's) en las cuales cuatro sustituyentes electrodonadores se encuentran enlazados a los carbonos del doble enlace central. El compuesto más estudiado dentro de este tipo de olefinas es el tetraquis (dimetilamino) etileno (1) (Wiberg, 1965).



(1)

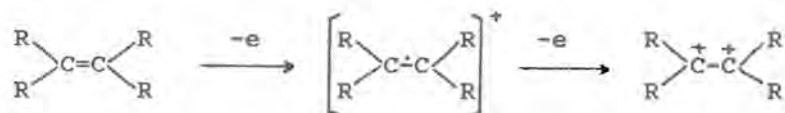
La capacidad de los sustituyentes para donar electrones hacia el doble enlace central varía, generalmente, según la siguiente tendencia: $SR < OR < NR$ (Hocker & Merten, 1972).

Las olefinas ricas en electrones se caracterizan por ser buenos agentes reductores, tener carácter básico y por ser atacados fácilmente por reactivos electrofílicos (Hoffman, 1968).

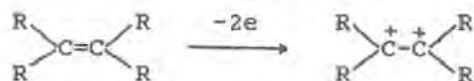
Otra de las propiedades de las ORE's es que con sustituyentes fuertemente donadores de electrones, el doble enlace olefínico puede ser escindido dando lugar a dos carbenos nucleofílicos. Dichos carbenos pueden funcionar como excelentes ligantes en complejos metálicos dando lugar a una gran variedad de compuestos organometálicos (para una amplia revisión de estos compuestos revisar Lappert, 1988).

Algunos estudios electroquímicos sobre los proceso redox de este tipo de compuestos (Chamizo & Lappert, 1990), muestran que la oxidación de las ORE's puede llevarse a cabo de dos formas distintas:

(i) Dos procesos de oxidación de un electrón:



(ii) Un solo proceso de oxidación que involucra dos electrones:

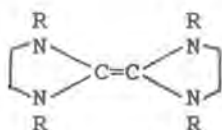


Este proceso de oxidación puede ser formalmente comparado con la ionización de un metal.

Una revisión general de los aspectos más novedosos en los que se involucran olefinas ricas en electrones, se da en el apéndice 1 al final de esta tesis.

b.1 Olefinas ricas en electrones derivadas de diaminas:

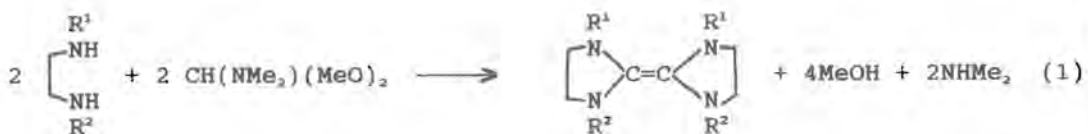
Las olefinas ricas en electrones derivadas de diaminas secundarias de fórmula general (2), han sido estudiadas y muy utilizadas como fuentes de carbenos para formar complejos metálicos.



(2)

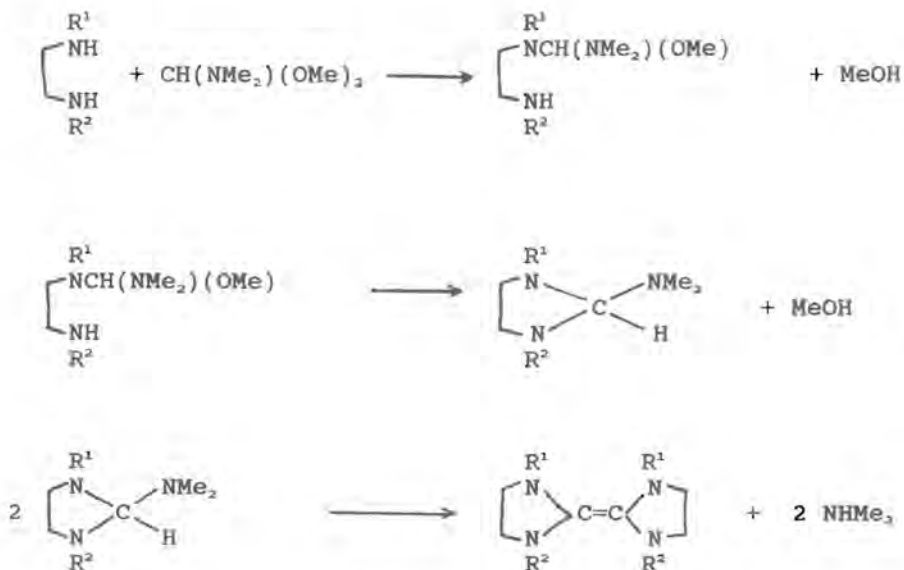
Este grupo de ORE's son agentes reductores muy potentes y reaccionan con compuestos electrófilos provocando la escisión del enlace C=C. En general son muy sensibles al oxígeno y la humedad.

La síntesis general de este tipo de ORE's (Winberg, 1965) consiste en destilar la poliamina adecuada con N,N-dimetilformamida dimetilacetal llevándose a cabo la reacción mostrada en la ecuación (1).



El equilibrio de esta reacción es desplazado hacia la derecha por la continua extracción de MeOH y NHMe₂ mediante destilación.

La ruta de síntesis propuesta (Chamizo, 1986) para la anterior reacción se muestra en el esquema 1.1.



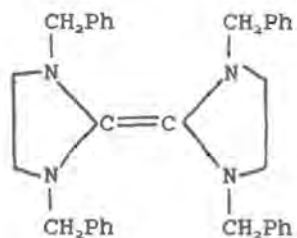
Esquema 1.1: Ruta de reacción propuesta para la síntesis de ORE's derivadas de aminas secundarias y N,N-dimetilformamida dimetilacetal.

Este esquema de reacción sugiere que el carbono central del acetal es atacado nucleofílicamente por el nitrógeno. A continuación dicho carbono sufre un segundo ataque nucleofílico (ahora intramolecular) dando lugar al segundo intermediario. Finalmente dos de estos intermediarios reaccionan para dar lugar al doble enlace C=C.

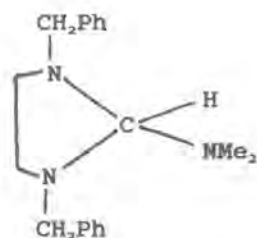
Debido a su gran reactividad, son muy pocas las ORE's que han sido totalmente caracterizadas. A pesar de ello se cuenta con algunos trabajos en los que dicha caracterización ha sido posible (Chamizo & Lappert, 1985).

Como se verá más adelante, para los fines de este trabajo nos será útil contar con información estructural obtenida experimentalmente para ORE's y para especies intermediarias de las mismas.

Las figuras (3) y (4) muestran una ORE y su precursor correspondiente, caracterizados experimentalmente (Jasim, 1987). Ambas estructuras serán utilizadas para comparar algunos de los datos estructurales que hemos calculado.



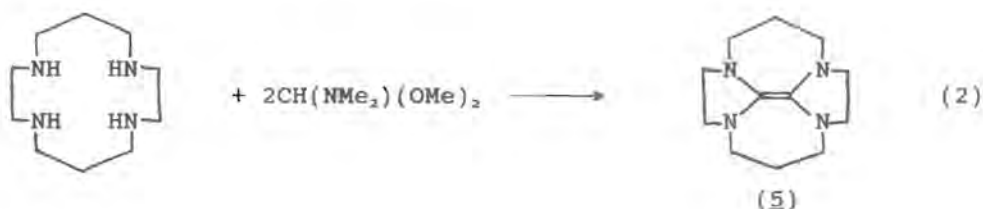
(3)



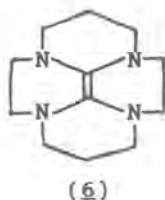
(4)

c.1 ORE's endotetracíclicas derivadas de azamacrociclos:

En 1980 se reportó la síntesis de la primera ORE endotetracíclica (Hitchcock et al, 1980) en un trabajo en el que dicha olefina se utilizaba como fuente de carbenos para formar un complejo metálico. Esta ORE derivada de la tetramina 1,4,8,11-Tetraazaciclotetradecano se obtiene al hacer reaccionar esta tetramina con *N,N*-dimetilformamida dimetilacetal en condiciones de destilación (90°C) durante dos horas y en presencia de etanol como disolvente. Esta reacción se muestra en la ecuación 2.

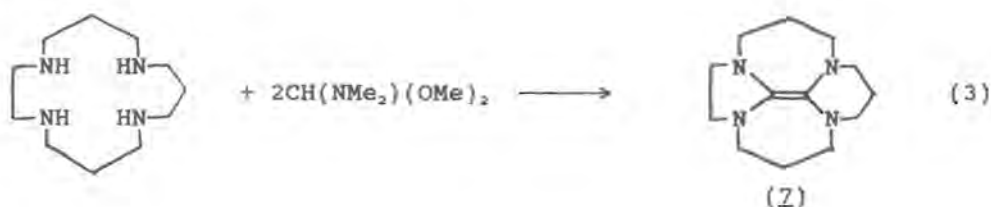


El producto (5) fue caracterizado mediante análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, r.m.n. de ^1H y r.m.n. de ^{13}C . Cabe mencionar que dicha ORE no ha sido totalmente caracterizada ya que no se tiene su estructura de rayos X. Esto podría sugerir la posible formación de un segundo producto (6) isómero a (5).

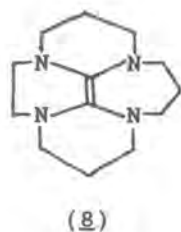


A pesar de ello, evidencia experimental indirecta (estructura de rayos X de un complejo metálico derivado de la ORE producto de la ecuación 2) propone que el producto mayoritario es (5) y no (6).

La segunda ORE endotetracíclica conocida (Chamizo, 1986), se obtiene al hacer reaccionar bajo atmósfera de argón la tetramina 1,4,8,12-Tetraazaciclopentadecano con N,N-dimetilformamida dimetilacetal en condiciones de reflujo, durante 3 hr. y utilizando etanol como disolvente. La reacción que se lleva a cabo se muestra en la ecuación 3.



En la difícil caracterización de (2) a través de espectrometría de masas, voltametría cíclica y RMN de ^{13}C y ^1H , se identificó la presencia de una impureza que pudiera asignarse tentativamente al isómero (8).



Nuevamente cabe mencionar que ninguno de estos dos productos está totalmente caracterizado ya que no se tiene la estructura de rayos X. Esto obliga a manejar con cautela los datos experimentales reportados.

II-PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El objetivo del presente trabajo es investigar la posibilidad de isomería en los productos de las dos reacciones de obtención de olefinas ricas en electrones endotetracíclicas mostradas en las ecuaciones 2 y 3.

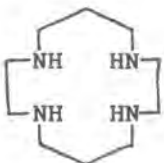
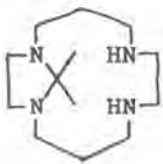

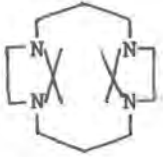
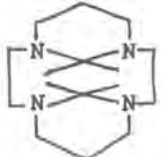
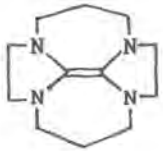
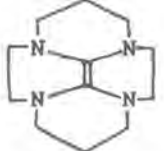
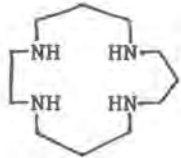
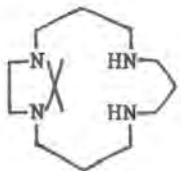
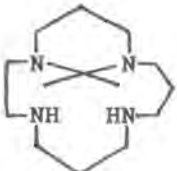
Para ello se realizaron cálculos con Mecánica Molecular (MMX-89) y Austin Model 1 (AM1) según los esquemas 2.1 y 3.1 dados en las páginas 15 y 16.

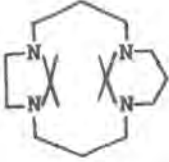
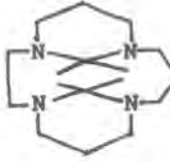
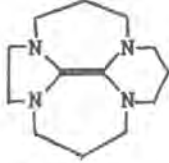

En dichos esquemas se estudiaron las diferencias energéticas tanto de los posibles productos isómeros como de las especies intermediarias que dan lugar a los mismos.

Para los fines de este trabajo, nos referiremos a la reacción de la ecuación 2 como Reacción 1 y a la de la ecuación 3 como Reacción 2. En cuanto a las diferentes especies involucradas en estas reacciones las abreviaremos tomando en cuenta el número de carbonos y el número de nitrógenos en el ciclo. En el caso de los intermediarios se agregaran el número de sustituyentes $>CH(NMe_2)$ utilizando el símbolo R.

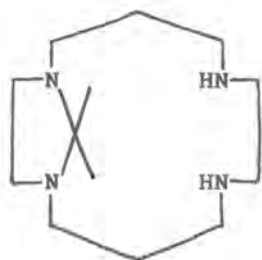
Finalmente, se colocara un uno después de los anteriores símbolos si nos referimos a las especies obtenidas experimentalmente y un dos para los isómeros de las mismas (obtenidos en muy poca cantidad o no obtenidos experimentalmente).

A continuación se muestran dichas abreviaturas:

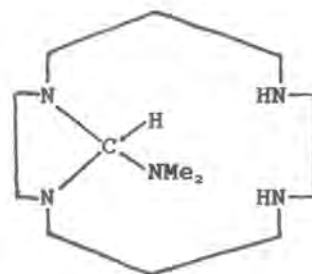
Especie	Abreviatura	Especie	Abreviatura
	$[C_{10}N_4]$		
	$[C_{10}N_4R]1$		$[C_{10}N_4R]2$
	$[C_{10}N_4R_2]1$		$[C_{10}N_4R_2]2$
	$[C_{12}N_4]1$		$[C_{12}N_4]2$
	$[C_{11}N_4]$		
	$[C_{11}N_4R]1$		$[C_{11}N_4R]2$

Especie	Abreviatura	Especie	Abreviatura
	$[C_{11}N_4R_2]1$		$[C_{11}N_4R_2]2$
	$[C_{13}N_4]1$		$[C_{13}N_4]2$

Las especies que contienen uno o dos grupos R (especies intermediarias) por simplicidad se han representado sin nombrar explícitamente los átomos que contiene R. Para evitar confusiones, se ejemplificará con una de dichas especies la posición de los átomos:

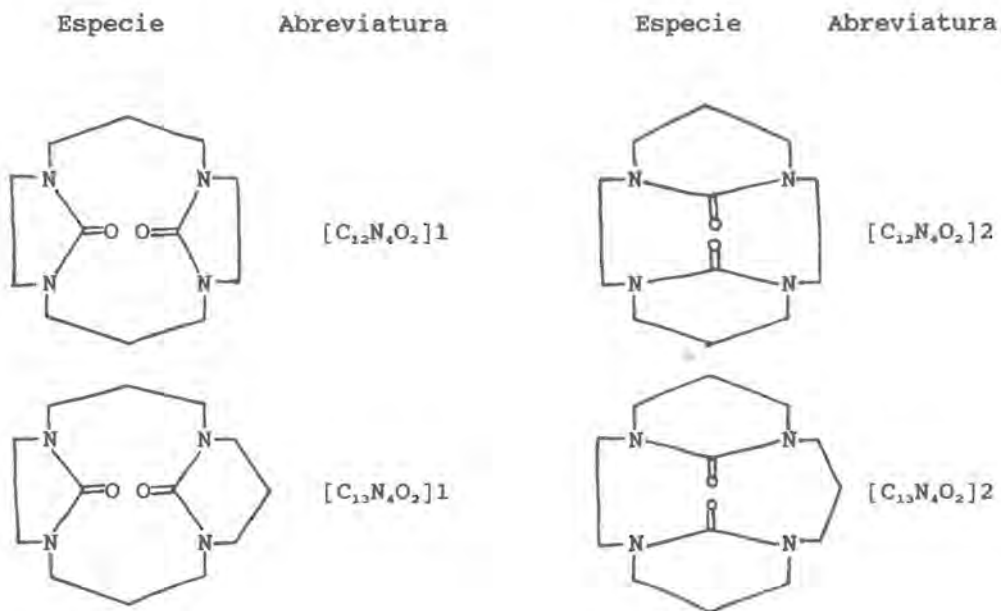


$[C_{10}N_4R]1$

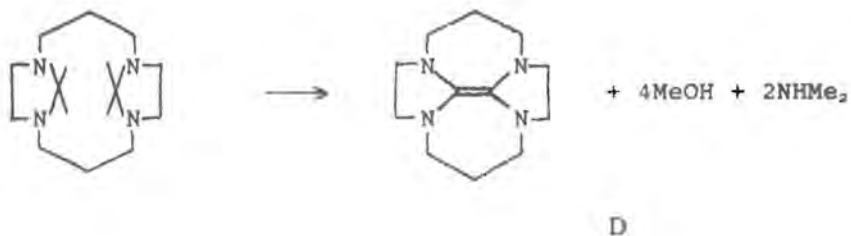
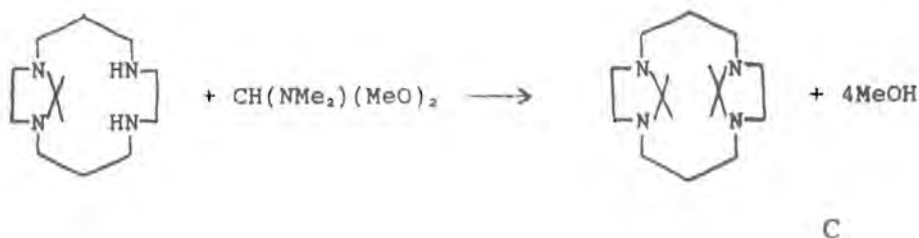
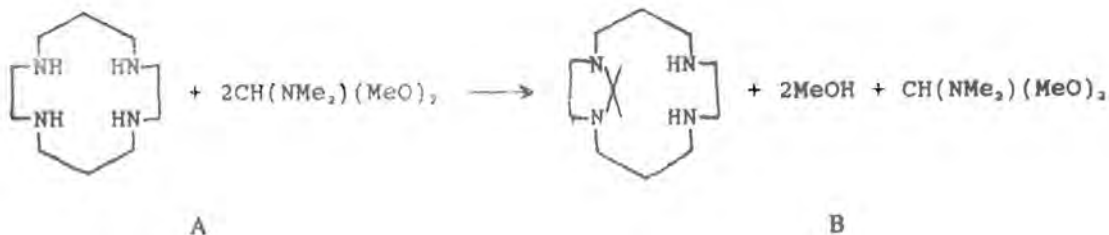


$[C_{10}N_4R]1$

Como más adelante se verá, también se estudiaron los productos de oxidación de las ORE's a los que se abrevió agregando el número de oxígenos presentes:



Es importante mencionar que a lo largo del trabajo se hablará de especies tipo 1 como aquéllas que dan lugar a las ORE [C₁₂N₄]1 y [C₁₃N₄]1 (es decir, a las que experimentalmente se obtienen como producto mayoritario) y como especies tipo 2 a aquéllas que den lugar a las ORE [C₁₂N₄]2 y [C₁₃N₄]2 (no obtenidas u obtenidas en muy poca cantidad experimentalmente).



donde, para fines de discutir energías de reacción, se usará la siguiente notación:

$$A = \Delta H_f([\text{C}_{10}\text{N}_4]) + 2\Delta H_f(\text{CH}(\text{NMe}_2)(\text{OMe})_2)$$

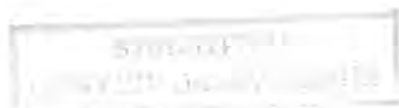
$$B = \Delta H_f([\text{C}_{10}\text{N}_4\text{R}]) + 2\Delta H_f(\text{MeOH}) + \Delta H_f(\text{CH}(\text{NMe}_2)(\text{MeO})_2)$$

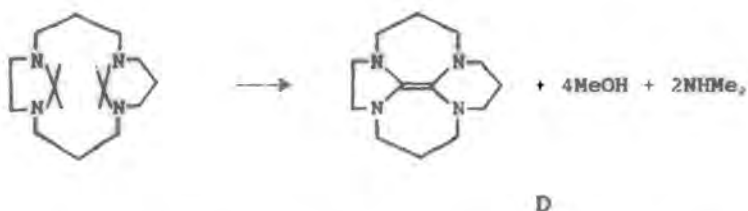
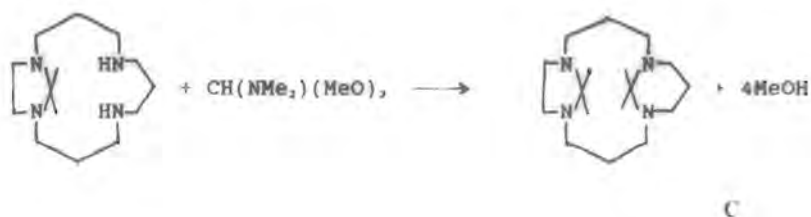
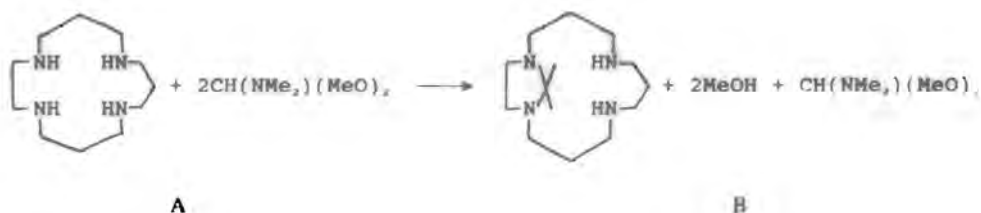
$$C = \Delta H_f([\text{C}_{10}\text{N}_4\text{R}_2]) + 4\Delta H_f(\text{MeOH})$$

$$D = \Delta H_f(\text{C}_{12}\text{N}_4) + 4\Delta H_f(\text{MeOH}) + 2\Delta H_f(\text{CH}(\text{NMe}_2)(\text{OMe})_2)$$

NOTA: ΔH_f corresponde a la entalpía de formación de la especie entre paréntesis.

Esquema 2.1 Especies involucradas en la reacción 1 para la obtención del producto 1. Un esquema análogo se plantea para el producto 2





donde, para fines de discutir energías de reacción, se usará la siguiente notación:

$$A = \Delta H_f([C_{10}N_4]) + 2\Delta H_f(\text{CH}(\text{NMe}_2)(\text{OMe}))$$

$$B = \Delta H_f([C_{10}N_4R]) + 2\Delta H_f(\text{MeOH}) + \Delta H_f(\text{CH}(\text{NMe}_2)(\text{MeO}))$$

$$C = \Delta H_f([C_{10}N_4R_2]) + 4\Delta H_f(\text{MeOH})$$

$$D = \Delta H_f([C_{10}N_4]) + 4\Delta H_f(\text{MeOH}) + 2\Delta H_f(\text{CH}(\text{NMe}_2)(\text{OMe}))$$

NOTA: ΔH_f corresponde a la entalpía de formación de la especie entre paréntesis.

Esquema 3.1 Especies involucradas en la reacción 2 para la obtención del producto 1. Un esquema análogo se plantea para el producto 2.22

Capítulo 2

Análisis Teórico Mediante Mecánica Molecular

I-INTRODUCCION

Como ya se mencionó en el capítulo introductorio, las dos reacciones de ORE endotetracíclicas presentan la posibilidad de isomería. Para poder dar una explicación a la preferencia de la reacción por uno de los dos tipos de isómero, se llevaron a cabo cálculos de mecánica molecular para obtener entalpías de formación, distancias y ángulos de enlace así como momentos dipolares.

Los cálculos se llevaron a cabo en la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química de la UNAM en una computadora IBM compatible con un coprocesador matemático 287XL. El programa utilizado fue PCMODEL versión 3.0 que incluye el método de mecánica molecular MMX-89.

Mecánica molecular es un método clásico de cálculo en el que la molécula es considerada como un conjunto de átomos unidos por fuerzas elásticas o armónicas. Actualmente, este método es ampliamente utilizado y para una descripción detallada del mismo, se sugiere consultar Allinger 1977, Allinger 1982, Allinger 1989, Lii & Allinger 1989a, Lii & Alinger 1989b.

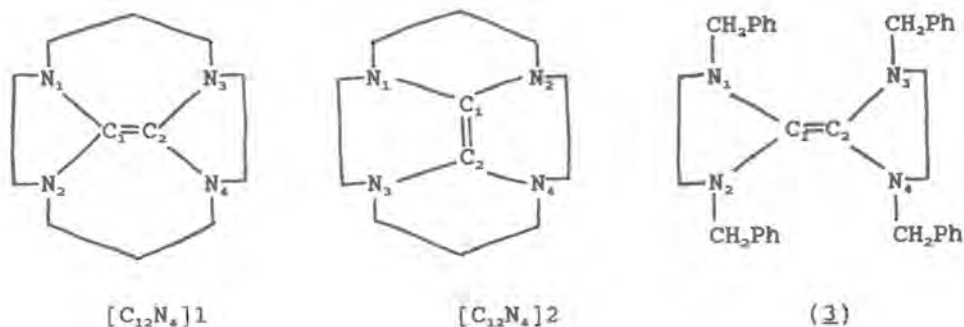
II-ANALISIS TEORICO

a.2 Reacción 1:

Después de realizar los cálculos de minimización de energía para todas las especies involucradas en esta reacción, se obtuvieron las geometrías optimizadas de cada una de ellas.

Algunos de los aspectos estructurales para las ORE's $[C_{12}N_4]1$ y $[C_{12}N_4]2$ se muestran en la tabla 1.2. En ella también se dan algunos datos experimentales de la estructura (3) mostrada en el capítulo 1 con fines de comparación.

Tabla 1.2 Distancias (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) para las ORE's $[C_{12}N_4]1$ y $[C_{12}N_4]2$.



	$[C_{12}N_4]1$	$[C_{12}N_4]2$	(3)*
C_1-C_2	1.38	1.39	1.32
N_1-C_1	1.43	1.43	1.44
N_2-C_1	1.43	1.43	1.45
N_3-C_2	1.43	1.43	1.44
N_4-C_2	1.43	1.43	1.42
$N_1C_1N_2$	103.3	119.4	110.9
$N_3C_2N_4$	103.7	119.5	109.2
$N_1C_1C_2$	128.5	120.3	124.6
$N_2C_1C_2$	128.1	120.3	124.4
$N_3C_2C_1$	127.3	120.3	124.8
$N_4C_2C_1$	128.9	120.3	125.9
$N_1C_1C_2N_2$	3.1	-1.7	15.3
$N_1C_1C_2N_4$	-176.9	-179.9	-168.4
$N_2C_1C_2N_3$	-172.8	-180.0	-162.0
$N_2C_1C_2N_4$	3.3	1.8	14.4

* Estructura de rayos X (Jasim, 1987). Esta especie con Ph=H (conocida experimentalmente) fue también calculada mediante MMX-89 reproduciendo correctamente la información experimental.

En la anterior tabla se puede ver que existe una buena correlación para las distancias y ángulos de enlace entre la estructura $[C_{12}N_4]1$ calculada y la especie análoga (3). Esto es más claro si se

calcula el promedio del valor absoluto de la diferencia entre el dato experimental y el teórico: 0.02 Angström para las distancias de enlace y 4.4° para los ángulos de enlace.

En cuanto a la estructura $[C_{12}N_4]2$, también se ve que hay una buena correlación para las distancias y ángulos de enlace. Sin embargo no hay que olvidar que este isómero no es totalmente comparable con (3) ya que la orientación del doble enlace con respecto a los anillos formados, es diferente.

Cabe mencionar que en ninguno de los dos casos hacemos comparación explícita de los ángulos diedros debido a que, en este sentido, las estructuras calculadas no son comparables con (3)

Las figuras 1.2 y 2.2 muestran la estructura optimizada mediante MMX-89 para las olefinas $[C_{12}N_4]1$ y $[C_{12}N_4]2$.

Como ya se discutió en el capítulo 1 (ver esquema 2.1), existen una serie de especies intermediarias que dan lugar a las ORE's.

En la tabla 2.2 se dan algunos de los valores estructurales calculados mediante MMX-89 para los intermediarios $[C_{12}N_4R]1$ y $[C_{12}N_4R_2]1$. Con fines de comparación, también se muestran algunos valores para la especie (4) experimentalmente caracterizada (Chamizo, 1986).

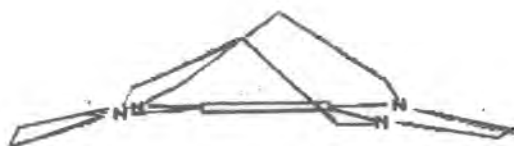
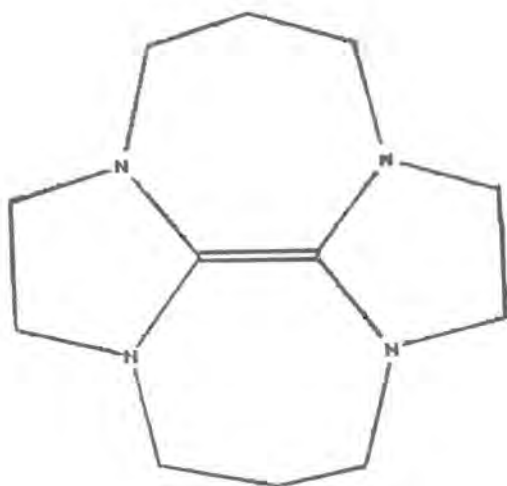


Figura 1.2 Estructura molecular de $[C_{12}N_4]1$ (a) sobre el plano y (b) girando la moléculo 90° sobre el doble enlace.

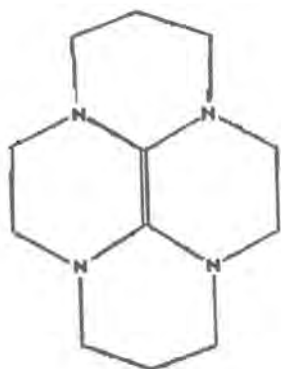
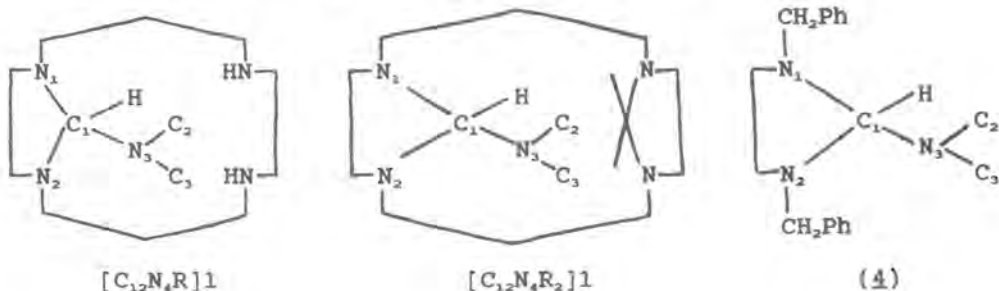


Figura 2.2 Estructura molecular de $[C_{12}N_4]_2$ (a) sobre el plano y (b) girando la molécula 90° sobre el doble enlace.

Tabla 2.2 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para los intermediarios $[C_{12}N_4R]1$ y $[C_{12}N_4R_2]1$.



	$[C_{12}N_4R]1$	$[C_{12}N_4R_2]1$	(4) ^a
N_1-C_1	1.47	1.46	1.46
N_2-C_1	1.47	1.46	1.46
C_1-N_3	1.47	1.46	1.43
C_1-H	1.11	1.10	
$N_1C_1N_2$	108.0	109.0	101.0
$N_1C_1N_3$	109.2	113.8	110.0
$N_2C_1N_3$	110.8	111.0	116.5
$C_1N_3C_2$	113.5	112.7	115.0
$C_1N_3C_3$	111.7	112.9	117.2
N_1C_1H	111.2	107.0	
N_2C_1H	110.4	106.6	
N_3C_1H	107.3	109.2	

^a Estructura de rayos X (Chamizo, 1986).

La estructura (4) presentada en el capítulo 1, es análoga a los intermediarios $[C_{12}N_4R]1$ y $[C_{12}N_4R_2]1$ lo cual permite hacer una comparación entre los datos calculados y los experimentales. Como puede verse en la tabla 2.2 las distancias de enlace para las dos estructuras calculadas y la experimental son muy parecidas. El

promedio de los valores absolutos de la diferencia entre las distancias calculadas y las experimentales es de 0.02 Angström para la especie $[C_{12}N_4R]1$ y de 0.01 Angström para la especie $[C_{12}N_4R_2]1$. Haciendo lo mismo para los ángulos de enlace, se obtiene un valor promedio de 4.1° y 4.8° respectivamente. Ambos valores muestran que hay una buena correlación entre la geometría optimizada mediante MMX-89 y los datos experimentales.

Tal y como se planteó en el esquema 2.1, también existe isomería para las especies intermediarias que dan lugar a las ORE's. Ello nos llevó a calcular los intermediarios $[C_{12}N_4R]2$ y $[C_{12}N_4R_2]2$ dando lugar a geometrías muy similares a las de sus isómeros (discutidos en la página anterior).

El haber obtenido una buena correlación estructural entre los datos experimentales y los calculados (para estructuras similares), permite confiar en el método de cálculo. La optimización de la geometría se obtiene mediante minimización de energía por lo que se espera que los valores energéticos (entalpía de formación, por ejemplo) sean relativamente confiables. Hay que recordar que no se posee información experimental sobre entalpías de formación de este tipo de estructuras.

Inicialmente se pensó que la diferencia energética entre los productos daría la explicación a los hechos experimentalmente observados. Sin embargo, como puede observarse en la tabla 3.2, la

entalpía de formación calculada para la especie $[C_{12}N_4]1$ (-105.7 kcal/mol) es mayor que para su isómero, la ORE $[C_{12}N_4]2$ (-128.7 kcal/mol). Esto indicaría que experimentalmente el producto mayoritario debería ser la segunda de estas dos ORE y no la primera.

Para tratar de dar una explicación a este hecho se calcularon las especies intermediarias precursores de las dos ORE (según el esquema 2 mostrado en el primer capítulo), obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 3.2. De estos se puede ver que energéticamente, tanto el primer precursor (B) como el segundo (C) para ambas ORE son equivalentes.

Tabla 3.2 Comparación energética entre los dos posibles isómeros $[C_{12}N_4]1$ y $[C_{12}N_4]2$ (kcal/mol).

Estructura	A	B	C	D
$[C_{12}N_4]1$	-178.1	-150.0	-137.0	-105.7
$[C_{12}N_4]2$	-178.1	-150.1	-137.8	-128.7

Estos resultados pueden apreciarse más claramente en la figura 3.2.

Entalpias de Formación (Reacción 1)
Modelo: Mecánica Molecular MMX-89

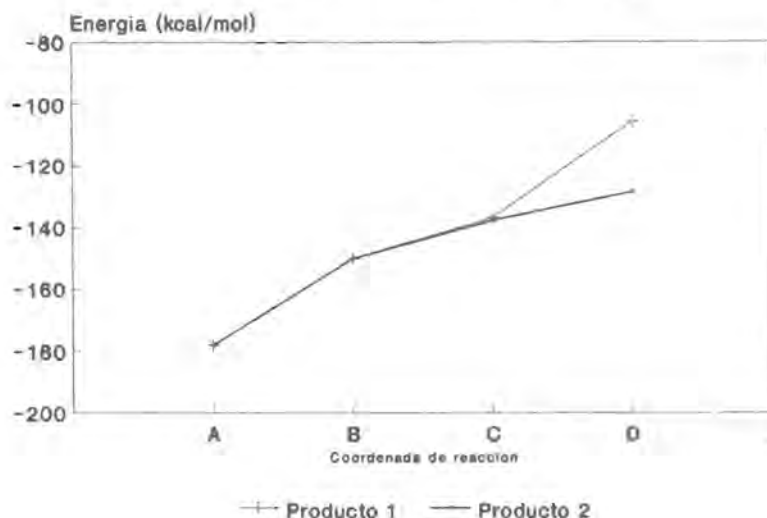


Figura 3.2 Comparación energética entre los dos posibles isómeros $[C_{12}N_4]1$ y $[C_{12}N_4]2$ para la reacción 1.

El que los intermediarios sean especies energéticamente equivalentes, lleva a decir que aún no hay una explicación de los hechos experimentales. El modelo teórico predice que los isómeros obtenidos para los intermediarios, son equivalentes por lo que no debería haber preferencia por ninguno de los dos, sin embargo, debido a que la entalpía de formación calculada del producto $[C_{12}N_4]2$ es menor que la del $[C_{12}N_4]1$ se esperaría obtener mayor cantidad del producto 2 que del 1.

En cuanto a los momentos dipolares calculados para cada una de las especies (ver tabla 4.2) es claro que para los intermediarios hay una gran diferencia. Es mayor el momento dipolar para las especies que dan lugar al producto 1 que para aquellas que dan lugar al producto 2.

Tabla 4.2 Momentos dipolares (Debye) para todas las especies involucradas en la reacción 1.

Estructura	$[C_{10}N_4]$	$[C_{10}N_4R]$	$[C_{10}N_4R_2]$	$[C_{12}N_4]$
Producto 1	0.05	2.21	0.60	0.15
Producto 2	0.05	1.40	0.01	0.00

Este hecho es de gran importancia debido a que, experimentalmente, la reacción, se lleva a cabo en etanol (disolvente muy polar) por lo que las especies con alto momento dipolar serán favorecidas tanto termodinámica como cinéticamente en dicho disolvente (ver discusión al respecto en el capítulo 5). Esto daría una explicación de porque se favorece la formación de 1 y no de 2: los intermediarios que dan lugar a 1, tienen momentos dipolares considerablemente mayores a los que dan lugar a 2 por lo que, en el medio de reacción real (no en la idealización que estamos haciendo en el modelo de cálculo) es muy probable que 1 sea favorecido con respecto a 2.

b.2 Reacción 2:

Al igual que se hizo con la reacción 1, se optimizaron las estructuras de las ORE's e intermediarios de esta reacción mediante minimización de energía.

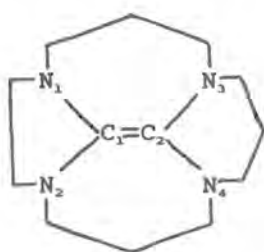
La tabla 5.2 muestra algunos de los datos estructurales para las ORE's $[C_{13}N_4R_2]1$ y $[C_{13}N_4R_2]2$.

En esta tabla puede apreciarse que también para estas ORE's existe una buena correlación entre los datos calculados y los experimentales. El promedio del valor absoluto de la diferencia entre el dato teórico y el experimental es de 0.03 Angström para $[C_{13}N_4]1$ y de 0.02 Angström para $[C_{13}N_4]2$, mientras que para los ángulos son de 4.0° y 4.3° respectivamente.

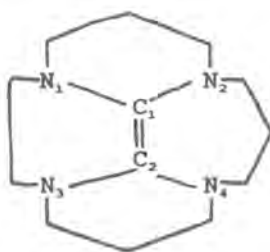
Las geometrías optimizadas mediante MMX-89 para estas especies se dan en las figuras 4.2 y 5.2.

Es importante hacer notar que tanto estas dos ORE's como las originadas en la reacción 1, mantienen sus cuatro nitrógenos y los dos carbonos que forman el enlace olefínico, prácticamente en un plano.

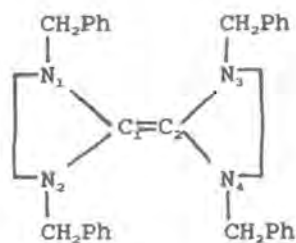
Tabla 5.2 Distancias (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) para las ORE's $[C_{13}N_4]1$ y $[C_{13}N_4]2$.



$[C_{13}N_4]1$



$[C_{13}N_4]2$



(3)

	$[C_{13}N_4]1$	$[C_{13}N_4]2$	(3)*
C_1-C_2	1.38	1.39	1.32
N_1-C_1	1.42	1.43	1.44
N_2-C_1	1.42	1.43	1.45
N_3-C_2	1.44	1.43	1.44
N_4-C_2	1.44	1.43	1.42
$N_1C_1N_2$	104.1	115.8	110.9
$N_3C_2N_4$	114.4	115.9	109.2
$N_1C_1C_2$	127.9	118.1	124.6
$N_2C_1C_2$	127.9	120.2	124.4
$N_3C_2C_1$	122.7	126.0	124.8
$N_4C_2C_1$	122.7	123.8	125.9
$N_1C_1C_2N_3$	0.8	-2.8	15.3
$N_1C_1C_2N_4$	174.6	-179.0	-168.4
$N_2C_1C_2N_3$	-174.6	175.5	-162.0
$N_2C_1C_2N_4$	-0.8	-0.8	14.4

* Estructura de rayos X (Jasim, 1987)

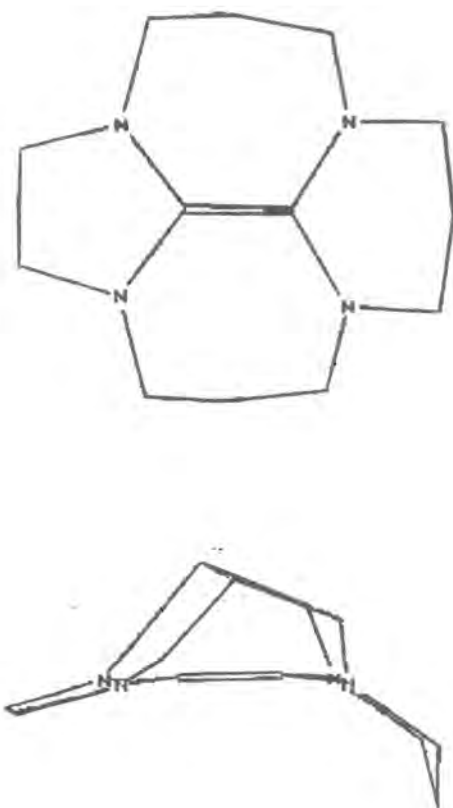


Figura 4.2 Estructura molecular de [C₁₃N₄]¹⁺ (a) sobre el plano y (b) girando la molécula 90° sobre el doble enlace.

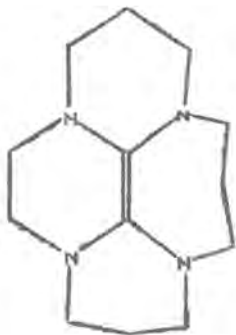
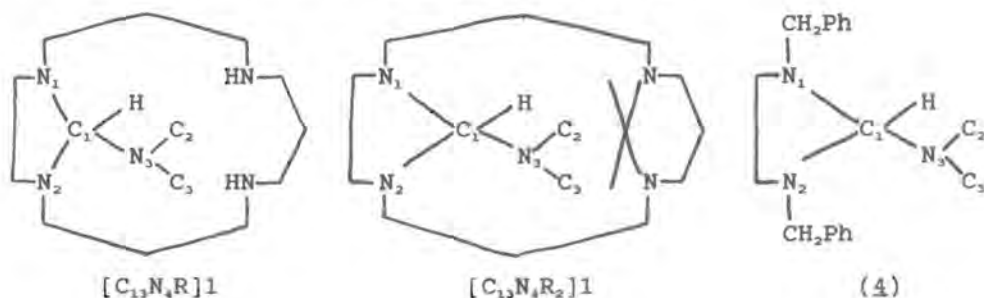


Figura 5.2 Estructura molecular de $[C_{13}N_4]_2$ (a) sobre el plano y (b) girando la molécula 90° sobre el doble enlace.

En cuanto a los intermediarios precursores de las ORE's, se optimizaron las geometrías de ambos para los dos isómeros. En la tabla 6.2 se dan algunos de los datos estructurales para $[C_{13}N_4R]1$ y $[C_{13}N_4R_2]1$ así como para la estructura (4) con fines de comparación.

Tabla 6.2 Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) para los intermediarios $[C_{13}N_4R]1$ y $[C_{13}N_4R_2]1$.



	$[C_{13}N_4R]1$	$[C_{13}N_4R_2]1$	(4) ^a
N_1-C_1	1.47	1.46	1.46
N_2-C_1	1.47	1.46	1.46
C_1-N_3	1.47	1.47	1.43
C_1-H	1.11	1.10	
$N_1C_1N_2$	107.8	109.4	101.0
$N_1C_1N_3$	110.6	113.1	110.0
$N_2C_1N_3$	109.9	111.1	116.5
$C_1N_3C_2$	111.9	111.9	115.0
$C_1N_3C_3$	113.0	113.1	117.2
N_1C_1H	111.1	108.4	
N_2C_1H	109.9	107.5	
N_3C_1H	107.6	107.3	

^a Estructura de rayos X (Chamizo, 1986).

En la anterior tabla puede verse una vez más la buena correlación entre las estructuras calculadas y la de la ORE análoga conocida experimentalmente. El promedio del valor absoluto de la diferencia entre el valor experimental y el calculado para $[C_{13}N_4R]1$ es de 0.02 Angström mientras que para $[C_{13}N_4R_2]1$ es de 0.01 Amstrong. En cuanto a los ángulos, dicho valor es de 4.3° y 4.8° respectivamente. Los intermediarios que dan lugar al producto $[C_{13}N_4]2$, tienen una estructura general muy similar a la de los intermediarios recién analizados.

Al igual que con la reacción 1, para la 2 se trató de buscar una explicación a los hechos experimentales comparando las diferencias energéticas de los productos. Esto no dió una explicación teórica de los hechos por lo que nuevamente tuvo que plantearse el cálculo de las especies intermediarias que dan lugar a las dos ORE isómeros (según el esquema 3.1).

Como puede verse en la tabla 7.2, el comportamiento de esta reacción es muy similar al de la reacción 1.

Tabla 7.2 Comparación energética entre los dos posibles isómeros $[C_{13}N_4]1$ y $[C_{13}N_4]2$ (kcal/mol).

Estructura	A	B	C	D
$[C_{13}N_4]1$	-177.8	-159.5	-144.7	-112.9
$[C_{13}N_4]2$	-177.8	-162.1	-141.1	-124.1

Los intermediarios planteados que dan lugar a ambos isómeros, son energéticamente equivalentes lo cual nos dice que ambos se obtienen en cantidades similares. Sin embargo, debido a que la entalpía de formación de $[C_{13}N_4]1$ es mayor que la de $[C_{13}N_4]2$ el producto que el modelo predice como el más favorecido es 2 y no 1. Nuevamente, esto no concuerda con lo experimentalmente observado. Estos resultados pueden apreciarse más claramente de una forma gráfica como lo muestra la figura 6.2.

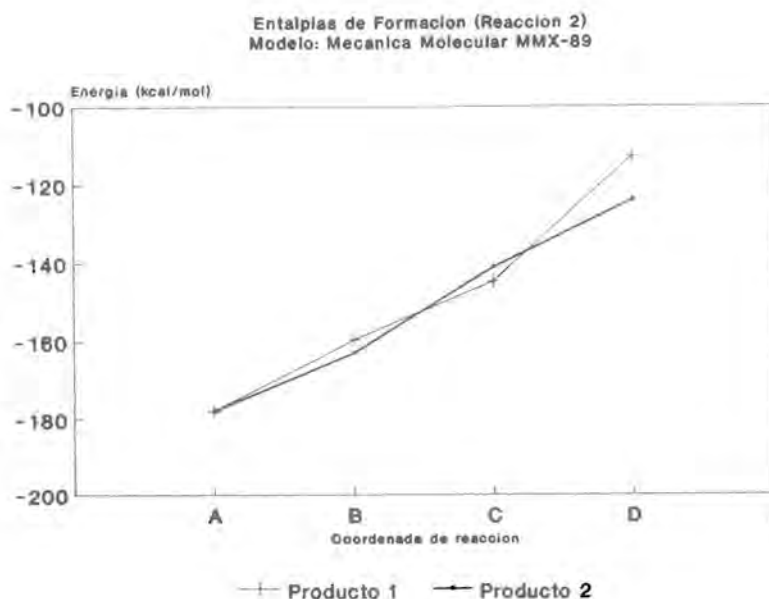


Figura 6.2 Comparación energética entre los dos posibles isómeros $[C_{13}N_4]1$ y $[C_{13}N_4]2$ para la reacción 2.

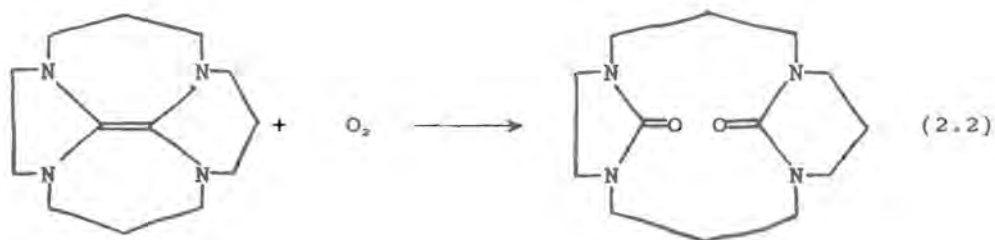
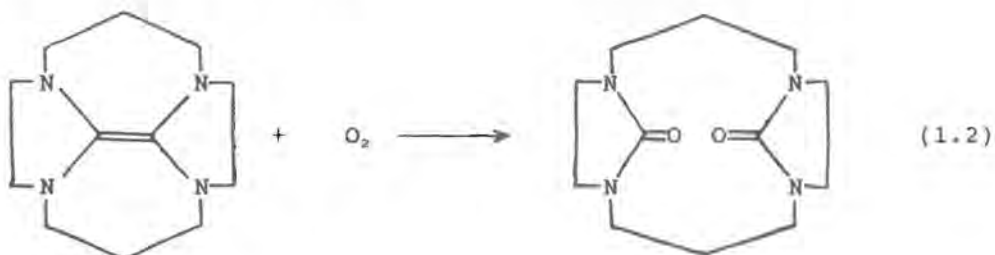
Con respecto a los momentos dipolares (ver tabla 8.2) tenemos una tendencia similar a la que presenta la reacción 1. La única diferencia apreciable está en los momentos dipolares de los productos finales en los que la tendencia observada para la reacción 1 aquí se invierte.

Tabla 8.2 Momentos dipolares (Debye) para todas las especies involucradas en la reacción 2.

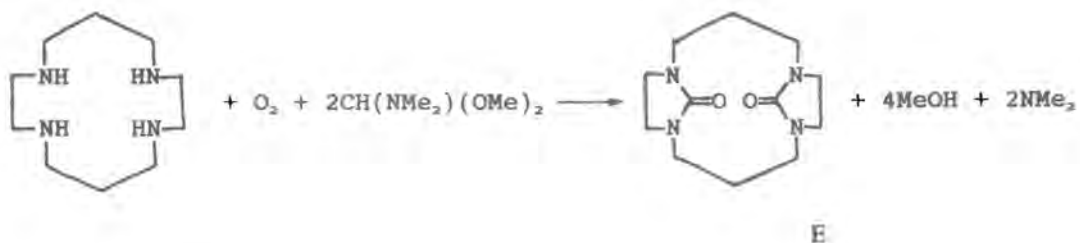
Estructura	$[C_{11}N_4]$	$[C_{11}N_4R]$	$[C_{11}N_4R_2]$	$[C_{12}N_4]$
Producto 1	2.26	2.33	0.65	0.05
Producto 2	2.26	2.17	0.54	0.10

c.2 Productos de oxidación:

Como ya se mencionó en el capítulo introductorio, las ORE endotetracíclicas son sumamente sensibles al aire y la humedad. Dicho comportamiento es conocido experimentalmente e incluso se tiene caracterizado el producto de la oxidación de la ORE derivada de la tetramina 1,4,8,11-Tetraazaciclotetradecano (Lappert & Terreros, resultados no publicados). Las reacciones de oxidación de estas olefinas se muestran en las ecuaciones 1.2 y 2.2.

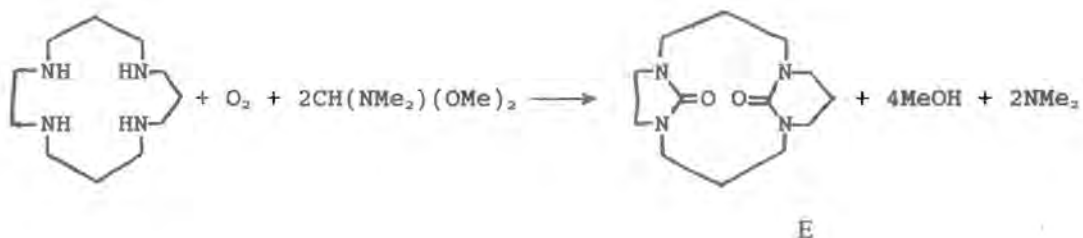


Hay que recordar que al igual que se tiene la posibilidad de isomería en las ORE, en sus productos de oxidación (cetonas) también existirá dicha posibilidad. Para estudiar lo anterior se realizaron cálculos de mecánica molecular según los esquemas 1.2 y 2.2 que se muestran a continuación.



donde: $E = \Delta H_f([\text{C}_{12}\text{N}_4\text{O}_2]) + 4\Delta H_f(\text{MeOH}) + 2\Delta H_f(\text{NMe}_2)$

Esquema 1.2: Especies involucradas en la obtención del producto de oxidación de la reacción 1.



donde: $E = \Delta H_f([\text{C}_{12}\text{N}_4\text{O}_2]) + 4\Delta H_f(\text{MeOH}) + 2\Delta H_f(\text{NMe}_2)$

Esquema 2.2: Especies involucradas en la obtención del producto de oxidación de la reacción 2.

Como ya se mencionó, se tiene caracterizado el producto de oxidación de la ORE derivada de la tetramina 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano. Al hacer dicha caracterización, se demostró que el isómero experimentalmente preferido es el $[C_{12}N_4O_2]1$ la estructura del cual se muestra en la figura 7.2.

En la figura 8.2 se presenta la estructura optimizada mediante MMX-89 para dicho producto de oxidación. Como es claro, hay una amplia correlación entre la estructura experimental y la obtenida teóricamente.

En cuanto a las entalpías de formación calculadas para cada uno de los productos de oxidación (E) se muestran en las tablas 9.2 y 10.2. En ellas se comparan dichas entalpías con las de las ORE's (D) de las cuales provienen (ver esquemas 2.1 y 3.1).

Tabla 9.2 Comparación energética de los dos posibles productos de oxidación $[C_{12}N_4O_2]1$ y $[C_{12}N_4O_2]2$ según el esquema 1.2

Estructura	D	E
Producto 1	-105.7	-317.4
Producto 2	-128.7	-297.8

Tabla 10.2 Comparación energética de los dos posibles productos de oxidación $[C_{13}N_4O_2]1$ y $[C_{13}N_4O_2]2$ según el esquema 2.2

Estructura	D	E
Producto 1	-112.9	-320.7
Producto 2	-124.1	-310.6

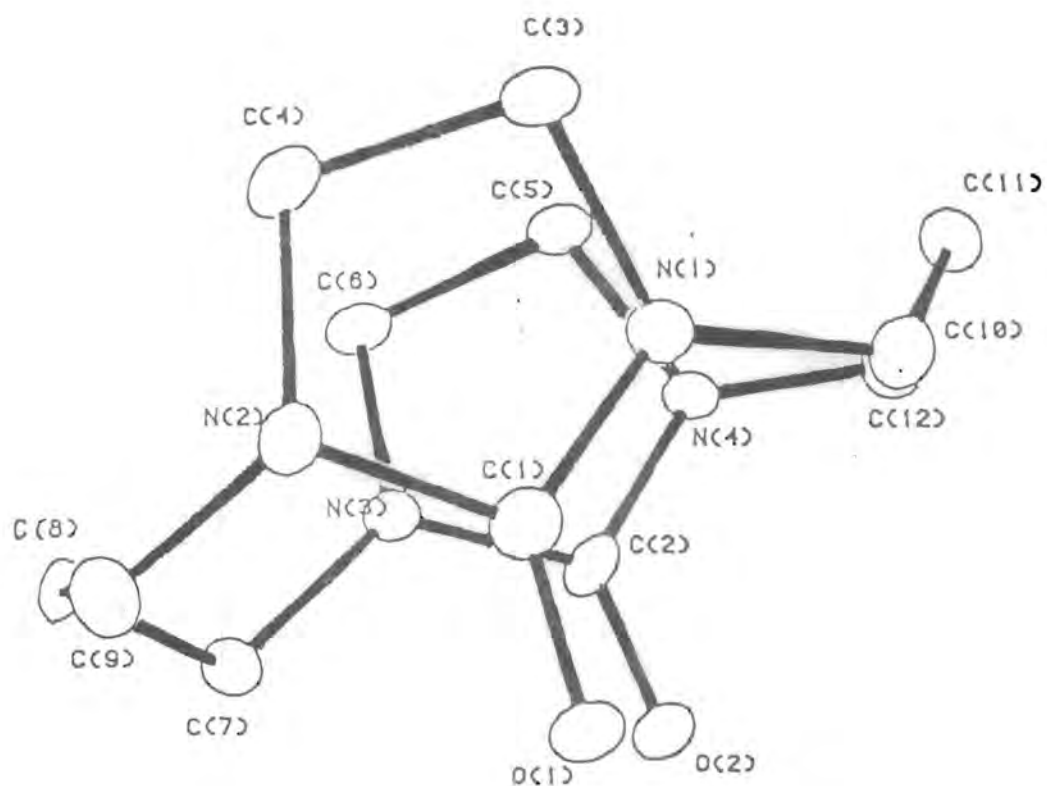


Figura 7.2 Estructura de $[C_{12}N_4O_2]1$ obtenida experimentalmente (rayos X).

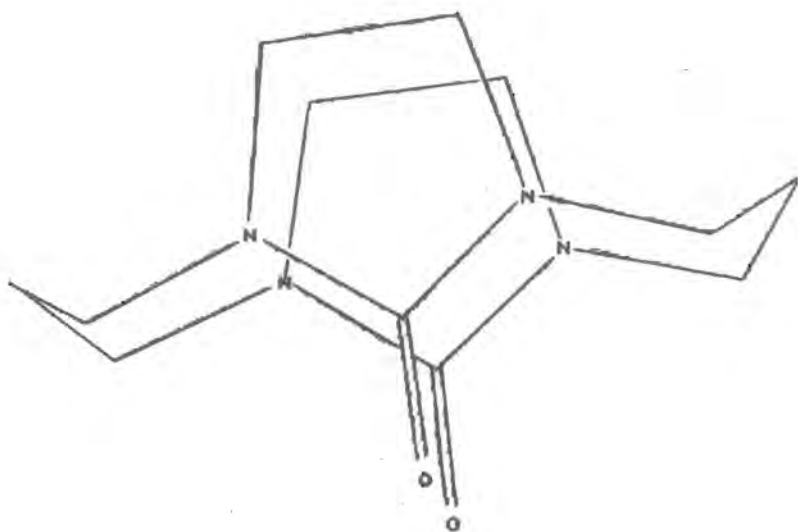


Figura 8.2 Estructura de $[C_{12}N_4O_2]1$ obtenida mediante MMX-89.

Es muy importante notar de las anteriores tablas, que la tendencia energética en los productos de oxidación se invierte en relación a las ORE's. El producto de oxidación tipo 1 es termodinámicamente más estable que el tipo 2, lo cual se corrobora experimentalmente con la estructura caracterizada mostrada en la figura 7.2.

Esto podría ser un hecho trascendente si recordamos que una buena parte de la evidencia experimental para la supuesta preferencia por los productos tipo 1 en las ORE's, es indirecta (caracterización de carbenos metálicos y productos de oxidación).

En cuanto a los momentos dipolares, el producto de oxidación 1 en ambas reacciones posee un momento dipolar mayor que el del producto 2. Esto puede apreciarse en la tabla 11.2.

Tabla 11.2 Momentos dipolares (Debye) para los productos de oxidación de las ORE.

Estructura	Momento Dipolar
$[C_{12}N_4O_2]1$	0.23
$[C_{12}N_4O_2]2$	0.03
$[C_{13}N_4O_2]1$	0.82
$[C_{13}N_4O_2]2$	0.68

III-CONCLUSIONES

La correlación entre los datos estructurales calculados mediante MMX-89 y los conocidos experimentalmente para estructuras análogas, es buena, lo cual da confianza en las predicciones estructurales del método.

Mediante los cálculos de mecánica molecular ha sido posible explicar parcialmente la preferencia por los isómeros tipo 1 en las reacciones de obtención de olefinas ricas en electrones endotetracíclicas. Este hecho no se debe a la estabilidad relativa de los productos sino a la de los intermediarios de la reacción. Dichos intermediarios para cada uno de los dos isómeros (en ambas reacciones) son equivalentes energéticamente, sin embargo existe una diferencia importante en sus momentos dipolares, siendo mayor el de la especie que da lugar a los isómeros tipo 1. Debido a que las reacciones se llevan a cabo en un disolvente polar (etanol) es de pensar que la polaridad de las moléculas determine la preferencia por los isómeros tipo 1. Para demostrar esto, sería necesario utilizar un modelo de cálculo en el que se tomen en cuenta las interacciones con el disolvente (esto se intento hacer en MMX-89 cambiando la constante dieléctrica del medio sin embargo dio resultados físicamente inconsistentes).

Los cálculos realizados muestran que la tendencia energética se invierte al pasar de las ORE's a los correspondientes productos de oxidación, lo cual coincide con la caracterización experimental previamente conocida de uno de los productos de oxidación.

Capítulo 3

Análisis Teórico Mediante Austin Model 1 (AM1)

I-INTRODUCCION

Se hicieron calculos de AM1 con optimización de geometría para las distintas especies involucradas en las reacciones de síntesis de las olefinas ricas en electrones endotetracíclicas obteniéndose resultados que permiten dar una mejor explicación a los hechos observados experimentalmente. Dichos cálculos se realizaron en el Instituto de Materiales de la UNAM utilizando una terminal de la computadora CRAY. El programa utilizado fue el AM1 incorporado al paquete MOPAC version 6.0.

a.3 Generalidades de AM1:

Los métodos semiempíricos de cálculo buscan construir un conjunto de orbitales moleculares para ser ocupados por los electrones asignados a la molécula. Para ello, dichos métodos generalmente utilizan combinaciones lineales de los orbitales atómicos (LCAO) centrados en cada uno de los átomos constitutivos de la molécula.

Uno de los métodos semiempíricos más utilizados hasta la fecha, es el MNDO desarrollado en 1977 por Dewar y sus colaboradores (Dewar & Thiel 1977a).

Este método se limita a tratar los electrones de valencia y los considera como inmersos en un campo constante constituido por los electrones internos y el núcleo de los átomos (aproximación del "core").

La energía total de la molécula se calcula como la suma de la energía electrónica (E_{el}) más la suma de todas las repulsiones (E_{AB}^{core}) entre los "cores" de los átomos (llamémosles a dichos átomos A y B). En la ecuación 1 se muestra la anterior expresión.

$$E_{mol}^{tot} = E_{el} + \sum_{A < B} E_{AB}^{core} \quad (1)$$

Lo que el método busca mediante un proceso iterativo, es llegar a un conjunto de OM para el cual la energía electrónica (E_{el}) sea un mínimo y con ello poder decir que el cálculo ha convergido.

Ya que se ha llegado a esto, el método optimiza la geometría para la molécula calculada para después pasar al análisis poblacional (en el se calculan las cargas atómicas, momentos dipolares y traslapes).

La entalpía de formación de la molécula es calculada mediante una expresión en la que se incluye la energía total de la molécula, la energía electrónica de cada átomo y el valor experimental de las entalpías de formación de cada átomo en la molécula.

A pesar de lo ampliamente utilizado que ha sido este método, presenta una serie de fallas. Con el objetivo de aminorar dichos problemas, Dewar y sus colaboradores desarrollaron en 1985 un nuevo método llamado Austin Model 1 (AM1) el cual se basa en MNDO (Dewar et al, 1985).

Uno de los problemas que el antiguo método semiempírico presentaba, eran fallas al tratar de reproducir puentes de hidrógeno. Esto se debe en parte, a una sobreestimación de las repulsiones interatómicas, por lo que la manera de corregir esta falla, fue modificando la función que representa las repulsiones del core. Estas modificaciones han hecho de AM1 un método semiempírico de cálculo que reproduce de mejor manera los potenciales de ionización, momentos dipolares, entalpías y estructura de las moléculas. Especialmente ha encontrado mejoras en moléculas de gran tamaño.

En la tabla 1.3 se muestran los errores absolutos promedio reportados por M.J. Dewar y sus colaboradores (Dewar et al, 1985) para especies que contienen oxígeno o nitrógeno como heteroátomo.

Tabla 1.3 Errores absolutos promedio para momentos dipolares, entalpías de formación y energías de ionización en AM1.

Dato medido	Error absoluto promedio
Momento Dipolar (D)	0.26
Potenciales de ionización (eV)	0.40
Entalpía (kcal/mol)	5.88

b.3 Justificación:

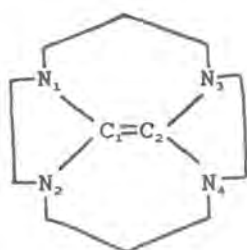
Como se discutirá más adelante, la mecánica molecular es un método en el que la parametrización energética no es completa para las estructuras con las que hemos trabajado. Esto llevó a cuestionar la validez del análisis teórico realizado y por ello se hicieron una serie de cálculos utilizando un método más poderoso (semiempírico) como es AM1.

II-ANALISIS TEORICO

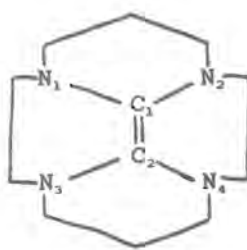
a.3 Reacción 1

Al igual que se hizo con MMX-89, con AM1 se optimizaron las geometrías de las diversas especies involucradas en la reacción 1. En la tabla 2.3 se dan algunos de los datos estructurales calculados para las ORE's $[C_{12}N_4]_1$ y $[C_{12}N_4]_2$ así como los datos experimentales para la estructura (2).

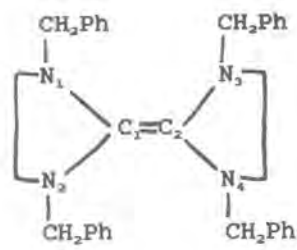
Tabla 2.3 Distancias (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) para las ORE's [C₁₂N₄]1 y [C₁₂N₄]2.



[C₁₂N₄]1



[C₁₂N₄]2



(3)

	[C ₁₂ N ₄]1	[C ₁₂ N ₄]2	(3) ^a
C ₁ -C ₂	1.38	1.40	1.32
N ₁ -C ₁	1.45	1.44	1.44
N ₂ -C ₁	1.46	1.44	1.45
N ₃ -C ₂	1.45	1.43	1.44
N ₄ -C ₂	1.45	1.43	1.42
N ₁ C ₁ N ₂	112.7	116.1	110.9
N ₃ C ₂ N ₄	112.6	115.8	109.2
N ₁ C ₁ C ₂	124.7	121.9	124.6
N ₂ C ₁ C ₂	122.6	122.3	124.4
N ₃ C ₂ C ₁	124.7	121.9	124.8
N ₄ C ₂ C ₁	122.6	121.9	125.9
N ₁ C ₁ C ₂ N ₃	1.3	-7.7	15.3
N ₁ C ₁ C ₂ N ₄	-179.1	-15.7	-168.4
N ₂ C ₁ C ₂ N ₃	-179.0	168.7	-162.0
N ₂ C ₁ C ₂ N ₄	0.6	167.9	14.4

^a Estructura de rayos X (Jasim, 1987).

Las geometrías optimizadas mediante AM1 para ambas olefinas se dan en las figuras 1.3 y 2.3.

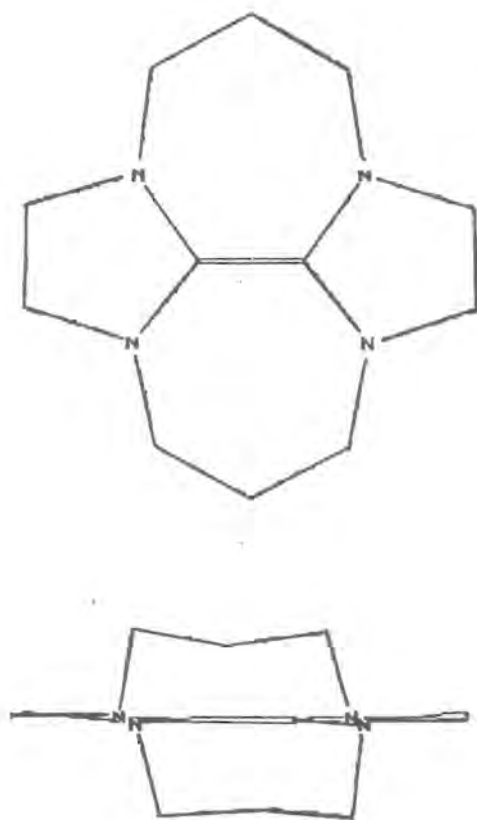


Figura 1.3 Estructura molecular de [C₁₂N₄]¹⁺ (a) sobre el plano y (b) girando la molécula 90° sobre el doble enlace.

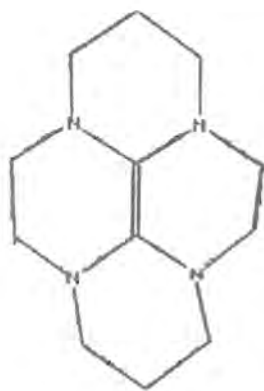


Figura 2.3 Estructura molecular de $[C_{12}N_4]^{2+}$ (a) sobre el plano y (b) girando la molécula 90° sobre el doble enlace.

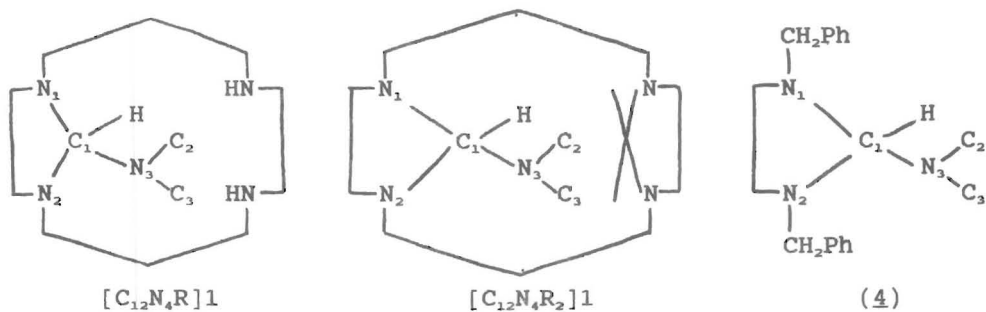
De la tabla 1.3 se puede ver que la geometría de las ORE's optimizada mediante AM1 es muy parecida a la geometría caracterizada experimentalmente para la ORE análoga (3).

El promedio del valor absoluto de la diferencia entre el dato experimental y el teórico es de 0.02 Angström para las distancias de enlace en ambas ORE's. El mismo valor para los ángulos de enlace es de 1.8° para $[C_{12}N_4]1$ y de 3.9° para $[C_{12}N_4]2$.

En la tabla 3.3 se dan los datos estructurales para los dos intermediarios precursores de la especie $[C_{12}N_4]1$ así como los de la estructura (4) caracterizada experimentalmente.

A diferencia de lo que ocurre con las ORE's, los datos estructurales calculados para los intermediarios, difieren considerablemente de los experimentales. Los valores promedio de las diferencias son de 0.05 Angström para las distancias de enlace de ambos intermediarios y de 4.4° y 4.3° para los ángulos de enlace de $[C_{12}N_4R]1$ y $[C_{12}N_4R_2]1$ respectivamente.

Tabla 3.3 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para los intermediarios $[C_{12}N_4R]1$ y $[C_{12}N_4R_2]1$.



	$[C_{12}N_4R]1$	$[C_{12}N_4R_2]1$	(4) ^a
N_1-C_1	1.51	1.51	1.46
N_2-C_1	1.51	1.51	1.46
C_1-N_3	1.49	1.48	1.43
C_1-H	1.14	1.14	
$N_1C_1N_2$	108.4	107.3	101.0
$N_1C_1N_3$	111.7	115.4	110.0
$N_2C_1N_3$	110.8	112.7	116.5
$C_1N_3C_2$	111.8	111.9	115.0
$C_1N_3C_3$	113.0	114.3	117.2
N_1C_1H	108.5	107.7	
N_2C_1H	109.2	107.3	
N_3C_1H	108.3	106.1	

^a Estructura de rayos X (Chamizo, 1986).

Utilizando el esquema de cálculo 2.1, se analizaron las diferencias energéticas de todas las especies involucradas en la obtención de cada uno de los isómeros.

Como puede verse en la tabla 4.3, la tendencia de los resultados obtenidos mediante este método, es muy similar a la calculada con mecánica molecular.

Tabla 4.3 Comparación energética entre los dos posibles isómeros $[C_{12}N_4]1$ y $[C_{12}N_4]2$ (kcal/mol)

Estructura	A	B	C	D
Producto 1	-185.7	-166.7	-143.2	-173.6
Producto 2	-185.7	-158.0	-143.1	-182.1

Estos resultados se aprecian más claramente de forma gráfica en la figura 3.3.

Entalpias de Formacion (Reaccion 1)
Modelo: Austin Model 1 (AM1)

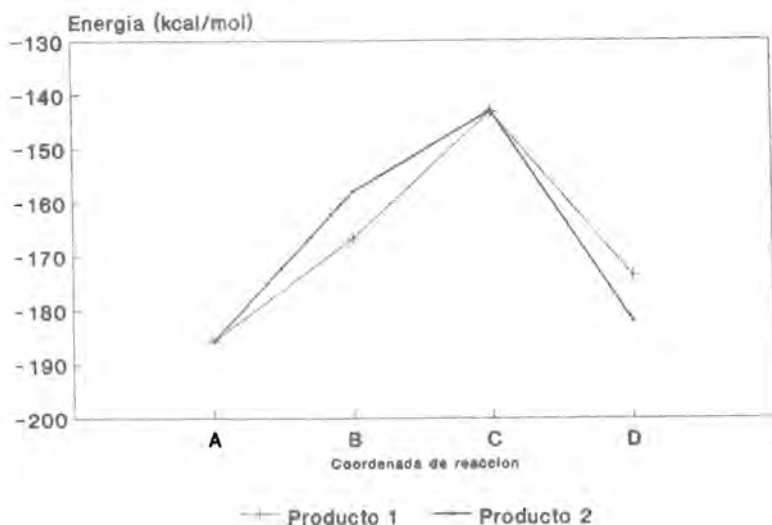


Figura 3.3 Comparación energética de los dos posibles isómeros $[C_{12}N_4]1$ y $[C_{12}N_4]2$ para la reacción 1.

Existen dos diferencias importantes entre estos cálculos y los hechos con mecánica molecular. La primera, son los valores de entalpía de los intermediarios $[C_{10}N_4R]1$ y $[C_{10}N_4R]2$: como puede verse en la tabla y figura 1, estos isómeros no son energéticamente equivalentes siendo más estable el que da lugar a la ORE $[C_{12}N_4]1$ (producto obtenido experimentalmente). La segunda diferencia importante, es que los productos son energéticamente más estables que sus precursores inmediatos lo cual no se observa en los cálculos hechos con mecánica molecular.

Estas dos diferencias son importantes ya que ayudan a explicar de una forma más clara los resultados experimentales observados. El que el intermediario $[C_{10}N_4R]1$ sea más estable que su isómero, permite decir que se formará en mayor proporción el primero lo cual puede reflejarse en una mayor proporción de la ORE $[C_{12}N_4]1$ con respecto a su isómero. A pesar de ello, es importante decir que esta no es una evidencia suficiente para explicar la preferencia por la ORE $[C_{12}N_4]1$.

Al igual que los resultados obtenidos con mecánica molecular, los valores de momentos dipolares calculados con AM1, son mayores para las especies tipo 1 (ver tabla 5.3). Recordando que el disolvente en el que se lleva a cabo la reacción es polar (etanol), podemos pensar que las especies tipo 1 serán cinética y termodinámicamente favorecidas en dicho disolvente. Esto permite proponer que el control de la reacción sea a nivel de los intermediarios.

Tabla 5.3 Momentos dipolares (Debye) para todas las especies involucradas en la reacción 1.

Estructura	$[C_{10}N_4]$	$[C_{10}N_4R]$	$[C_{10}N_4R_2]$	$[C_{12}N_4]$
Producto 1	0,41	2,25	1,18	0,16
Producto 2	0,41	2,10	0,29	0,76 *

Además de los datos hasta aquí presentados, mediante los cálculos con AM1 se pudo obtener información acerca de los orbitales moleculares así como algunas propiedades electrónicas.

En la tabla 6.3 se muestran los potenciales de ionización de todas las especies involucradas en esta reacción.

Tabla 6.3 Potenciales de ionización (eV) para todas las especies involucradas en la reacción 1.

Estructura	[C ₁₀ N ₄]	[C ₁₀ N ₄ R]	[C ₁₀ N ₄ R ₂]	[C ₁₂ N ₄]
Producto 1	8.857	8.737	8.817	7.468
Producto 2	8.857	8.628	8.866	7.107

Los potenciales de ionización de las ORE son relativamente bajos lo cual habla de su capacidad donadora de electrones (recordar que las olefinas ricas en electrones se caracterizan por ser especies fuertemente reductoras).

En cuanto a los orbitales moleculares generados para las ORE se obtuvo que en ambos casos el HOMO es un orbital de enlace C-C y de antienlace C-N. Los seis átomos que participan considerablemente en dicho OM son los dos carbonos olefínicos y los cuatro nitrógenos unidos a éstos. El valor de energía del HOMO así como los coeficientes para cada uno de los orbitales atómicos que más participan en dicho OM se dan en la tabla 7.3

Tabla 7.3 Energía del HOMO (eV) y coeficientes de orbitales atómicos que participan considerablemente en el OM.

	[C ₁₂ N ₄]1	[C ₁₂ N ₄]2
Energía HOMO	-7.468	-7.107
Coeficientes		
C ₅ P _x	-0.465	-0.476
C ₆ P _z	-0.460	-0.468
N ₁ P _x	0.278	0.259
N ₂ P _z	0.249	0.252
N ₃ P _x	0.276	0.293
N ₄ P _z	0.253	0.287

El LUMO en las ORE es un orbital de antienlace C-C en el que los átomos que mas contribuyen son los dos carbonos del enlace olefínico. En la tabla 8.3 se muestran los valores de energía para el LUMO así como los coeficientes de los orbitales atómicos que más participan.

Tabla 8.3 Energía del LUMO (eV) y coeficientes de orbitales atómicos que participan considerablemente en el OM.

	[C ₁₂ N ₄]1	[C ₁₂ N ₄]2
Energía LUMO	1.361	1.347
Coeficientes		
C ₅ P _x	0.620	0.584
C ₆ P _z	-0.620	-0.573

En la figura 4.3 se representan graficamente en una escala de energía los orbitales HOMO y LUMO de la ORE [C₁₂N₄]1. Los de la ORE [C₁₂N₄]2 son prácticamente iguales a los de su isómero.

Representación esquemática
del HOMO y LUMO.

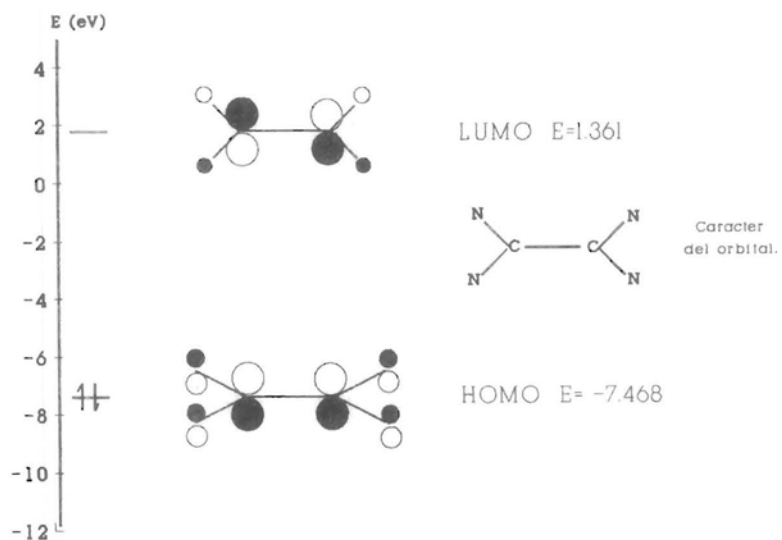


Figura 4.3 Representación esquemática del HOMO y LUMO de $[C_{12}N_4]^{1+}$.

La distribución de cargas atómicas netas en la parte central de las ORE, muestra que la mayor cantidad de carga negativa se encuentra sobre los nitrógenos (unidos a los carbonos olefinicos) lo cual es de esperar por la mayor electronegatividad de dichos átomos. En la tabla 9.3 se muestran los valores de carga sobre cada átomo para ambas olefinas.

Tabla 9.3 Carga atómica neta para la parte central de las ORE $[C_{12}N_4]1$ y $[C_{12}N_4]2$.

Atomo	$[C_{12}N_4]1$	$[C_{12}N_4]2$
C ₅	-0.02	-0.03
C ₆	-0.01	-0.02
N ₁	-0.18	-0.20
N ₂	-0.17	-0.20
N ₃	-0.18	-0.19
N ₄	-0.17	-0.19

Hasta el momento hemos analizado los orbitales moleculares y las cargas atómicas netas únicamente para los productos de la reacción. Creemos que es importante mencionar algunas de las cargas atómicas netas calculadas sobre los átomos de las demas especies que intervienen en la reacción ya que ello nos permitirá apoyar lo que se conoce sobre la ruta de síntesis.

Los esquemas de cálculo planteados en el capítulo inicial, se apoyan en información experimental conocida sobre reacciones análogas a las que estamos analizando.

La ruta anterior propone una reacción entre la tetraamina y el N,N,

dimetilformamida dimetilacetal seguida por una reacción intramolecular en la que se genere el primer intermediario de la ruta: el $[C_{10}N_4R]1$ o $[C_{10}N_4R]2$.

En la tabla 10.3 se muestran las cargas atómicas netas sobre los nitrógenos de la tetramina y en la figura 5.3 se especifica la carga neta sobre el carbono central del N,N, dimetilamina dimetilacetal.

Tabla 10.3 Cargas atómicas netas sobre los átomos centrales de la tetramina $[C_{10}N_4]$.

Atomos	Carga atómica
N ₁	-0.31
N ₂	-0.33
N ₃	-0.32
N ₄	-0.34

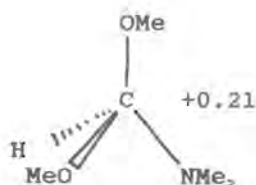


Figura 5.3 Carga generada sobre el carbon central del N,N-dimetilformamida dimetilacetal

Los nitrógenos de la tetramina están cargados negativamente mientras que el átomo de carbono central del N,N, dimetilformamida dimetilacetal lo está positivamente. Esto permite que haya un ataque nucleofílico de alguno de los nitrógenos hacia el carbono para que, posteriormente, éste sufra un segundo ataque nucleofílico (ahora intramolecular) generando el primer intermediario. Este intermediario posee la cargas atómicas netas mostradas en la tabla 11.3.

Tabla 11.3 Cargas atómicas netas sobre los átomos centrales de los intermediarios $[C_{10}N_4R]1$ y $[C_{10}N_4R]2$.

Atomos	$[C_{10}N_4R]1$	$[C_{10}N_4R]2$
N ₁	-0.23	-0.27
N ₂	-0.24	-0.31
N ₃	-0.31	-0.28
N ₄	-0.32	-0.30

Los átomos de nitrógeno que aun están unidos al hidrógeno (el 3 y el 4 para el intermediario 1 y el 2 y 4 para el intermediario 2) poseen una carga atómica neta negativa y pueden atacar al átomo de carbono central (cargado positivamente) de una segunda molécula de N,N, dimetilformamida dimetilacetal. Esto, seguido de un segundo ataque nucleofílico (intramolecular) sobre el átomo de carbono, genera el segundo intermediario en la ruta de síntesis: el $[C_{10}N_4R_2]1$ ó el $[C_{10}N_4R_2]2$ dependiendo cuál sea el precursor.

Finalmente, estas dos especies dan lugar a la correspondiente ORE.

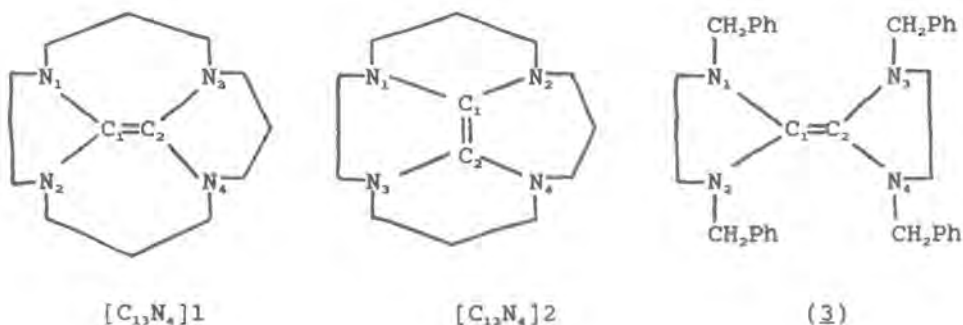
b.3 Reacción 2:

Para la reacción 2, los cálculos que hemos realizado hasta el momento con AM1, son el de la materia prima $[C_{13}N_4]$ y el de las dos olefinas $[C_{13}N_4]1$ y $[C_{13}N_4]2$.

En la tabla 12.3 se muestran algunos de los datos estructurales para estas dos olefinas, así como para la estructura (3), con fines de comparación. De ello se puede observar que hay una diferencia importante en la longitud de enlace C_1-C_2 , ya que el método predice una distancia considerablemente mayor (0.08 y 0.07 Anström) que el dato experimental reportado. Respecto a las demás distancias, la correlación entre los valores calculados y los experimentales es muy buena.

Para los ángulos de enlace, hay ciertas diferencias importantes las cuales podemos atribuir a que las estructuras calculadas son análogas pero no iguales a la olefina (3) experimentalmente caracterizada. Esta diferencia es especialmente clara para el ángulo $N_2C_2N_4$ de la ORE $[C_{13}N_4]1$ (ver estructuras en la tabla 12.3).

Tabla 12.3 Distancias (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) para las ORE's $[C_{13}N_4]1$ y $[C_{13}N_4]2$.



	$[C_{13}N_4]1$	$[C_{13}N_4]2$	(3)
C_1-C_2	1.39	1.40	1.32
N_1-C_1	1.44	1.44	1.44
N_2-C_1	1.45	1.44	1.45
N_3-C_2	1.43	1.44	1.44
N_4-C_2	1.44	1.44	1.42
$N_1C_1N_2$	112.3	117.7	110.9
$N_3C_2N_4$	122.3	120.4	109.2
$N_1C_1C_2$	124.1	123.0	124.6
$N_2C_1C_2$	123.3	119.2	124.4
$N_3C_2C_1$	119.5	120.8	124.8
$N_4C_2C_1$	118.1	118.6	125.9
$N_1C_1C_2N_3$	-2.0	-0.4	15.3
$N_1C_1C_2N_4$	173.7	174.7	-168.4
$N_2C_1C_2N_3$	-174.8	-178.0	-162.0
$N_2C_1C_2N_4$	0.9	-2.8	14.4

Las estructuras optimizadas mediante AM1 para las ORE's $[C_{13}N_4]1$ y $[C_{13}N_4]2$ se muestran en las figuras 6.3 y 7.3

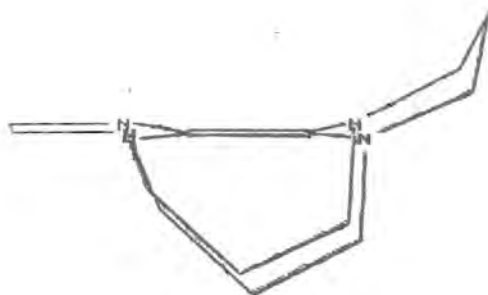
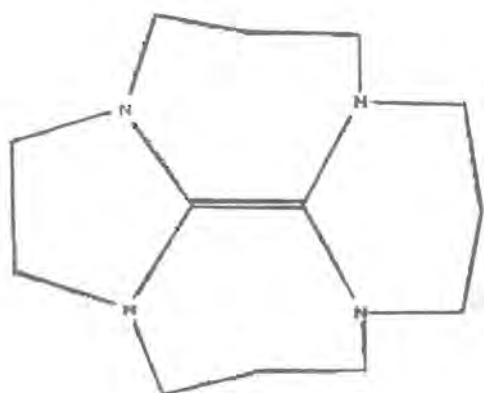


Figura 6.3 Estructura molecular de $[C_{13}N_4]1$ (a) sobre el plano y (b) girando la molécula 90° sobre el doble enlace.

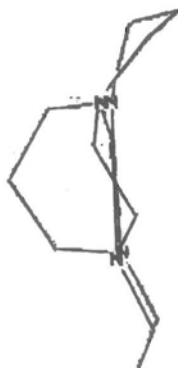
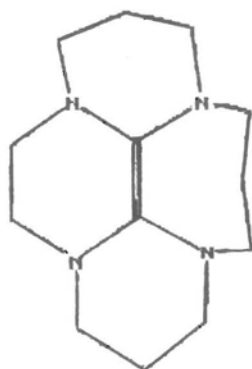


Figura 7.3 Estructura molecular de [C₁₃N₄]²⁺ (a) sobre el plano y (b) girando la molécula 90° sobre el doble enlace.

Al hacer la optimización de geometría mediante AM1, también se obtuvieron los valores energéticos involucrados en la reacción. Aunque aun no contamos con las entalpías de formación de los intermediarios de esta reacción, en la tabla 13.3 puede verse la comparación energética para ambos isómeros.

Tabla 13.3 Comparación energética entre los dos posibles isómeros $[C_{13}N_4]1$ y $[C_{13}N_4]2$ (kcal/mol).

Estructura	A	D
Producto 1	-189.1	-176.8
Producto 2	-189.1	-185.3

Al igual que ocurre con la reacción 1, el producto termodinámicamente más estable es el $[C_{13}N_4]2$ y no el $[C_{13}N_4]1$ no pudiéndose explicar con esto la información experimental.

En la tabla 14.3 se muestran los momentos dipolares calculados con AM1 para la materia prima y los productos.

Tabla 14.3 Momentos dipolares (Debye) para la materia prima y los dos productos.

Estructura	$[C_{11}N_4]$	$[C_{13}N_4]$
Producto 1	3.21	3.48
Producto 2	3.21	1.25

El momento dipolar del producto 1 es mayor que el del producto 2; como ya se mencionó anteriormente, la reacción se lleva a cabo en un disolvente polar lo cual favorece a las especies con momentos dipolares altos. Esto podría ayudar a explicar el que 1 se obtenga como producto mayoritario experimentalmente.

Con respecto a la información electrónica calculada, en la tabla 15.3 se muestran los potenciales de ionización tanto para la materia prima como para las dos ORE.

Tabla 15.3 Potenciales de ionización (eV) para la materia prima y las dos ORE obtenidas en la reacción 2.

Estructura	[C ₁₁ N ₄]	[C ₁₃ N ₄]
Producto 1	8.722	7.326
Producto 2	8.722	7.153

En cuanto a los orbitales moleculares generados para las ORE se tiene que en ambos caso el HOMO es un orbital de enlace C-C y de antienlace C-N. Los átomos que participan mayoritariamente en este OM, son los dos carbonos olefínicos y los cuatro nitrógenos unidos a los mismos.

En la tabla 16.3 se muestra el valor de energía para el HOMO así como los coeficientes de los orbitales atómicos que más participan en dicho OM.

Tabla 16.3 Energía del HOMO (eV) y coeficientes de orbitales atómicos que participan considerablemente en el OM.

	[C ₁₃ N ₄]1	[C ₁₃ N ₄]2
Energía HOMO	-7.326	-7.153
Coeficientes		
C ₅ P _z	0.429	-0.465
C ₆ P _z	0.522	-0.448
N ₁ P _z	-0.268	0.280
N ₂ P _z	-0.283	0.333
N ₃ P _z	-0.180	0.211
N ₄ P _z	-0.223	0.203

En cuanto al LUMO, es un orbital molecular de antienlace C-C en el que los orbitales atómicos que más participan, son los P_z de los dos átomos de carbono del enlace olefínico.

En la tabla 17.3 se muestra el valor de energía del LUMO así como los coeficientes de los orbitales atómicos.

Tabla 17.3 Energías del LUMO (eV) y coeficientes de orbitales atómicos que participan considerablemente en el OM.

	[C ₁₃ N ₄]1	[C ₁₃ N ₄]2
Energía LUMO	1.367	1.434
Coeficientes		
C ₅ P _z	-0.589	-0.616
C ₆ P _z	0.615	0.620

En la figura 8.3 puede verse la representación gráfica de los orbitales HOMO y LUMO para la ORE [C₁₃N₄]1. Este esquema es prácticamente igual para la ORE [C₁₃N₄]2.

Representación esquemática
del HOMO y LUMO.

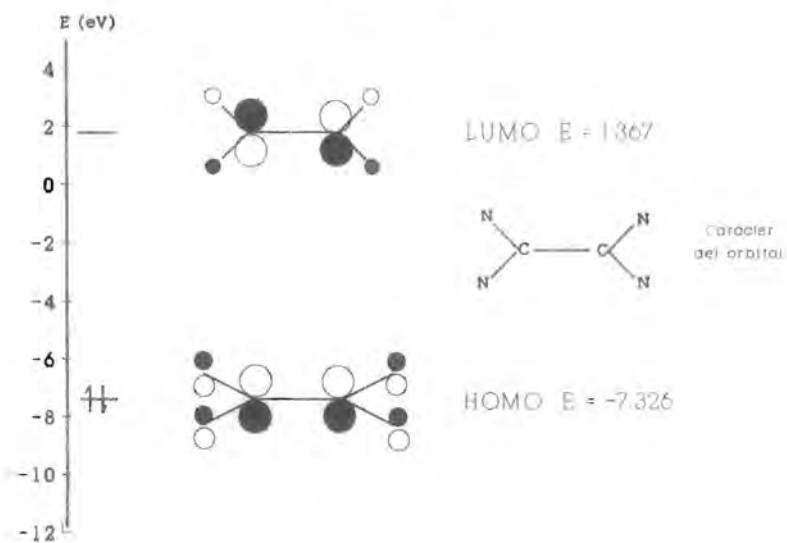


Figura 8.3 Representación esquemática del HOMO y LUMO de $[C_{13}N_4]^+$.

La distribución de cargas netas en los átomos centrales de ambas ORE, muestra que sobre los átomos de nitrógeno se encuentra la mayor cantidad de carga negativa, lo cual es de esperar recordando que el nitrógeno es más electronegativo que el carbon. En la tabla 18.3 se muestran dichas cargas para cada una de las ORE.

Tabla 18.3 Carga atómica neta para la parte central de las ORE $[C_{13}N_4]1$ y $[C_{13}N_4]2$.

Atomo	$[C_{13}N_4]1$	$[C_{13}N_4]2$
C ₅	0.05	0.00
C ₆	-0.02	0.01
N ₁	-0.20	-0.23
N ₂	-0.20	-0.23
N ₃	-0.23	-0.19
N ₄	-0.23	-0.20

III-CONCLUSIONES

Aunque las estructuras optimizadas mediante AM1 presentan algunas distancias y ángulos de enlace considerablemente distintas a los valores experimentales, las geometrías obtenidas son bastante buenas.

Al igual que los cálculos hechos con mecánica molecular, los de AM1 no explican totalmente los resultados experimentales previamente obtenidos. Nuevamente se predice que el producto 2 es termodinámicamente más estable que el 1 y que los intermediarios de la reacción son energéticamente equivalentes. Sin embargo, si observamos los momentos dipolares, podemos plantear como hipótesis que el control de la reacción se debe a las interacciones entre las especies intermediarias y el disolvente. Las especies que dan lugar a los productos tipo 1, tienen momentos dipolares mayores por lo que su interacción con el disolvente (polar) es favorecida.

El potencial de ionización determinado para las ORE's es relativamente bajo, lo cual ayuda a explicar el comportamiento químico de dichos compuestos (especies reductoras y carácter básico). Es importante decir que AM1 es un método que sobrevalora los potenciales de ionización (Dewar et al, 1985) por lo que podemos esperar que dichos potenciales sean aún menores.

Mediante este método ha sido posible apoyar la ruta de reacción propuesta inicialmente (ver capítulo 1). Esto se puede concluir a

partir de los resultados de cargas atómicas netas ya discutidos.

Los orbitales moleculares HOMO para todas las olefinas calculadas tienen valores de energías y coeficientes atómicos similares. En todos los casos el HOMO es un orbital de enlace C-C y de antienlace C-N mientras que el LUMO es un orbital de antienlace C-C.

Capítulo 4

Comparación de métodos

El objetivo inicial de este trabajo era contar con un método sencillo y rápido (MMX-89) para explicar la posibilidad de isomería en las dos reacciones de obtención de ORE's endotetracíclicas conocidas hasta el momento. Con ello se tendrían bases para modelar un grupo de reacciones análogas que aún no han sido llevadas a cabo experimentalmente.

Como se habrá podido ver a lo largo de este trabajo, el problema de la posibilidad de isomería ha resultado ser más complicado de lo esperado: la estabilidad termodinámica de los productos no explica por sí sola la preferencia experimental por un tipo de producto. Esto nos llevó a replantear el problema tanto en el aspecto químico (proponer los precursores de las ORE's como posibles puntos de control termodinámico y posibilidad de interacciones con el disolvente) como en el aspecto de metodología de cálculo.

En la metodología de cálculo se decidió utilizar un método más potente (AM1) con el cual podríamos tener más certeza en nuestros resultados.

Este capítulo tiene como objetivo comparar los dos métodos de cálculo y analizar las ventajas y desventajas de cada uno.

a.4 Mecánica molecular: un método clásico.

Como ya se comentó brevemente en el capítulo 2, mecánica molecular se basa en un modelo clásico en el que la molécula es considerada como un conjunto de átomos unidos entre sí por fuerzas sencillas que no incluyen parámetros cuánticos. A pesar de esta sobresimplificación, este método ha resultado ser muy útil para describir de una forma rápida y efectiva una gran cantidad de estructuras.

A pesar de ello, una de las debilidades que pudimos observar en este método, es la dificultad que presenta para encontrar sistemáticamente el mínimo "absoluto" de una molécula (conformero más estable termodinámicamente). Las estructuras con las que trabajamos (especialmente los intermediarios) tienen un buen número de conformaciones relativamente estables lo cual lleva al método a toparse con una gran cantidad de mínimos locales (valores de energía que corresponden a conformeros relativamente estables). Este problema es de gran importancia para los objetivos de este trabajo ya que no permite tener certeza de que se estén comparando estructuras equivalentes entre un isómero y otro.

La forma operacional en la que encontramos sistemáticamente este error es la siguiente: después de minimizar por primera vez la energía de una estructura, mecánica molecular da una opción de búsqueda de conformeros más estables que el ya encontrado. Esto lo hace moviendo al azar los átomos y minimizando la nueva estructura obtenida. Con ello se obtiene un nuevo conformero el cual es

comparado con la estructura inicial y desechado si no es más estable. Realizando esto una gran cantidad de veces se tiene cierta seguridad que la estructura obtenida es la más estable.

Sin embargo, después de aplicar esta opción de búsqueda aleatoria, en varias de nuestras estructuras obtuvimos conformeros que no eran los más estables ya que cambiando a nuestro criterio la orientación o la distancia de algún átomo, generamos estructuras más estables que la que el método nos daba.

A continuación ejemplificamos uno de los casos más notorios respecto a esto: el intermediario $[C_{11}N_4R_2]_2$ se minimizó mediante el método normal dando lugar a una estructura con una entalpía de formación de 250.7 kcal/mol (las entalpías que se reportan aquí son las de formación de esta estructura únicamente, no se toman en cuenta los demás reactivos y productos considerados en los esquemas de cálculo). A continuación, a dicha estructura se le aplicó la opción de búsqueda aleatoria encontrando los cuatro conformeros que se reportan en la tabla 1.4.

Tabla 1.4 Entalpías de formación de los Conformerros de la estructura $[C_{11}N_4R_2]_2$ obtenidos mediante la opción de búsqueda azarosa.

Estructura	H_f (kcal/mol)
1	243.8
2	205.9
3	203.9
4	181.1

Como puede verse el conformero llamado 4 es el que tuvo la menor entalpía de formación (en la figura 1.4a se muestra su geometría). A pesar de ello, realizando algunos cambios sobre dicha estructura, se encontró un conformero mucho más estable con una entalpía de formación de 52.8 kcal/mol y la geometría mostrada en la figura 1.4b. En esta figura se pueden apreciar algunos de los cambios que realizamos para llegar al conformero más estable: se cambió la orientación relativa de los átomos de carbón que forman el azamacrociclo y se rotó el enlace C-N que une a los sustituyentes R con dicho macrociclo.

De estos resultados podemos decir que los criterios de minimización de mecánica molecular no son buenos ya que no aseguran obtener sistemáticamente mínimos absolutos sino una gran cantidad de mínimos locales.

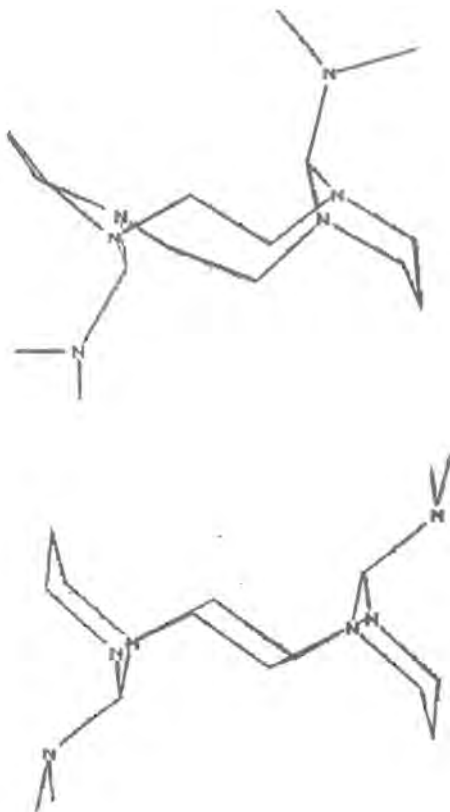


Figura 1.4 Estructura molecular del intermediario $[C_{11}N_4R_2]_2$ generado después de búsqueda azarosa (1a) y conformero más estable (1b).

Uno de los grandes logros de mecánica molecular ha sido la fácil parametrización para el cálculo de entalpías de formación. A pesar de ello, aún faltan por definir una gran cantidad de dichos parámetros especialmente aquellos relacionados con correcciones estructurales (por ejemplo incrementos de energía por cada anillo presente en una estructura).

En el problema que se está analizando, el archivo de salida de los cálculos, especifica que no todas las contribuciones energéticas a la entalpía de formación son consideradas debido a la falta de parámetros. Esto nos lleva a decir que los valores de entalpías que calculamos con este método no son muy buenos; a pesar de ello, no hay que olvidar que en el objetivo central de esta tesis se busca comparar estos valores, por lo que el error que se tiene (dentro del mismo método) es sistemático y constante.

Los datos estructurales calculados mediante MMX-89 para este tipo de moléculas, son confiables como lo demuestra la buena correlación entre los cálculos y los datos experimentales reportados para estructuras similares a las que analizamos.

b.4 Austin Model 1:

Como ya se comentó a lo largo de este trabajo, AM1 es un método semiempírico de cálculo que ha demostrado reproducir adecuadamente los resultados experimentales.

Las entalpías de formación calculadas con AM1 para las estructuras aquí analizadas, son más confiables que aquéllas obtenidas con MMX-89 debido a que AM1 es un método más poderoso. Esto permite tener mayor certeza que la estructura obtenida corresponde a un mínimo absoluto y no a uno local. Además de ello, no se presenta el problema de parametrización que ya discutimos para MMX-89.

c.4 Comparación de resultados:

Los resultados de los capítulos 2 y 3 muestran que los dos métodos predicen de forma muy similar el comportamiento energético de las dos reacciones analizadas. A pesar de ello, existen algunas diferencias entre las entalpías de formación calculadas entre uno y otro método. Esto se ve claramente en las figuras 2.4 y 3.4 mostradas a continuación.

Entalpias de Formacion (Reaccion 1)
Comparación entre MMX-89 y AM1

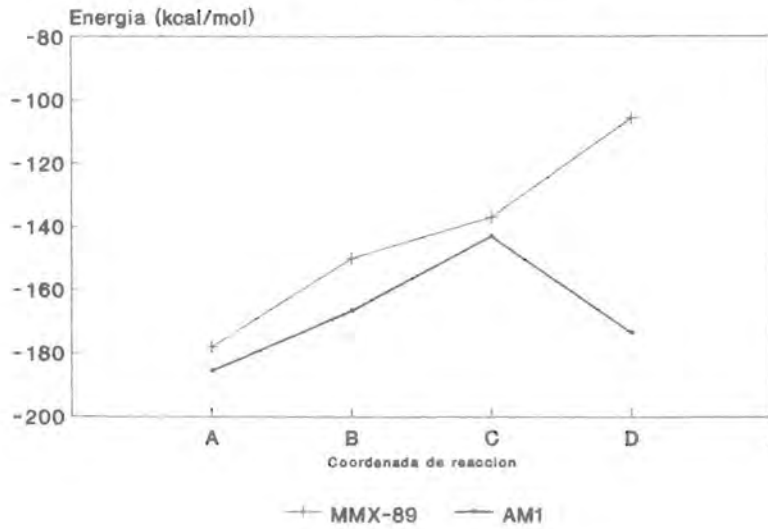


Figura 2.4 Comparación de valores energéticos generados con MMX-89 y AM1 para las especies tipo 1 de la reacción 1.

Entalpias de Formacion (Reaccion 1)
Comparación entre MMX-89 y AM1

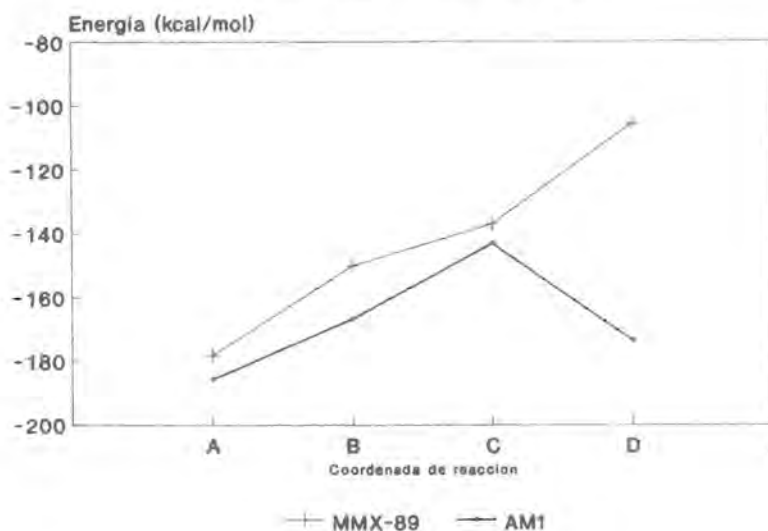


Figura 3.4 Comparación de valores energéticos generados con MMX-89 y AM1 para las especies tipo 2 de la reacción 1.

La mecánica molecular predice que los productos finales de la reacción (ORE's) son termodinámicamente más inestables que sus precursores inmediatos, a diferencia de AM1 que da valores más bajos de entalpías para dichos productos.

Esto se debe a la mala parametrización energética de MMX-89 para estructuras en las que existen interacciones pi. Debido a que AM1

es un método semiempírico (en el que el análisis teórico se basa en la obtención de OM) este problema no se presenta, dando lugar a valores más reales de entalpía de formación.

En cuanto a las geometrías obtenidas para las diferentes ORE's podemos decir que existen pequeñas diferencias las cuales se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Valor absoluto de las diferencias promedio para las distancias y ángulos entre AM1 y MMX-89.

Estructura	Distancias de enlace (Å)	Ángulos de enlace (°)
[C ₁₂ N ₄]1	0.02	6.0
[C ₁₂ N ₄]2	0.01	2.3
[C ₁₃ N ₄]1	0.01	5.4
[C ₁₃ N ₄]2	0.01	3.8
Promedio	0.01	4.4

Como puede verse en esta tabla, los valores de distancia de enlace predichos por AM1 y MMX-89 son muy similares. En el caso de los ángulos de enlace, hay discrepancia en algunos valores debido a la diferente geometría de las estructuras (ver en los capítulos correspondientes las figuras en las que se muestra la estructura optimizada con cada método para las distintas especies.)

La diferencia en las estructuras puede deberse a los distintos criterios de minimización utilizados en cada uno de los métodos. A pesar de ello, podemos afirmar que ambos métodos predicen prácticamente las mismas geometrías.

Capítulo 5

Discusión y Conclusiones Generales

a.5 Discusión:

Del análisis hecho en los capítulos 2 y 3, es claro que los dos métodos de cálculo (AM1 y MMX-89) predicen que los isómeros tipo 2 ($[C_{12}N_4]_2$ y $[C_{13}N_4]_2$) son termodinámicamente más estables que los productos tipo 1 ($[C_{12}N_4]_1$ y $[C_{13}N_4]_1$). Como ya se discutió, esto nos haría pensar que los productos tipo 2 tendrían que ser los experimentalmente obtenidos lo cual, aparentemente no sucede.

Para tratar dar una explicación al anterior hecho, se calcularon las especies intermediarias (ver esquemas 2.1 y 3.1) en busca de un control energético a ese nivel. Sin embargo, se encontró que las entalpías de los intermediarios tipo 1 y tipo 2 son prácticamente iguales para cada una de las reacciones, lo cual sigue sin explicar porqué no se obtienen experimentalmente los isómeros tipo 2.

A lo largo de esta sección se discutirán dos propuestas (especulativas) que hemos planteado con el objeto de explicar los hechos observados.

Como ya se mencionó en los anteriores capítulos, los dos modelos de cálculo utilizados, no toman en cuenta las interacciones con el disolvente. Recordando que estas reacciones se llevan a cabo en un disolvente polar (etanol) y que las especies tipo 1 poseen un momento dipolar calculado mayor que las tipo 2, puede pensarse que la explicación al problema esté relacionada con las interacciones soluto-solvente.

Aquellas especies con un momento dipolar grande que se encuentren en un disolvente con una alta constante dieléctrica (como es el caso del etanol) serán estabilizadas tanto termodinámica como cinéticamente. Esto puede verse en la ecuación 1.5 (Frost & Pearson, 1961):

$$\Delta G = \frac{\mu^2 (D - 1)}{r^2 (2D + 1)}$$

la cual muestra que para una especie con un momento dipolar grande (μ) en un disolvente con una constante dieléctrica grande (D) el valor de energía libre (ΔG) se hará mas negativo estabilizandose termodinámicamente dichas especies.

Cineticamente hablando, la ecuación 2.5 (Frost & Pearson, 1961):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{N}{RT} \frac{(D - 1)}{(2D + 1)} \left[\frac{\mu_1^2}{r_1^2} + \frac{\mu_2^2}{r_2^2} - \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r_{\ddagger}^2} \right]$$

muestra que en un disolvente polar (D grande) si el complejo activado es mas polar que los reactivos (como es el caso que aquí

analizamos), el valor de la constante cinética (k) aumentará, permitiendo decir que aquellas especies con un momento dipolar grande serán favorecidas cinéticamente en un disolvente polar.

Tanto el criterio termodinámico como el cinético, indican que las especies tipo 1 se favorezcan con respecto a las tipo 2 cuando la reacción se lleve a cabo en etanol, lo cual daría una explicación a los resultados obtenidos.

La segunda propuesta para dar explicación a los hechos observado, consiste en un posible equilibrio entre los dos productos finales de la reacción. Es importante recordar que con ambos métodos de cálculo se encontró que la tendencia energética al pasar de las ORE's a los productos de oxidación, se invierte. Es decir, los productos de oxidación tipo 1 son termodinámicamente más estables. Este es un hecho relevante debido a que experimentalmente no se tienen las estructuras de ninguna de las cuatro ORE's con las que hemos trabajado, sin embargo sí se conocen las estructuras de rayos X, tanto del producto de oxidación como de un carbeno metálico derivados de la ORE sintetizada en la reacción 1 (la ORE derivada de $[C_{10}N_4]$). La estructura de ambas especies muestra que éstas derivan de la ORE $[C_{12}N_4]1$ y no de la $[C_{12}N_4]2$ (ver figura 7.2 para el producto de oxidación y figura 1.5 para el complejo metálico).

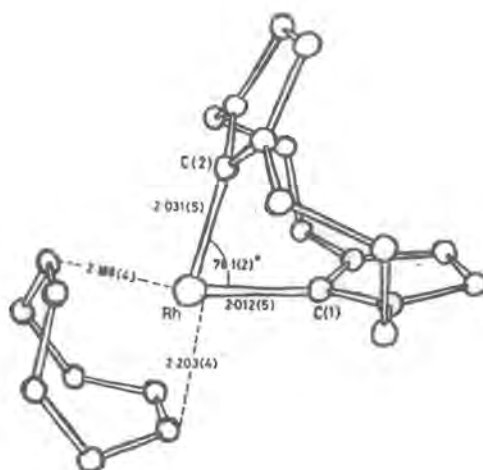
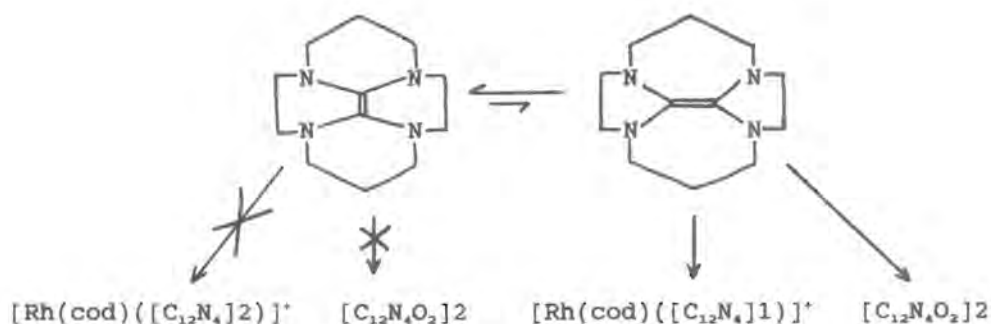


Figura 1.5 Estructura molecular (rayos X) de la especie $[\text{Rh}(\text{cod})([\text{C}_{12}\text{N}_4]1)]^+$. En esta fórmula, cod se refiere a ciclo-octa-1,5-dieno (Hitchcock et al, 1980).

Esto nos lleva a decir que la evidencia experimental más importante para afirmar la preferencia de $[\text{C}_{12}\text{N}_4]1$ con respecto a $[\text{C}_{12}\text{N}_4]2$, es indirecta. Por ello es posible pensar que experimentalmente realmente sean más estables los productos tipo 2 que los tipo 1, sin embargo que la especie que reacciona para dar lugar al producto de oxidación y al complejo metálico, sea la ORE tipo 1 y no la tipo 2.

Con esto en mente, es posible plantear especulativamente, que ambas olefinas isómeros coexistan y estén en equilibrio, el cual, como lo muestra el esquema 1.5, deberá estar desplazado hacia la ORE tipo 2 (termodinámicamente más estable).

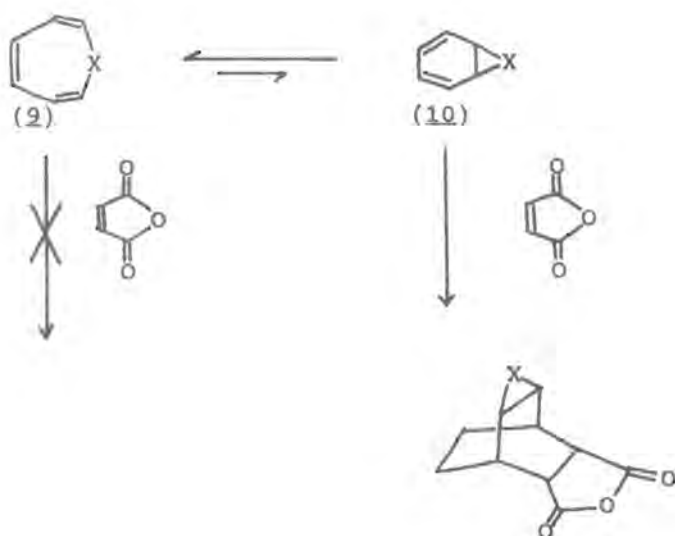


Esquema 1.5 Equilibrio propuesto para las especies $[\text{C}_{12}\text{N}_4]_2$ y $[\text{C}_{12}\text{N}_4]_1$ y posibles reacciones en cada caso. $[\text{Rh}(\text{cod})([\text{C}_{12}\text{N}_4]1)]^+$ se refiere a la especie mostrada en la figura 1.5.

En este esquema también queda planteado que, a pesar de que $[\text{C}_{12}\text{N}_4]_2$ es más estable, la olefina que puede reaccionar para dar lugar al producto de oxidación y al carbeno metálico, es $[\text{C}_{12}\text{N}_4]_1$.

Un esquema análogo al anterior, puede proponerse para las ORE's derivadas de la reacción 2.

Este tipo de equilibrios en los que las especies sufren alguna transposición para interconvertirse, es relativamente común en reacciones orgánicas. Un ejemplo análogo al que nosotros tenemos se muestra en el esquema 2.5. (Klump, 1982).



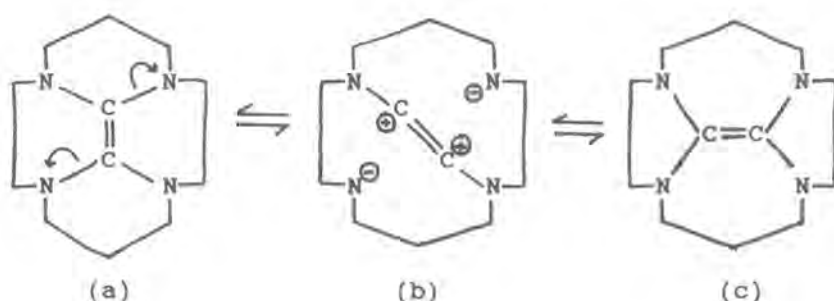
Esquema 2.5 La especie (9) es termodinámicamente mucho más estable, sin embargo la (10) es la que lleva a cabo la reacción (de Diels-Alder).

El tipo de transposición que sufren las especies en la anterior reacción (esquema 2.5), se conoce como tautomería (o isomería) de valencia (para revisión ver Paquette, 1971; Schröder, 1965). En esta, se lleva a cabo un proceso en el que hay "saltos" de electrones sigma y pi para formar nuevos enlaces sin necesidad de que existan intermediarios cargados o radicales libres.

Inicialmente se pensó que el mecanismo de interconversión de nuestras ORE's podría llevarse a cabo mediante una tautomería de

valencia. Sin embargo, el rearrreglo que sufren estas ORE's tiene que ser distinto ya que es necesario romper, al menos, dos enlaces sigma.

El mecanismo de interconversión que proponemos se muestra en el esquema 3.5 (uno análogo se plantea para las ORE's generadas en la reacción 2).



Esquema 3.5 Mecanismo propuesto para la interconversión de $[C_{12}N_4]_2$ a $[C_{12}N_4]_1$.

En el anterior esquema tenemos que los electrones del enlace C-N, pueden acomodarse sobre el nitrógeno (electronegativo) (a) lo cual lleva al rompimiento de dos enlaces generándose un intermediario en el que se dá libertad de giro a lo largo del eje N-C=C-N (b). Esto permite que los nitrógenos cargados negativamente ataquen a los carbonos olefínicos y generen el isómero $[C_{12}N_4]_1$ (c).

b.5 Conclusiones Generales:

A partir de los resultados obtenidos y del análisis hecho en los capítulos anteriores, llegamos a las siguientes conclusiones generales:

-Los dos métodos utilizados permiten obtener conclusiones similares. A pesar de ello, mecánica molecular muestra debilidades importantes en la búsqueda de los conformeros de mínima energía así como en la parametrización de las entalpías.

-Los datos estructurales calculados mediante los dos métodos, son muy similares a los conocidos experimentalmente para especies análogas. Ello permite tener confianza en los resultados obtenidos.

-La estabilidad termodinámica de los productos finales de las reacciones analizadas con los dos modelos de cálculo en las condiciones ideales que estos plantean, no permite explicar las estructuras conocidas experimentalmente.

-Los valores de entalpía de los intermediarios para los dos isómeros (en cada reacción), nos permiten decir que estos son energeticamente equivalentes. Sin embargo los momentos dipolares de los mismos sugieren que en un medio polar, serán favorecidas

tanto termodinámica como cinéticamente las especies que dan lugar al producto que experimentalmente se espera.

-Una segunda explicación (especulativa) que proponemos, es que en cada una de las reacciones analizadas, las dos olefinas ricas en electrones isómeros, coexisten y se encuentran en equilibrio. Dicho equilibrio está desplazado hacia la especie termodinamicamente más estable. Sin embargo, la olefina que reacciona dando lugar a las especies experimentalmente caracterizadas, es la termodinamicamente menos estable.

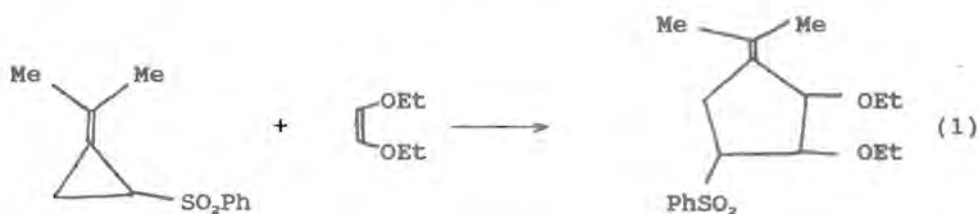
APENDICE 1

El desarrollo de la química de las olefinas ricas en electrones, tuvo su auge varios años atrás cuando se descubrió la posibilidad de generar complejos carbenicos a partir de ellas.

A pesar de esto, actualmente se sigue desarrollando la química de las ORE's aunque va dirigida en diferentes caminos.

Este apéndice tiene como objetivo dar una visión general de lo que se ha hecho en los últimos años (1985 a la fecha) con respecto a la química de las ORE's.

Quizá la mayor parte del trabajo va dirigido a utilizar las ORE's como sustratos en reacciones orgánicas. Entre estas reacciones destacan las cicloadiciones un ejemplo de las cuales se muestra en la ecuación 1 (Singleton & Church, 1990).



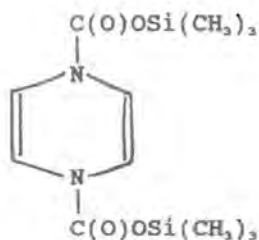
Algunas otras cicloadiciones interesantes pueden encontrarse en (Zimmer & Reissing, 1992; Tsuge et al, 1988; Hall et al, 1987; Jung

& Hagenah, 1987).

Dentro de las cicloadiciones utilizando ORE's como sustratos, son importantes aquellas en la que la reacción es fotoquímica. Ejemplos de las mismas pueden encontrarse en (O'Bannon & Dailey, 1989; Sierra & Hegedus, 1989; Takuwa & Sumikawa, 1989; Mattay & Buchkremer, 1988; Devanathean, 1988; Pushkara, 1988; Koch et al, 1985).

Otro tipo de reacciones en las que hay ORE's involucradas como reactivos, son en las polimerizaciones (Hall et al, 1990; Lee, 1987; Abdelkader et al, 1987; Lee, 1986).

Ademas de este tipo de reacciones, también se siguen sintetizando ORE's con características estructurales muy particulares (Bessenbacher & Kaim, 1989; Hausen et al, 1988). Un ejemplo de ellas es la estructura (5) (Bessenbacher et al, 1989).



(5)

En esta publicación se hace un estudio espectroscopico, electroquímico y de reactividad química para (5) y algunas otras ORE's análogas.

además de buscar nuevas reacciones y sintetizar ORE's, también se tienen trabajos en los que se intenta explicar información previamente conocida. Ejemplo de ello son dos artículos en los que se discuten mecanismos de oxidación de un conjunto de ORE's (Clennan & Nagraba, 1988; Correa et al, 1988).

Referencias

- Abdelkader, M., Padias, A.B. & Hall, H.K. Macromolecules 1987, 20, 944
- Allinger, N.L. J. Am. Chem. Soc. 1977, 77, 313
- Allinger, N.L. Molecular Mechanics. ACS Monograph 177. American Chemical Society, Washington D.C. 1982.
- Allinger, N.L., Yuh, J.H. & Lii, J.H. J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 8551
- Bessenbacher, C., Kaim, W. & Stahl, T. Chem. Ber. 1989, 122, 933
- Bessenbacher, C. & Kaim, W. Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 1989, 44, 511
- Clark, T. A Handbook of Computational Chemistry, John Wiley & Sons USA 1985.
- Clennan, E.L. & Nagraba, K. Studies in Organic Chemistry Vol. 3 1988, 67-72.
- Correa, P.E., Hardy, G. & Riley, D.P. J. Org. Chem. 1988, 53, 1695
- Chamizo, J.A. Tesis de Doctorado. University of Sussex, 1986.
- Chamizo, J.A. & Lappert, M.F. J. Org. Chem. 1989, 54, 4684
- Chamizo, J.A. & Lappert, M.F. Afinidad 1990, 47, 131
- Devanathan, S. & Ramamurthy, V. J. Org. Chem. 1988, 53, 327
- Dewar, M.J.S. & Thiel, W. J. Am. Chem. Soc. 1977a, 99, 4899
- Dewar, M.J.S. & Thiel, W. J. Am. Chem. Soc. 1977b, 99, 4907
- Dewar, M.J.S., Zebisch, E.G., Healy, E.F. & Stewart, J.J.P. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3902
- Frost & Pearson, Kinetics and Mechanism John Wiley & Sons Singapore 1961.
- Hall, H.K., Itoh, T., Iwatsuki, S., Padias, A.B. & Mulvaney, J.E. Macromolecules 1990, 23, 913.
- Hall, H.K., Padias, A.B., Way, T.F. & Bergami, B. J. Org. Chem. 1987, 52, 5528

- Hausen, H.D., Bessenbacher, C. & Kaim, W. Z.Naturforsch., B: Chem.Sci. 1988, 43, 1087
- Hitchcock, P.B., Lappert, M.F., Terreros, P. & Wainwright, K.P. J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1980, 1180.
- Hocker, J. & Merten, R. Angew.Chem.internat.Edit. 1972, 11, 964
- Hoffman, R.W. Angew.Chem.internat.Edit. 1968, 7, 754
- Jasim, H.A. Tesis de Doctorado. University of Sussex, 1986.
- Jung, M. & Hagenah, J. Heterocycles 1987, 25, 117
- Klump, G.W. Reactivity in Organic Chemistry John Wiley & Sons
EUA, 1982 Páginas 240.
- Koch, H., Scharf, H.D., Runsink, J. & Leismann, H. Chem.Ber. 1985, 118,
1485
- Lappert, M.F. J.Organomet.Chem. 1988, 358, 185
- Lee, C. Photo-induced radical copolymerizations of electron-rich olefins with electron-poor olefins. 1987, (Dissertation).
- Lee, J. & Cho, I. Bull.Korean Chem.Soc. 1986, 7, 372
- Lii, J.H. & Allinger, N.L. J.Am.Chem.Soc. 1989a, 111, 8566
- Lii, J.H. & Allinger, N.L. J.Am.Chem.Soc. 1989b, 111, 8576
- Mattay, J. & Buchkremer, K. Heterocycles 1988, 27, 2153
- O'Bannon, P.E. & Dailey, W.P. Tetrahedron Letters 1989, 30, 4197
- Paquette, L.A. Angew.Chem.internat.Edit. 1971, 10, 11
- Profeta, S. & Allinger, N.L. J.Am.Chem.Soc. 1985, 107, 1907
- Pushkara, V. & Ramamurthy, V. J.Org.Chem. 1988, 53, 327
- Schmitz, L.R. & Allinger, N.L. J.Am.Chem.Soc. 1990, 112, 8307
- Schröder, G. Angew.Chem.internat.Edit. 1965, 4, 752
- Sierra, A. & Hegedus, L.S. J.Am.Chem.Soc. 1989, 111, 2335
- Singleton, D.A. & Church, K.M. J.Org.Chem. 1990, 55, 4780
- Takuwa, A. & Sumikawa, M. Chem.Lett. 1989, 9

Tsuge, O., Kanemasa, S., Sakamoto, K. & Takenaka, S. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988, 61, 2513

Wiberg, N. Angew. Chem. internat. Edit. 1968, 2, 766

Winberg, H.E., Carnahan, J.E., Coffman, D.D. & Brown, M. J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 2055.

Zimmer, R. & Reissing, H.U. J. Org. Chem. 1992, 57, 339.