

N° 13
26/1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"Análisis teórico conformacional y estructura electrónica de derivados del 7(o y p-R fenil)-10,10 dimetil-8,9,10,11 tetrahidrobenzo(c)acridina-8-onas

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

JORGE GERARDO BARRIOS CALDERON



MEXICO, D. F.

1992

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

	página
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
ANTECEDENTES	3
Teoría del orbital molecular	8
Método CNDO	12
Método NDDO	15
Método INDO	18
Potencial de ionización	18
Momento dipolar	18
Densidad electrónica	19
CAPITULO II	
METODO DE CALCULO	
Método MNDO	21
Comparación de las aproximaciones	24

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION	26
Geometrias moleculares	27
-Derivados en la posición orto	31
-Derivados en la posición para	40
Barreras de rotación	51
-Barrera de rotación de Cloro en posición orto	51
-Barrera de rotación del Metilo en posición orto	53
-Barrera de rotación del Metoxi en posición orto	55
-Barrera de rotación de Nitro en posición orto	59
Densidades electrónicas	63
Calor de formación, Energía total, Potencial de ionización y Momento dipolar	80
Contribución de los coeficientes al HOMO	81
CONCLUSIONES	84
BIBLIOGRAFIA	88

I N T R O D U C C I O N

Algunas reacciones químicas de moléculas orgánicas son dependientes, entre otros factores, de la estereoquímica de estas moléculas; en otras palabras, en alguna medida la reactividad depende de la conformación de las moléculas.

En algunas reacciones, la conformación de los enlaces rotos o formados durante la reacción tienen un efecto notable sobre la rapidez.

La estereoquímica de las moléculas es importante en la actividad farmacológica de ciertos compuestos; debido a esto, se ha estudiado esta relación tanto teórica como experimentalmente.

El objetivo del análisis teórico conformacional es calcular de alguna manera la energía de una molécula asociada a una estereoquímica particular y proporcionar parámetros fisicoquímicos de interés. Además los estudios teóricos de las moléculas ayudan a predecir el comportamiento de una molécula y puede ayudar en su estudio experimental.

Estudios de los precursores y de los derivados de las benzoacridinas han presentado actividad anticancerígena; debido a esto

se escogió un derivado de las benzoclacridinas para su estudio teórico.

El presente trabajo es el análisis teórico conformacional y estructura electrónica de derivados del 7Co y p-R fenil)-10,10 dimetil-8,9,10,11-tetrahidro benzoclacridina-8-onas. Con el fin de conocer como afectan los diferentes sustituyentes a la molécula. Utilizando para esto el método de cálculo semiempírico de orbitales moleculares MNDO. Obteniendo parámetros fisicoquímicos tales como calor de formación, potencial de ionización, momento dipolar, densidades electrónicas y obtención de barreras de rotación.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

El estudio de derivados de azacrisenos I o II (figura 1) ha proveido una variedad de compuestos de actividad farmacologica o servido como precursores de agentes medicinales potenciales¹. Ellos poseen un conjunto variado de efectos fisiologicos. Estos compuestos son conocidos por inhibir leucemia y formación tumoral, así como crecimiento bacterial y de hongos; tambien son agentes antiinflamatorios, relajantes musculares y exhiben actividad cardiotonica²², entre estas se encuentran las acridinas.

Las acridinas tienen propiedades farmacologicas. Así tenemos que los derivados de N-[(2-dimetilamino)etil]-9-amino acridina-4-carboxamida tienen actividad antileucemica y contra el tumor pulmonar de Lewis²⁴. Derivados de la 9-amino-1,2,3,4-tetrahidro acridina-1-ol inhiben la acetilcolinesterasa in vitro y son activos en un modelo que puede ser predecible de la actividad en la enfermedad de Alzheimer²⁵.

En el curso de la síntesis e investigación espectroscopica de compuestos con posible actividad farmacologica, se tomo el estudio de los E-azacrisenos (hexahidrobenzo[c]fenatridinas) de formula general III y sus derivados tetrahidro IV (figura 2), dado que

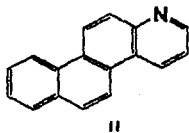
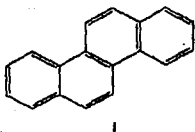
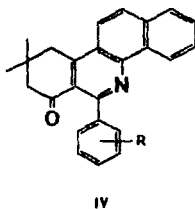
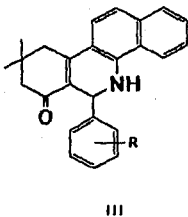


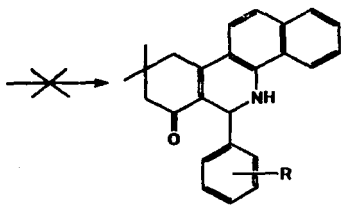
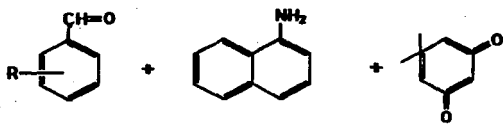
FIGURA I



o-R = -H, -Cl, -Me, -OMe

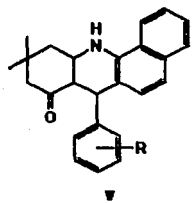
p-R = -Cl, -Me, -OMe, -NO₂, -NH₂

FIGURA 2

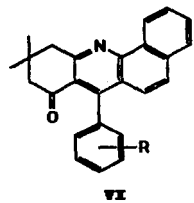


III

FIGURA 3



V



VI

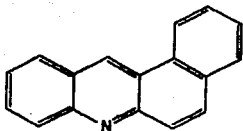
FIGURA 4

varios informes indicaban que algunos análogos exhibían actividades antiinflamatorias y antileucémicas².

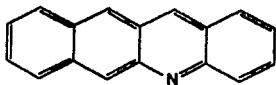
Lielbriedis, Trusov y Gudrienice desarrollaron una síntesis de un paso para obtener III a partir de dimedona, α -naftilamina y el aldehído aromático apropiado en etanol (figura 3). Sin embargo, la preparación de los compuestos III intentada, por Cortés y Martínez, bajo estas condiciones o en benceno como disolvente, resultaron en la formación de benzo[c]acridinas isoméricas V (figura 4)³.

La oxidación de compuestos V con anhídrido crómico en ácido acético produce benzo[c]acridin-8-ones, VI (figura 4)³.

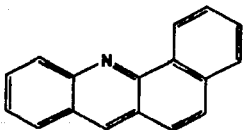
Las benzoacridinas son azarenos tetracíclicos que dependiendo de la posición del nitrógeno en la molécula se dividen en tres series: benzo[a]acridinas VII, benzo[b]acridinas VIII y benzo[c]acridinas IX (Figura 5)^{2b}.



VII



VIII



IX

FIGURA 5

TEORIA DEL ORBITAL MOLECULAR

El principal objetivo de las teorías de estructura molecular es, proveer alguna idea de las leyes físicas que están rigiendo la constitución química de las moléculas. En un principio estas pudieron dar una descripción cuantitativa de la estructura de moléculas y de sus propiedades químicas, desde entonces las leyes físicas fundamentales son ahora entendidas en términos de la teoría cuántica basada en la ecuación de Schrödinger. En la práctica complicaciones matemáticas y computacionales hacen difícil el alcanzar este objetivo y deben recurrirse a métodos aproximados⁴.

Los métodos aproximados principales; en mecánica cuántica molecular son la teoría enlace valencia y la teoría del orbital molecular. La teoría enlace valencia se origina en los trabajos de Heitler, London y Pauling^{4,5}. La teoría del orbital molecular tiene sus orígenes en las tempranas investigaciones en espectroscopia de banda de moléculas diatómicas; ha sido ampliamente usada para describir muchos aspectos de estructura molecular y diversas propiedades moleculares. Los cálculos analíticos para la mayoría de los sistemas pueden ser reducidos a un puramente problema matemático; el aspecto central del cual es el cálculo y la diagonalización de una matriz de las energías de interacción efectiva^{4,5,6}.

Las teorías orbitales moleculares aproximadas están basadas en esquemas desarrollados dentro de la estructura matemática de la

teoría del orbital molecular, pero con un número de simplificaciones introducidas en el procedimiento computacional. Cuando datos experimentales de átomos y prototipos de sistemas moleculares son usados para estimar valores para cantidades que entran en los cálculos como parámetros, a estos métodos se les conoce como semiempíricos⁴.

La teoría del orbital molecular puede ser aproximada básicamente de dos puntos de vista diferentes, una aproximación consiste en buscar valores apropiados para los elementos de la matriz de energía de susodicha interacción de consideraciones empíricas esencialmente y esto es característico de los así llamados métodos de Hückel y Hückel extendido.^{7,8} La otra aproximación está basada explícitamente en el formalismo matemático y envuelve aproximaciones introducidas para las integrales atómicas y moleculares incluidas en la expresión para los elementos de la matriz de interacción de energía. La más reciente aproximación es referida como teoría de campo autoconsistente aproximado⁹. Ambas teorías de Hückel y teoría de campo autoconsistente aproximado fueron originalmente desarrolladas dentro de la estructura de la aproximación de electrones π de moléculas orgánicas insaturadas planas explícitamente con los restantes electrones σ y núcleos atómicos considerados como parte de un centro no polarizable (core)⁴.

Las teorías que cumplen esto son las aproximaciones a los métodos de campo autoconsistentes y llevan una cuenta formal de los efectos electrostáticos de los grupos iónicos y polares una

vez completamente especificados, tal método constituye un modelo matemático el cual simula conductas químicas y el cual puede ser examinado en detalles cuantitativos en algún estadio.

En estos métodos la parte mas difícil y consumidora de tiempo de las combinaciones lineales de los orbitales atómicos (LCAO) son los cálculos de los orbitales moleculares auto consistentes en la evaluación y manejo de un gran número de integrales de repulsión electrónica. Es bien conocido que muchas de esas integrales tienen valores cercanos al cero especialmente aquellas que envuelven las distribuciones de traslape $\phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1)$, con $\mu \neq \nu$. Así en el desarrollo aproximado de esquemas de orbitales moleculares de campo autoconsistente; un uso aproximado es el sistemático abandono de las integrales de repulsión electrónica teniendo uniformemente valores pequeños. Esto es efectuado por término medio de la aproximación de traslape diferencial cero¹⁰, por la cual las integrales de repulsión electrónica que envuelven las distribuciones de traslape son supuestas tenuemente pequeñas. Bajo la aproximación de traslape diferencial cero,

$$C_{\mu\nu}|\lambda\sigma\rangle = C_{\mu\mu}|\lambda\lambda\rangle \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma}$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker. En adición la correspondiente integral de traslape

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1) d\tau_1$$

son despreciadas en la normalización de los orbitales moleculares. Las integrales de core

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1) H^{\text{core}} \phi_{\nu}(1) d\tau_1$$

las cuales envuelven una distribución de traslape no son despreciadas pero deben ser tratadas en una manera semiempírica. Los varios niveles de aproximación de la teoría de campo auto consistente difieren principalmente en la extensión para la cual la aproximación de traslape diferencial cero es involucrada en las integrales de repulsión electrónica⁴.

Los primeros métodos semiempíricos de orbitales moleculares fueron desarrollados por J. A. Pople y colaboradores⁴, estos métodos son el CNDO, INDO y NDDO. Más tarde, Dewar y colaboradores modificarán el método INDO; desarrollando el método MINDO^{11,12,13}. Dewar y Thiel desarrollarán el método MNDO¹⁴; el desarrollo de este método surgió cuando advirtieron que los métodos MINDO no reproducían adecuadamente los efectos debidos a las repulsiones entre pares electrónicos libres, el método es una modificación al método NDDO.

El método CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) o completo desprecio de diferenciales de traslape es la teoría más elemental y fue introducida por Pople, Santry y Segal; es la teoría más elemental que retiene la principal característica de repulsión electrónica. Solamente los electrones de valencia son tratados explícitamente, las capas internas son tratadas como un core rígido, así que ellas modifican el potencial nuclear en la parte de un electrón del hamiltoniano. El juego básico de orbitales atómicos ϕ_μ es un juego de valencia (1s para hidrógeno, 2s, 2px, 2py, 2pz para carbón y nitrógeno, etc.).

El método envuelve el completo desprecio de los diferenciales de traslape entre orbitales atómicos en el mismo átomo; el método tiene las siguientes aproximaciones:

- Aproximación 1

Los orbitales ϕ_μ son tratados como si ellos formaran un conjunto ortonormal, esto es, las integrales de traslape $S_{\mu\nu}$ son puestas igual a cero a menos que $\mu=\nu$, en cuales casos ellas son la unidad.

- Aproximación 2

Todas las integrales de dos electrones de las cuales depende el traslape de las densidades de carga de diferentes orbitales básicos son despreciadas. Esto significa que $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ es cero a menos que $\mu=\nu$ y $\lambda=\sigma$. Los valores diferentes de cero son escritos como $\gamma_{\lambda\mu}$ donde $\gamma_{\lambda\mu} = (\lambda\lambda|\mu\mu)$.

- Aproximación 3

Las integrales de interacción electrónica $\gamma_{\mu\nu}$ se suponen que dependen solamente de los átomos para los cuales los orbitales ϕ_μ y ϕ_ν pertenecen y no para el tipo actual de orbital. Esto significa que allí permanecen solamente un juego de integrales γ_{AB} de interacción electrónica atómica midiendo una repulsión promedio entre un electrón en un orbital atómico de valencia en A y otro en un orbital atómico de valencia en átomo B, con esta aproximación la matriz de Fock puede ser reescrita

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA} + P_{AA} \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB}$$

donde μ pertenece al átomo A y P_{BB} es la densidad electrónica total de valencia en átomo B. Quedando el hamiltoniano de core de la siguiente forma

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} \langle \mu | V_B | \mu \rangle$$

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B(\neq A)} \langle \mu | V_B | \nu \rangle$$

donde $U_{\mu\mu}$ son los elementos de la matriz diagonal de ϕ_μ con respecto del hamiltoniano de un electrón conteniendo solamente el centro de su propio átomo; $U_{\mu\nu}$ es el elemento matriz de un electrón usando el hamiltoniano de centros locales.

- Aproximación 4

Las integrales $\langle \mu | V_B | \nu \rangle$ donde ϕ_μ y ϕ_ν pertenecen a el átomo A son puestas iguales a cero si $\mu \neq \nu$, además, si $\mu = \nu$, las integrales son llevadas para ser las mismas para todos los orbitales atómicos de

valencia en el átomo A

$$\langle \mu | V_B | \mu \rangle = V_{AB}$$

reescribiendo los hamiltonianos de cores

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\mu A)} V_{AB} \quad (\mu \text{ en átomo A})$$

$$H_{\mu\nu} = 0 \quad (\mu \neq \nu, \text{ pero ambos en el mismo átomo})$$

- Aproximación S

Los elementos de la matriz de cores fuera de la diagonal entre orbitales atómicos en diferentes átomos son estimados por una formula

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}$$

donde $S_{\mu\nu}$ es la integral de traslape y β_{AB}^0 es un parámetro dependiente solamente en la naturaleza de los átomos A y B.

La matriz de Fock queda así (ϕ_μ perteneciendo al átomo A y ϕ_ν perteneciendo al átomo B)

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \langle P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \rangle \gamma_{AA} + \sum_{B(\mu A)} \langle P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB} \rangle$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad (\mu \neq \nu)$$

las ecuaciones son aplicadas aun si ϕ_μ y ϕ_ν estan en el mismo átomo A, cuando $S_{\mu\nu} = 0$ y γ_{AB} es remplazado por γ_{AA} la ecuación para los elementos de la matriz diagonal queda

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \langle P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \rangle \gamma_{AA} + \sum_{B(\mu A)} [-Q_B \gamma_{AB} + \langle Z_B \gamma_{AB} - V_{AB} \rangle]$$

donde Q_B es la carga de la red en átomo B

$$Q_B = Z_B - P_{BB}$$

METODO NDDO 19,16

El método NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) o desprecio de las diferenciales diatómicas de traslape. En este las diferenciales de traslape en las integrales de dos electrones son despreciadas solamente para orbitales atómicos en diferentes átomos, las aproximaciones para este método son las mismas que para CNDO cambiando la aproximación 2, de la siguiente manera,

- Aproximación 2

Todas las integrales de dos electrones las cuales dependen en las densidades de cargas traslapadas de orbitales base en diferentes átomos son despreciadas. Así $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ es cero a menos que μ, ν pertenezcan a el mismo átomo A y λ, σ son centradas a un común átomo B, todas restantes integrales de dos electrones son del tipo de dos centros con un electrón asociado con cada átomo. Esas deben ser calculadas de los orbitales atómicos dados o escogidas empíricamente, con estas los elementos de matriz $F_{\mu\nu}$ deben ser escritos

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_B \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle$$

(μ, ν ambas en A)

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\sigma | \nu\lambda \rangle$$

(μ en A, ν en B)

METODO INDO ⁴⁷

El método INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) o desprecio intermedio de diferenciales de traslape, es un método intermedio entre el CNDO y el NDDO.

Estas aproximaciones son paralelas a las usadas en el CNDO, la principal diferencia esta que todas las integrales de intercambio de un centro son retenidas, el método tiene las siguientes aproximaciones:

- Aproximación 1

Las integrales de traslape $S_{\mu\nu}$ son despreciadas a menos que $\mu=\nu$, reduciendo las ecuaciones de LCAO-SCF a

$$F^{\alpha} C^{\alpha} = C^{\alpha} E^{\alpha}$$

$$F^{\beta} C^{\beta} = C^{\beta} E^{\beta}$$

- Aproximación 2

Las integrales de dos, tres y cuatro centros del tipo $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ son un juego igual a cero a menos que $\mu=\lambda$ y $\nu=\sigma$. Aquellas de las cuales quedan son además simplificadas por la aproximación

$$(\mu\mu|\nu\nu) = \gamma_{AB} \quad (\mu \text{ en A y } \nu \text{ en B})$$

donde γ_{AB} es aproximada como la integral coulombica $(s_A s_A | s_B s_B)$

- Aproximación 3

Como en el método CNDO, los elementos de la diagonal de la matriz de cores son calculados separando las interacciones de ϕ_{μ} (centradas en átomo A) con el core de A y con los otros cores atómicos.

$$H_{\mu\mu}^{\text{core}} = U_{\mu\mu} - \sum_{\mu} \sum_{\mu \neq \lambda} \gamma_{\mu\lambda}$$

Las correspondientes integrales de core de un centro $U_{\mu\lambda}$ $\mu \neq \lambda$, ambas centradas en átomo A) desaparecen si un juego básico de orbitales s y p puros son usados, pero no serian cero para los híbridos

- Aproximación 4

Los elementos de la matriz de cores de dos centros $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ son tratados de nuevo como en el método CNDO, y son aproximados por

$$H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{\mu\nu} \quad (\mu \text{ en A y } \nu \text{ en B})$$

donde β_A^0 y β_B^0 son parámetros empíricos seleccionados para CNDO. Esos mismos valores son retenidos para el INDO.

Bajo estas aproximaciones, los elementos de la matriz de Fock se convierten en

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma} C_{\mu\mu}(\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} C_{\mu\lambda}(\mu\sigma)] + \sum_{\mu \neq \lambda} (P_{\mu\mu} - Z_{\mu}) \gamma_{\mu\lambda}$$

(μ en átomo A)

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = U_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma} C_{\mu\nu}(\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} C_{\mu\lambda}(\nu\sigma)] \quad (C_{\mu\nu}, \text{ ambas en A})$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{\mu\nu}$$

POTENCIAL DE IONIZACION

Es la energía requerida para remover un electrón de una molécula normal de capa cerrada dejando un radical catión con un electrón desapareado.



El potencial de ionización es asumido para referirse a el más débil electrón ligado a la molécula. Los potenciales de ionización son importantes teóricamente por que corresponden por lo menos aproximadamente a la energía del orbital molecular más grande ocupado (HOMO)¹⁸

En una aproximación orbital tenemos que la energía total E de una molécula de capa cerrada esta dada por

$$E = 2 \sum_{\mu} E_{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} (2J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu})$$

si removemos un electrón del orbital ψ_p , tendremos un cambio correspondiente $\delta E(p)$ en E el cual físicamente corresponde a una ionización de la molécula y el cambio de energía correspondera a su potencial de ionización; el teorema de Koopman nos dice que las energías Hartree-Fock ϵ_{μ} de orbitales dan aproximaciones a potenciales de ionización moleculares¹⁹.

$$\delta E(p) = -\epsilon_p$$

MOMENTO DIPOLAR²⁰

El momento dipolar μ de una molécula es igual a un vector suma de los momentos de las partículas individuales en ella cerca del

origen; en el caso de electrones los momentos son promediados sobre todas las posiciones del electrón. Así en una forma clásica

$$\mu = \sum_m Z_m e \bar{r}_m - e \sum_i \langle \bar{r}_i \rangle$$

donde \bar{r} es el radio vector de una partícula dada desde el origen, Z_m es la carga nuclear del átomo m , y el primer sumando es sobre los núcleos m y el segundo sobre los electrones i ; $\langle \bar{r}_i \rangle$ implica el radio vector promedio de tiempos de electrones i .

En un tratamiento mecánico cuántico, μ es dado por una expresión similar en la cual las posiciones promedio de los electrones son calculadas como valores esperados para el correspondiente vector operador de posición. Puesto que el radio vector es una función de las coordenadas de posición, es representado en la representación de Schrödinger por la misma expresión como en mecánica clásica. Si luego el electrón i ocupa el orbital molecular ψ_ν

$$\langle \bar{r}_i \rangle = \int \psi_\nu \bar{r} \psi_\nu \, d\tau$$

$$\int \psi_\nu^2 \, d\tau$$

donde \bar{r} es el radio vector del elemento volumen $d\tau$.

DENSIDAD ELECTRONICA ^{20,21}

Es la probabilidad que un electrón sea encontrado en una pequeña región de espacio, ó, es dada por $\psi_\tau \psi_\tau^* \, d\tau$, en la cual ψ_τ es el valor de la función de onda normalizada en la pequeña región τ . Puesto que nuestras funciones son generalmente reales podemos omitir la notación compleja conjugada. Para nuestra combinación lineal de orbitales moleculares

$$\psi = \sum_r c_r \phi_r$$

$$\begin{aligned} \int \psi^2 dr &= \int \left(\sum_r c_r \phi_r \right)^2 dr \\ &= \int \sum_r c_r^2 \phi_r^2 dr + \int \sum_r \sum_{s \neq r} c_r c_s \phi_r \phi_s dr \end{aligned}$$

nuestra previa ortogonalidad asumida fue

$$\int \phi_r \phi_s dr = 0 \quad \text{para } r \neq s$$

$$\text{así} \quad \int \psi^2 dr = \int \sum_r c_r^2 \phi_r^2 dr + \sum_r c_r^2 \int \phi_r^2 dr$$

la cual nosotros conocemos como la condición de normalización. Sin embargo, $\int \phi_r^2 dr$ representa la probabilidad de encontrar un electrón en la región del espacio asociada con el orbital atómico ϕ_r . Porque la integración es hecha sobre todo el espacio, el valor de cada integral es la unidad, pero cada término es multiplicada por un factor c_r^2 . En la simple aproximación LCAO c_r^2 consecuentemente tiene el significado físico de la probabilidad que un electrón en un orbital molecular es asociado con orbitales atómicos ϕ_r o más simplemente, que c_r^2 es la densidad electrónica en el átomo r en el orbital molecular.

CAPITULO II

METODO DE CALCULO

METODO MNDO ⁴⁴

El tratamiento es confinado a las moléculas de capa cerrada y a los electrones de valencia en ella, estos se suponen que se mueven en el campo de un core rígido compuesto del núcleo y los electrones de capa interna (aproximación del core). Los orbitales moleculares de capa de valencia (ψ_i) son representados por una combinaciones lineales de un juego básico mínimo de orbitales atómicos de capa de valencia (ϕ_ν);

$$\psi_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu}$$

Los coeficientes $C_{\nu i}$ son encontrados de las ecuaciones de Roothaan-Hall las cuales en la aproximación NDDO toman la forma:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0$$

donde E_i es el eigenvalor de los orbitales moleculares ψ_i y $\delta_{\mu\nu}$ la δ de Kronecker. Los elementos $F_{\mu\nu}$ de la matriz de Fock son la suma de una parte monoeléctronica de $H_{\mu\nu}$ (core Hamiltoniano) y una

parte bielectrónica $G_{\mu\nu}$ y la energía electrónica E_{el} es dada por:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu})$$

donde $P_{\mu\nu}$ es un elemento de la matriz de enlaces.

De ahora en adelante, supondremos que los orbitales atómicos ϕ_{μ} y ϕ_{ν} son fijados al átomo A y los orbitales atómicos ϕ_{λ} y ϕ_{σ} al átomo B (A ≠ B). Si necesitamos, sobre-escribir A o B asignaremos un símbolo particular al átomo A o B, respectivamente. En esta notación, los elementos de la matriz de Fock son:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\nu} V_{\mu\nu, \nu} + \sum_{\nu}^A P_{\nu\nu} [(\mu\mu | \nu\nu) - \frac{1}{2} (\mu\nu | \mu\nu)]$$

$$+ \sum_{\nu} \sum_{\lambda, \sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu | \lambda\sigma)$$

$$F_{\mu\nu} = \sum_{\nu} V_{\mu\nu, \nu} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3(\mu\nu | \mu\nu) - (\mu\mu, \nu\nu)]$$

$$+ \sum_{\nu} \sum_{\lambda, \sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma)$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^A \sum_{\sigma}^B P_{\nu\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma)$$

Los siguientes términos aparecen en la matriz de Fock:

(a) Energías monoeléctricas de un centro $U_{\mu\mu}$, la cual representa la suma de la energía cinética de un electrón en un orbital atómico ϕ_{μ} en el átomo A y su energía potencial debida a la atracción por el core del átomo A.

(b) Integrales de repulsión bielectrónicas de un centro, por

ejemplo, integrales Coulombicas $(\mu\mu|\nu\nu) = g_{\mu\nu}$ y integrales de intercambio $(\mu\nu|\mu\nu) = h_{\mu\nu}$.

(c) Integrales de resonancia del core monoeléctricas de dos centros $\beta_{\mu\lambda}$.

(d) Atracciones monoeléctricas de dos centros $V_{\mu\nu,B}$ entre un electrón y la distribución ψ_{μ} en átomo A y el core de átomo B.

(e) Integrales de repulsión bielectrónicas de dos centros $(\mu\nu,\lambda\sigma)$.

La energía total E_{tot}^{mol} de la molécula es la suma de la energía electrónica E_{el} y la repulsión E_{AB}^{core} entre los cores de átomos A y B.

$$E_{tot}^{mol} = E_{el} + \sum_{A \in B} \sum_{AB} E_{AB}^{core}$$

El calor de formación ΔH_f^{mol} de la molécula es obtenido de su energía total substrayendo las energías electrónicas E_{el}^A y adicionando los calores de formación experimentales ΔH_f^A de los átomos en la molécula;

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot}^{mol} - \sum_A E_{el}^A + \sum_A \Delta H_f^A$$

Las energías electrónicas de los átomos son calculadas de las funciones de onda determinante simple reducidas usando las mismas aproximaciones y parámetros como en calculos moleculares NDDO.

En la aproximación, los terminos varios en la matriz Fock y las repulsiones E_{AB}^{core} no son evaluadas analiticamente. Ellas son determinadas de datos experimentales o de expresiones

semiempíricas las cuales contienen parámetros numéricos que pueden ser adaptables para ajustarse a datos experimentales. Es de esperarse que la introducción de parámetros adaptables compensara en ambos casos por las deficiencias básicas de la aproximación de orbitales moleculares determinante simple y para los errores adicionales debidos a las simplificaciones asumidas del esquema NDDO.

Los términos de un centro $U_{\mu\mu}$, $g_{\mu\nu}$, y $h_{\mu\nu}$ estos términos son evaluados usando un procedimiento basado en el método Oleari en el cual las energías teóricas de varios estados de valencia de los átomos y de los iones son ajustados a los correspondientes valores espectroscópicos.

Las integrales de repulsión de dos centros $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ representan la energía de interacción entre la distribución de carga $e\phi_{\mu}\phi_{\nu}$ en el átomo A y $e\phi_{\lambda}\phi_{\sigma}$ en átomo B (e = carga elemental).

COMPARACION DE LAS APROXIMACIONES

La principal diferencia entre las aproximaciones NDDO e INDO yace en el tratamiento de las integrales de repulsión de dos centros y las atracciones electrón-core de dos centros. Esperaríamos que un método basado en NDDO sería superior a un método basado en INDO siempre que los efectos direccionales

representen un importante papel en una molécula.

Las áreas donde la superioridad de MNDO es debida a la superioridad de la aproximación NDDO.

La primera área es correspondiente con los calores de formación de moléculas insaturadas. En MINDO los calores calculados de formación de hidrocarburos aromaticos son consecuentemente demasiado positivos y aquellos de los compuestos con triple ligadura demasiado negativos. Ambas deficiencias son superadas en MNDO.

Segundo los calores de formación de MINDO para moléculas conteniendo átomos adyacentes con pares sin participación de electrones son demasiado negativos y los correspondientes enlaces demasiado cortos. Los correspondientes resultados de MNDO son cercanos a los experimentales.

Tercero, los ángulos de enlace de MINDO son siempre sujetos a errores grandes completamente. Los valores MNDO son mucho mejores particularmente para ángulos en C o N.

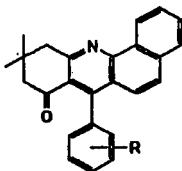
Finalmente, el orden de los orbitales moleculares en MNDO concuerdan mucho mejor con aquel deducidos de espectroscopia fotoelectrónica que aquel en MINDO.

La unica desventaja de MNDO con respecto a MINDO es que MNDO requiere 20% más tiempo para los calculos.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

El objetivo de este trabajo es el análisis conformacional y estructura electrónica de derivados del 7Co y p-R fenil)-10,10 dimetil-8,9,10,11-tetrahydro benzo[c]acridina-8-onas; de los siguientes derivados:



o-R = -H, -Cl, -Me, -OMe, -NO₂

p-R = -Cl, -Me, -OMe, -NO₂, -NH₂

Utilizando el método semiempírico de orbitales moleculares MNDO; este método permite modificar los valores de longitud de enlace, ángulos de valencia y ángulos diedros; hasta llegar a una geometría de mínima energía; cuando se alcanza esto se considera que la molécula es una molécula optimizada.

GEOMETRIAS MOLECULARES

Para el estudio conformacional es necesario definir una geometría molecular inicial para esto necesitamos los datos de longitudes de enlace, ángulos de valencia y ángulos diedros entre los átomos, los cuales obtuvimos de los datos de la cristalografía de rayos X para el derivado $R=H^B$.

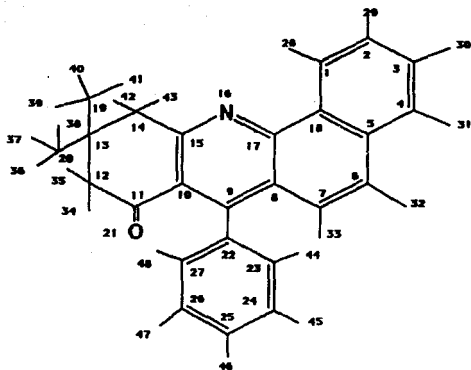
Al describir la molécula, las longitudes de enlace son la distancia entre el átomo A y el átomo B. Los ángulos de valencia corresponden a el ángulo formado por los átomos A, B y C. Los ángulos diedros corresponden al ángulo generado por los planos ABC y BCD, tomando como eje de giro al enlace B-C; se le asigna al ángulo un valor positivo cuando al ir de A a D, mirando a través de B-C, si el giro es en el sentido de las manecillas del reloj; en caso contrario el valor es negativo.

Para los sustituyentes se obtuvieron datos de sus longitudes de enlace, ángulos de valencia y ángulos diedros, de datos reportados de cristalografía en grupos fenilos, estos datos se sustituyeron en los de la molécula de $R=H$ y se optimizaron estos valores.

Los datos de la molécula con $R = H$ se procesaron utilizando el método MNDO sin la optimización de estos. Los parámetros geométricos obtenidos se muestran en la tabla 1, la figura 5 corresponde a una figura de la molécula con la numeración seguida y la identificación de cada átomo; con los datos obtenidos se dibujo la estructura correspondiente de la molécula por medio del

T A B L A 1

A T O M O S A B C D	LONGITUD DE ENLACE	ANGULO DE VALENCIA	ANGULO DIEDRO
2 1	1.363		
3 2 1	1.300	120.00	
4 3 2 1	1.350	120.00	-0.47
5 4 3 2	1.414	121.10	0.71
6 5 4 3	1.420	122.55	170.23
7 6 5 4	1.340	121.80	-177.43
8 7 6 5	1.440	121.10	0.02
9 8 7 6	1.418	123.36	174.50
10 9 8 7	1.387	118.57	-176.00
11 10 9 8	1.502	122.44	174.05
12 11 10 9	1.405	116.46	164.44
13 12 11 10	1.531	111.02	47.17
14 13 12 11	1.533	107.20	-60.23
15 14 13 12	1.507	113.28	47.81
16 15 14 13	1.327	115.40	157.76
17 16 15 14	1.352	118.01	178.57
18 17 16 15	1.454	117.20	176.23
19 18 17 16	1.514	110.44	60.36
20 19 18 17	1.527	109.56	106.47
21 11 10 9	1.206	121.01	-19.46
22 9 8 7	1.402	119.10	8.20
23 22 9 8	1.373	121.14	-78.27
24 23 22 9	1.386	119.45	-179.23
25 24 23 22	1.351	121.18	0.07
26 25 24 23	1.357	119.01	-2.12
27 26 25 24	1.378	120.09	1.70
28 1 2 3	0.060	119.58	170.00
29 2 3 4	0.060	119.71	170.41
30 3 4 5	0.060	120.01	-179.21
31 4 5 6	0.060	119.42	-0.82
32 5 6 4	0.060	119.06	2.34
33 7 6 5	0.060	119.44	-179.18
34 12 11 10	0.060	108.83	167.56
35 12 13 14	0.060	108.81	60.22
36 20 19 14	0.060	109.39	62.72
37 20 19 12	0.060	109.44	60.05
38 20 19 10	0.060	109.47	61.20
39 19 19 14	0.061	109.40	176.26
40 19 19 12	0.061	109.47	-62.15
41 19 19 20	0.060	109.09	57.22
42 14 13 12	0.059	108.07	-73.14
43 14 13 16	0.060	107.93	87.06
44 23 24 25	0.060	120.41	-179.32
45 24 25 26	0.060	119.41	177.06
46 25 26 27	0.060	120.15	-178.86
47 26 27 22	0.060	119.06	179.00
48 27 22 23	0.060	119.09	178.59



No. Atomo	Ident.	No. Atomo	Ident.	No. Atomo	Ident.
1	C1	17	C17	33	H33
2	C2	18	C18	34	H34
3	C3	19	C19	35	H35
4	C4	20	C20	36	H36
5	C5	21	C21	37	H37
6	C6	22	C22	38	H38
7	C7	23	C23	39	H39
8	C8	24	C24	40	H40
9	C9	25	C25	41	H41
10	C10	26	C26	42	H42
11	C11	27	C27	43	H43
12	C12	28	H28	44	H44
13	C13	29	H29	45	H45
14	C14	30	H30	46	H46
15	C15	31	H31	47	H47
16	N16	32	H32	48	H48

FIGURA 6

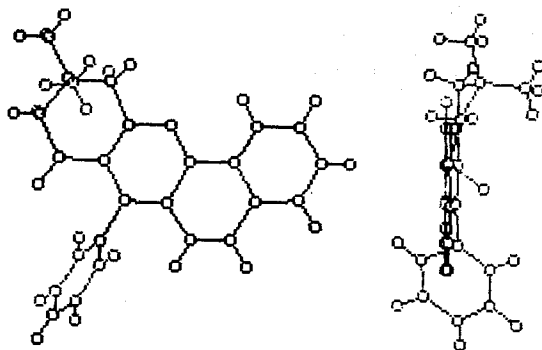


Figura 7.- Estructura para R=H vista frontal y rotada 90°

programa MOLGRAPH (Figura 7).

En la estructura de la molécula, los anillos que forman la parte de la benzoflacridina son casi planos. El grupo fenilo que se une al átomo 9 está rotado 78.27° con respecto al plano que forman los anillos; encontrándose el átomo 48 dirigido hacia la parte de atrás de la molécula. El oxígeno 21, inserto en el carbono 11, se localiza dirigido hacia adelante del plano.

-Derivados en la posición orto

Los sustituyentes cloro, metilo, metoxi y nitro se sustituyeron en la posición ocupada por el H48; optimizándose los datos para cada uno de los sustituyentes; obteniéndose las moléculas optimizadas. Los parámetros de los sustituyentes se obtuvieron de la literatura para cloro²⁰, metilo²⁷, metoxi²⁸ y nitro²⁹.

Los parámetros geométricos optimizados de cada molécula se muestran en una tabla además de una figura de la molécula obtenida. Para R = o-Cl, tabla 2 y figura 8; R = o-Me, tabla 3 y figura 9; R = o-OMe, tabla 4 y figura 10; R = o-NO₂, tabla 5 y figura 11.

En estos casos la molécula es plana; con el oxígeno dirigido hacia el frente y el grupo fenilo que se une al átomo 9 está rotado 78.27° con respecto al plano. Todos los sustituyentes en la posición orto se encuentran dirigidos hacia la parte de atrás de la molécula en sus estadios de mínima energía.

T A B L A 2

A T O M O S				LONGITUD	ANGULO DE	ANGULO
A	B	C	D	DE ENLACE	VALENCIA	DIEDRO
2	1			1.803		
3	2	1		1.800	120.00	
4	3	2	1	1.850	120.08	-0.47
5	4	3	2	1.414	121.10	0.71
6	5	4	3	1.420	122.55	170.28
7	6	5	4	1.340	121.80	-177.48
8	7	6	5	1.440	121.10	0.02
9	8	7	6	1.418	123.30	174.50
10	9	8	7	1.387	118.57	-170.90
11	10	9	8	1.502	122.44	174.05
12	11	10	9	1.405	110.40	104.44
13	12	11	10	1.531	111.02	47.17
14	13	12	11	1.533	107.20	-00.25
15	14	13	12	1.507	115.28	47.81
16	15	14	13	1.327	115.40	157.70
17	16	15	14	1.352	118.01	178.57
18	17	16	15	1.454	117.20	170.28
19	18	17	16	1.514	110.44	00.80
20	19	18	17	1.527	100.50	100.47
21	20	19	18	1.200	121.01	-10.40
22	21	20	19	1.402	110.10	3.20
23	22	21	20	1.378	121.14	-78.27
24	23	22	21	1.380	110.45	-170.28
25	24	23	22	1.351	121.18	0.07
26	25	24	23	1.357	110.01	-2.12
27	26	25	24	1.378	120.00	1.70
28	27	26	25	0.000	110.38	170.00
29	28	27	26	0.000	110.71	170.41
30	29	28	27	0.000	120.01	-170.21
31	30	29	28	0.000	110.42	-0.82
32	31	30	29	0.000	110.00	2.54
33	32	31	30	0.000	110.44	-170.18
34	33	32	31	0.000	108.83	107.50
35	34	33	32	0.000	108.81	00.22
36	35	34	33	0.000	100.30	02.72
37	36	35	34	0.000	100.44	00.05
38	37	36	35	0.000	100.47	01.20
39	38	37	36	0.001	100.40	170.20
40	39	38	37	0.001	100.47	-02.15
41	40	39	38	0.000	100.00	57.22
42	41	40	39	0.050	108.07	-78.14
43	42	41	40	0.000	107.03	37.00
44	43	42	41	0.000	120.41	-170.32
45	44	43	42	0.000	110.41	177.00
46	45	44	43	0.000	120.13	-178.20
47	46	45	44	0.000	110.00	170.00
48	47	46	45	1.703	110.00	178.50

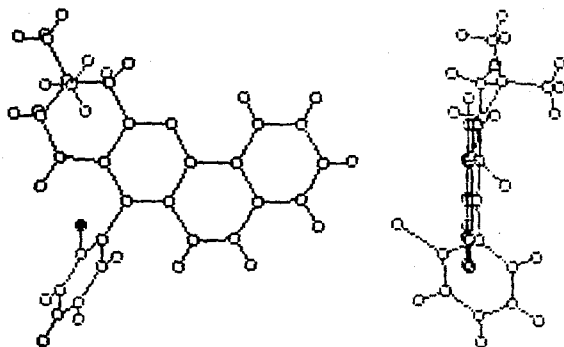


Figura 8. - Estructura para R=O-Cl vista frontal y rotada 90°

A T O M O S				T A B L A		
A	B	C	D	LONGITUD DE ENLACE	ANGULO DE VALENCIA	ANGULO DIEDRO
2	1			1.368		
3	2	1		1.390	120.00	
4	3	2	1	1.350	120.00	-0.47
5	4	3	2	1.414	121.10	0.71
6	5	4	3	1.426	122.55	170.28
7	6	5	4	1.366	121.80	-177.48
8	7	6	5	1.440	121.16	0.62
9	8	7	6	1.418	123.26	174.50
10	9	8	7	1.387	118.57	-176.00
11	10	9	8	1.502	122.44	174.05
12	11	10	9	1.405	116.46	164.44
13	12	11	10	1.521	111.02	47.17
14	13	12	11	1.533	107.20	-60.25
15	14	13	12	1.507	113.28	47.81
16	15	14	13	1.327	115.40	157.76
17	16	15	14	1.352	118.61	178.57
18	17	16	15	1.454	117.20	176.23
19	18	17	16	1.514	110.44	60.36
20	19	18	17	1.527	109.56	166.47
21	20	19	18	1.206	121.91	-19.46
22	21	20	19	1.492	119.10	3.20
23	22	21	20	1.373	121.14	-78.27
24	23	22	21	1.386	119.45	-170.23
25	24	23	22	1.351	121.18	0.67
26	25	24	23	1.357	119.61	-2.12
27	26	25	24	1.378	120.00	1.70
28	27	26	25	0.960	119.58	170.00
29	28	27	26	0.960	119.71	170.41
30	29	28	27	0.960	120.01	-170.21
31	30	29	28	0.960	119.42	-0.82
32	31	30	29	0.960	119.06	2.54
33	32	31	30	0.960	119.44	-170.18
34	33	32	31	0.960	108.88	167.56
35	34	33	32	0.960	108.81	60.22
36	35	34	33	0.960	109.80	62.72
37	36	35	34	0.960	109.44	60.05
38	37	36	35	0.960	109.47	61.20
39	38	37	36	0.961	109.40	176.26
40	39	38	37	0.961	109.47	-62.15
41	40	39	38	0.960	109.60	57.22
42	41	40	39	0.950	108.07	-73.14
43	42	41	40	0.960	107.03	37.06
44	43	42	41	0.960	120.41	-170.32
45	44	43	42	0.960	119.41	177.06
46	45	44	43	0.960	120.15	-178.26
47	46	45	44	0.960	119.06	170.00
48	47	46	45	1.385	120.06	174.70
49	48	47	46	1.090	109.50	0.00
50	49	48	47	1.090	109.50	120.00
51	50	49	48	1.090	109.50	240.00

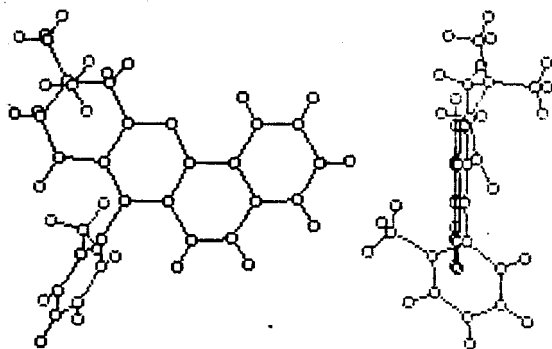


Figura 9.- Estructura para R=Me vista frontal y rotada 90°

A T O M O S				T A B L A 4		
A	B	C	D	LONGITUD DE ENLACE	ANGULO DE VALENCIA	ANGULO DIEDRO
2	1			1.368		
3	2	1		1.390	120.60	
4	3	2	1	1.390	120.03	-0.47
5	4	3	2	1.414	121.40	0.71
6	5	4	3	1.426	122.55	170.23
7	6	5	4	1.346	121.89	-177.43
8	7	6	5	1.440	121.16	0.62
9	8	7	6	1.413	123.30	174.50
10	9	8	7	1.397	118.57	-176.00
11	10	9	8	1.502	122.44	174.03
12	11	10	9	1.495	116.46	164.44
13	12	11	10	1.531	111.02	47.17
14	13	12	11	1.533	107.20	-60.25
15	14	13	12	1.507	115.23	47.31
16	15	14	13	1.327	115.40	157.76
17	16	15	14	1.352	113.01	173.57
18	17	16	15	1.454	117.29	176.23
19	18	17	16	1.514	110.44	60.36
20	19	18	17	1.527	109.56	166.47
21	11	10	9	1.206	121.91	-19.46
22	9	8	7	1.492	119.10	3.20
23	22	9	8	1.373	121.14	-73.27
24	23	22	9	1.336	119.45	-179.23
25	24	23	22	1.351	121.13	0.67
26	25	24	23	1.357	119.91	-2.12
27	26	25	24	1.373	120.09	1.79
28	1	2	3	0.960	119.53	179.09
29	2	3	4	0.960	119.71	179.41
30	3	4	5	0.960	120.01	-179.21
31	4	5	6	0.960	119.42	-0.32
32	5	6	7	0.960	119.63	2.54
33	6	7	8	0.960	119.44	-179.13
34	12	11	10	0.960	103.33	167.56
35	12	13	14	0.960	103.31	60.22
36	20	13	14	0.960	109.39	62.72
37	20	13	12	0.960	109.44	60.05
38	20	13	19	0.960	109.47	61.20
39	19	13	14	0.961	109.40	176.26
40	19	13	12	0.961	109.47	-62.15
41	19	13	20	0.960	109.69	57.22
42	14	13	12	0.969	103.07	-73.14
43	14	15	16	0.960	107.03	37.06
44	23	24	25	0.960	120.41	-179.32
45	24	25	26	0.960	119.41	177.06
46	25	26	27	0.960	120.15	-173.26
47	26	27	28	0.960	119.96	179.09
48	27	28	29	1.373	119.91	133.27
49	48	27	22	1.413	121.20	246.01
50	49	48	27	1.090	109.50	0.00
51	49	48	27	1.090	109.50	120.00
52	49	48	27	1.090	109.50	240.00

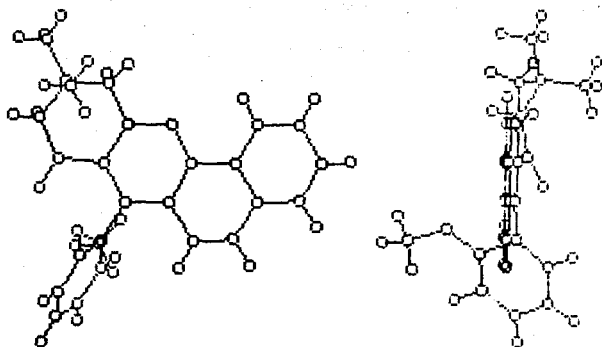


Figura 10.- Estructura para R=O-Me vista frontal y rotada 90°

T A B L A 5

A T O M O S	LONGITUD	ANGULO DE	ANGULO
A B C D	DE ENLACE	VALENCIA	DIEDRO
2 1	1.363		
3 2 1	1.390	120.69	
4 3 2 1	1.359	120.03	-0.47
5 4 3 2	1.414	121.10	0.71
6 5 4 3	1.426	122.55	179.23
7 6 5 4	1.346	121.39	-177.43
8 7 6 5	1.440	121.16	0.62
9 8 7 6	1.413	123.36	174.50
10 9 8 7	1.327	118.57	-176.90
11 10 9 8	1.502	122.44	174.65
12 11 10 9	1.495	116.46	164.44
13 12 11 10	1.531	111.92	47.17
14 13 12 11	1.533	107.20	-60.25
15 14 13 12	1.507	113.23	47.31
16 15 14 13	1.327	115.40	157.76
17 16 15 14	1.352	113.61	173.97
18 17 16 15	1.454	117.29	176.23
19 18 17 16	1.514	110.44	60.36
20 19 18 17	1.527	109.56	166.47
21 11 10 9	1.206	121.91	-19.46
22 9 8 7	1.492	119.10	3.20
23 22 9 8	1.373	121.14	-73.27
24 23 22 9	1.336	119.43	-179.23
25 24 23 22	1.351	121.13	0.67
26 25 24 23	1.357	119.61	-2.12
27 26 25 24	1.373	120.09	1.79
28 1 2 3	0.960	119.23	179.99
29 2 3 4	0.960	119.71	179.41
30 3 4 5	0.960	120.01	-179.21
31 4 5 6	0.960	119.42	-0.32
32 6 5 4	0.960	119.06	2.34
33 7 6 5	0.960	119.44	-179.13
34 12 11 10	0.960	103.33	167.56
35 12 13 14	0.960	103.31	60.22
36 20 13 14	0.960	109.39	62.72
37 20 13 12	0.960	109.44	60.05
38 20 13 19	0.960	109.47	61.20
39 19 13 14	0.961	109.40	176.26
40 19 13 12	0.961	109.47	-62.13
41 19 13 20	0.960	109.69	57.22
42 14 13 12	0.959	103.07	-73.14
43 14 15 16	0.960	107.93	37.06
44 23 24 25	0.960	120.41	-179.32
45 24 23 26	0.960	119.41	177.96
46 23 26 27	0.960	120.13	-173.26
47 26 27 22	0.960	119.96	179.99
48 27 22 23	1.514	122.14	176.16
49 48 27 22	1.209	113.93	-35.35
50 48 27 22	1.209	119.47	95.92

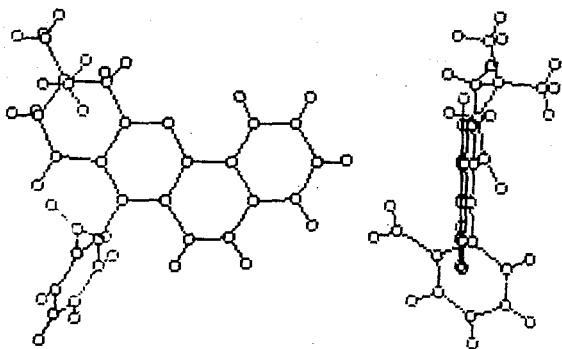


Figura 11. - Estructura para $R^2=NO_2$ vista frontal y rotada 90°

-Derivados en la posición para

Los sustituyentes cloro, metilo, metoxi, nitro y amino se colocarán en la posición que corresponde al H46. Los parámetros de los sustituyentes se obtuvieron de la literatura para cloro²⁶, metilo²⁷, metoxi²⁸, nitro²⁹ y amino³⁰. Se optimizaron los datos de cada uno de los sustituyentes para obtener las moléculas optimizadas.

Los parámetros geométricos optimizados de cada molécula se muestran en una tabla además de una figura de la molécula obtenida. Para R = p-Cl, tabla 5 y figura 12; R = p-Me, tabla 7 y figura 13; R = p-OMe, tabla 8 y figura 14; R = p-NO₂, tabla 9 y figura 15; R = p-NH₂, tabla 10 y figura 16.

Para estos casos al igual que los derivados en orto la molécula es plana con el grupo fenilo unido al átomo O desviado del plano 78.27° y el oxígeno dirigido hacia adelante. Cuando el sustituyente es cloro, este se encuentra en el plano; con el cloro dirigido hacia abajo. Si el sustituyente es un metilo, el carbono de este se encuentra en el plano con uno de sus hidrógenos; los otros, uno está dirigido hacia adelante y el otro hacia atrás. Cuando el sustituyente es el metoxi, el oxígeno de este se encuentra en el plano y el grupo fenilo está dirigido hacia el frente. Para el sustituyente amino, el nitrógeno se encuentra en el plano; los hidrógenos uno está dirigido hacia el frente y el otro hacia atrás. Por último para el grupo nitro, el nitrógeno se encuentra en el plano; los oxígenos uno está hacia el frente y el

T A B L A G

A T O M O S				LONGITUD	ANGULO DE	ANGULO
A	B	C	D	DE ENLACE	VALENCIA	DIEDRO
2	1			1.868		
3	2	1		1.800	120.00	
4	3	2	1	1.850	120.00	-0.47
5	4	3	2	1.414	121.10	0.71
6	5	4	3	1.420	122.00	170.23
7	6	5	4	1.840	121.80	-177.43
8	7	6	5	1.440	121.10	0.02
9	8	7	6	1.418	123.30	174.50
10	9	8	7	1.887	118.57	-170.00
11	10	9	8	1.502	122.44	174.05
12	11	10	9	1.405	110.40	104.44
13	12	11	10	1.531	111.02	47.17
14	13	12	11	1.533	107.20	-00.25
15	14	13	12	1.507	115.28	47.81
16	15	14	13	1.327	115.40	157.70
17	16	15	14	1.352	118.01	178.57
18	17	16	15	1.454	117.20	170.23
19	18	17	16	1.514	110.44	00.50
20	19	18	17	1.527	100.50	100.47
21	20	19	18	1.200	121.01	-10.40
22	21	20	19	1.402	110.10	3.20
23	22	21	20	1.373	121.14	-78.27
24	23	22	21	1.360	110.45	-170.23
25	24	23	22	1.351	121.18	0.47
26	25	24	23	1.357	110.01	-2.12
27	26	25	24	1.373	120.00	1.70
28	27	26	25	0.000	110.58	170.00
29	28	27	26	0.000	110.71	170.41
30	29	28	27	0.000	120.01	-170.21
31	30	29	28	0.000	110.42	-0.82
32	31	30	29	0.000	110.00	2.54
33	32	31	30	0.000	110.44	-170.18
34	33	32	31	0.000	108.83	107.50
35	34	33	32	0.000	108.81	00.22
36	35	34	33	0.000	100.30	02.72
37	36	35	34	0.000	100.44	00.05
38	37	36	35	0.000	100.47	01.20
39	38	37	36	0.001	100.40	170.20
40	39	38	37	0.001	100.47	-02.13
41	40	39	38	0.000	100.00	07.22
42	41	40	39	0.000	108.07	-73.14
43	42	41	40	0.000	107.03	37.00
44	43	42	41	0.000	120.41	-170.32
45	44	43	42	0.000	110.61	177.00
46	45	44	43	1.703	110.00	-178.30
47	46	45	44	0.000	110.00	170.00
48	47	46	45	0.000	110.00	178.50

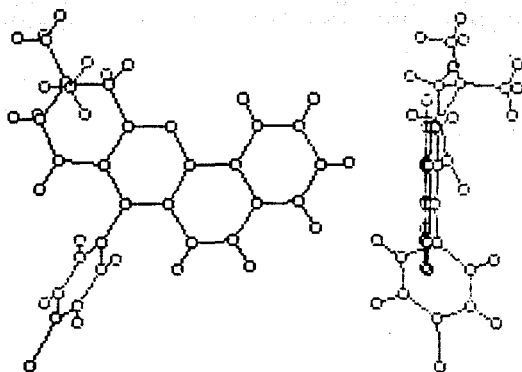


Figura 12.- Estructura para R^p-Cl vista frontal y rotada 90°

T A B L A 7

A T O M O S				LONGITUD	ANGULO DE	ANGULO
A	B	C	D	DE ENLACE	VALENCIA	DIEDRO
2	1			1.308		
3	2	1		1.300	120.09	
4	3	2	1	1.359	120.09	-0.47
5	4	3	2	1.414	121.10	0.71
6	5	4	3	1.426	122.55	179.23
7	6	5	4	1.346	121.89	-177.43
8	7	6	5	1.440	121.16	0.62
9	8	7	6	1.418	123.36	174.50
10	9	8	7	1.387	118.57	-176.90
11	10	9	8	1.502	122.44	174.65
12	11	10	9	1.495	116.46	164.44
13	12	11	10	1.531	111.92	47.17
14	13	12	11	1.533	107.20	-60.25
15	14	13	12	1.507	115.28	47.81
16	15	14	13	1.527	115.40	157.76
17	16	15	14	1.552	118.61	178.57
18	17	16	15	1.454	117.29	176.28
19	18	17	16	1.514	110.44	60.36
20	19	18	17	1.527	100.56	166.47
21	20	19	18	1.206	121.01	-19.46
22	21	20	19	1.492	119.10	3.20
23	22	21	20	1.373	121.14	-78.27
24	23	22	21	1.386	119.45	-179.23
25	24	23	22	1.381	121.18	0.67
26	25	24	23	1.357	119.61	-2.12
27	26	25	24	1.379	120.09	1.79
28	27	26	25	0.960	119.58	179.09
29	28	27	26	0.960	119.71	179.41
30	29	28	27	0.960	120.01	-179.21
31	30	29	28	0.960	119.42	-0.82
32	31	30	29	0.960	119.06	2.54
33	32	31	30	0.960	119.44	-179.18
34	33	32	31	0.960	108.83	167.56
35	34	33	32	0.960	108.81	60.22
36	35	34	33	0.960	109.39	62.72
37	36	35	34	0.960	109.44	60.05
38	37	36	35	0.960	109.47	61.20
39	38	37	36	0.961	109.40	176.26
40	39	38	37	0.961	109.47	-62.15
41	40	39	38	0.960	109.69	57.22
42	41	40	39	0.959	108.07	-73.14
43	42	41	40	0.960	107.93	37.06
44	43	42	41	0.960	120.41	-179.32
45	44	43	42	0.960	119.41	177.96
46	45	44	43	1.528	120.00	-178.82
47	46	45	44	0.960	119.96	179.99
48	47	46	45	0.960	119.69	178.59
49	48	47	46	1.090	109.50	0.00
50	49	48	47	1.090	109.50	120.00
51	50	49	48	1.090	109.50	240.00

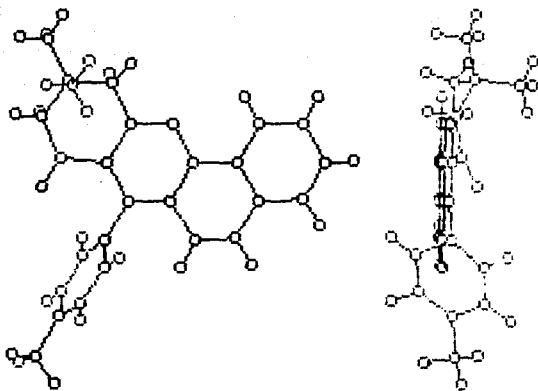


Figura 13.- Estructura para Rep-Me vista frontal y rotada 90°

A T O M O S				T A B L A		
A	B	C	D	LONGITUD DE ENLACE	ANGULO DE VALENCIA	ANGULO DIEDRO
2	1			1.363		
3	2	1		1.390	120.00	
4	3	2	1	1.350	120.03	-0.47
5	4	3	2	1.414	121.10	0.71
6	5	4	3	1.426	122.55	170.23
7	6	5	4	1.346	121.80	-177.43
8	7	6	5	1.440	121.16	0.62
9	8	7	6	1.418	123.36	174.50
10	9	8	7	1.387	118.57	-176.00
11	10	9	8	1.502	122.44	174.05
12	11	10	9	1.405	116.46	164.44
13	12	11	10	1.531	111.02	47.17
14	13	12	11	1.533	107.20	-60.25
15	14	13	12	1.507	115.28	47.81
16	15	14	13	1.327	115.40	157.76
17	16	15	14	1.352	118.61	178.57
18	17	16	15	1.454	117.20	176.23
19	18	17	16	1.514	110.44	60.36
20	19	18	17	1.527	100.56	166.47
21	18	17	16	1.206	121.01	-160.46
22	9	8	7	1.402	110.10	3.20
23	22	0	8	1.373	121.14	-78.27
24	23	22	0	1.386	110.45	-170.23
25	24	23	22	1.351	121.18	0.67
26	25	24	23	1.357	116.61	-2.12
27	26	25	24	1.378	120.00	1.70
28	1	2	3	0.000	119.58	170.00
29	2	3	4	0.000	110.71	170.41
30	3	4	5	0.000	120.01	-170.21
31	4	5	6	0.000	110.42	-0.32
32	6	5	4	0.000	110.06	2.54
33	7	6	5	0.000	110.44	-170.18
34	12	11	10	0.000	108.83	167.56
35	13	12	11	0.000	108.81	60.22
36	10	13	14	0.000	100.39	62.72
37	20	13	12	0.000	100.44	60.05
38	20	13	10	0.000	100.47	61.20
39	10	13	14	0.001	100.40	176.26
40	10	13	12	0.001	100.47	-62.13
41	10	13	20	0.000	100.60	57.22
42	14	13	12	0.050	108.07	-73.14
43	14	15	14	0.000	107.08	37.06
44	23	24	23	0.000	120.41	-170.32
45	24	23	26	0.000	119.41	177.06
46	25	26	27	1.380	118.78	-183.03
47	26	27	23	0.000	110.06	170.00
48	27	22	23	0.000	110.60	178.50
49	46	25	26	1.413	120.41	108.80
50	40	46	25	1.000	100.50	0.00
51	40	46	23	1.000	100.50	120.00
52	40	46	23	1.000	100.50	240.00

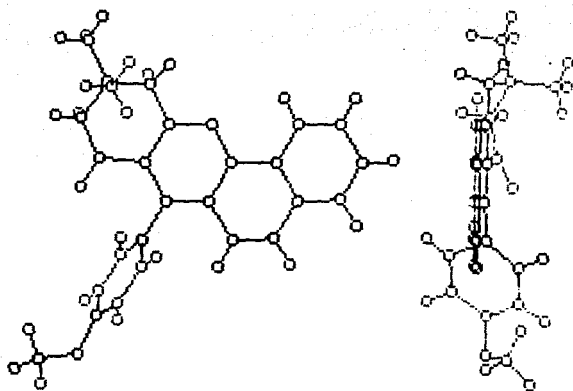


Figura 14.- Estructura para R=p-OMe vista frontal y rotada 90°

T A B L A P

A T O M O S				LONGITUD	ANGULO DE	ANGULO
A	B	C	D	DE ENLACE	VALENCIA	DIEDRO
2	1			1.303		
3	2	1		1.390	120.00	
4	3	2	1	1.350	120.03	-0.47
5	4	3	2	1.414	121.10	0.71
6	5	4	3	1.426	122.05	170.23
7	6	5	4	1.346	121.80	-177.43
8	7	6	5	1.440	121.10	0.02
9	8	7	6	1.418	123.30	174.50
10	9	8	7	1.337	118.57	-170.00
11	10	9	8	1.502	122.44	174.05
12	11	10	9	1.495	116.40	104.44
13	12	11	10	1.531	111.02	47.17
14	13	12	11	1.533	107.30	-60.25
15	14	13	12	1.507	115.23	47.31
16	15	14	13	1.327	115.40	157.70
17	16	15	14	1.352	113.01	173.57
18	17	16	15	1.454	117.20	170.23
19	18	17	16	1.514	110.44	60.30
20	19	18	17	1.527	109.50	106.47
21	20	19	18	1.206	121.01	-10.40
22	21	20	19	1.402	110.10	3.20
23	22	21	20	1.373	121.14	-73.27
24	23	22	21	1.336	110.45	-170.23
25	24	23	22	1.351	121.13	0.07
26	25	24	23	1.357	110.01	-2.12
27	26	25	24	1.373	120.00	1.70
28	27	26	25	0.000	110.53	170.00
29	28	27	26	0.000	110.71	170.41
30	29	28	27	0.000	120.01	-170.21
31	30	29	28	0.000	110.42	-0.32
32	31	30	29	0.000	110.00	2.34
33	32	31	30	0.000	110.44	-170.13
34	33	32	31	0.000	109.33	107.50
35	34	33	32	0.000	108.31	60.22
36	35	34	33	0.000	109.30	02.72
37	36	35	34	0.000	109.44	00.05
38	37	36	35	0.000	109.47	01.30
39	38	37	36	0.001	109.40	170.20
40	39	38	37	0.001	109.47	-02.15
41	40	39	38	0.000	109.00	57.22
42	41	40	39	0.050	103.07	-73.14
43	42	41	40	0.000	107.03	37.00
44	43	42	41	0.000	120.41	-170.32
45	44	43	42	0.000	110.41	177.00
46	45	44	43	1.526	120.04	-173.37
47	46	45	44	0.000	110.00	170.00
48	47	46	45	0.000	110.00	173.50
49	48	47	46	1.210	113.00	0.00
50	49	48	47	1.210	113.00	130.00

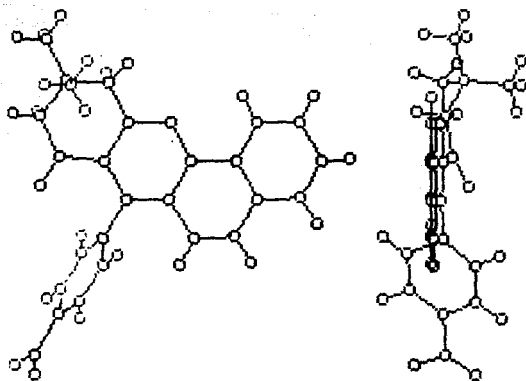


Figura 15.- Estructura para $R=p-NO_2$, vista frontal y rotada 90°

T A B L A 10

A T O M O S	LONGITUD	ANGULO DE	ANGULO
A B C D	DE ENLACE	VALENCIA	DIEDRO
2 1	1.368		
3 2 1	1.390	120.69	
4 3 2 1	1.359	120.03	-0.47
5 4 3 2	1.414	121.10	0.71
6 5 4 3	1.426	122.55	179.23
7 6 5 4	1.346	121.89	-177.43
8 7 6 5	1.440	121.16	0.62
9 8 7 6	1.418	123.36	174.50
10 9 8 7	1.387	118.57	-176.00
11 10 9 8	1.502	122.44	174.65
12 11 10 9	1.495	116.46	164.44
13 12 11 10	1.531	111.02	47.17
14 13 12 11	1.533	107.20	-60.25
15 14 13 12	1.507	115.23	47.81
16 15 14 13	1.327	115.40	157.76
17 16 15 14	1.352	118.61	178.57
18 17 16 15	1.454	117.29	176.23
19 18 17 16	1.514	110.44	60.36
20 19 18 17	1.527	109.56	166.47
21 11 10 9	1.206	121.91	-19.46
22 9 8 7	1.492	119.10	3.20
23 22 9 8	1.373	121.14	-78.27
24 23 22 9	1.386	119.45	-179.23
25 24 23 22	1.351	121.18	0.67
26 25 24 23	1.357	119.61	-2.12
27 26 25 24	1.373	120.09	1.79
28 1 2 3	0.960	119.53	179.99
29 2 3 4	0.960	119.71	179.41
30 3 4 5	0.960	120.01	-179.21
31 4 5 6	0.960	119.42	-0.82
32 6 5 4	0.960	119.06	2.54
33 7 6 5	0.960	119.44	-179.13
34 12 11 10	0.960	108.33	167.56
35 12 13 14	0.960	108.31	60.22
36 20 19 18	0.960	109.39	62.72
37 20 19 18	0.960	109.44	60.05
38 20 19 19	0.960	109.47	61.20
39 19 18 14	0.961	109.40	176.26
40 19 18 12	0.961	109.47	-62.15
41 19 18 20	0.960	109.69	57.22
42 14 13 12	0.959	108.07	-73.14
43 14 13 16	0.960	107.93	37.06
44 23 24 25	0.960	120.41	-179.32
45 24 23 26	0.960	119.41	177.96
46 25 26 27	1.433	120.03	-173.99
47 26 27 22	0.960	119.96	179.99
48 27 22 23	0.960	119.69	178.99
49 46 25 26	1.007	111.50	-31.53
50 46 25 26	1.007	111.93	209.55

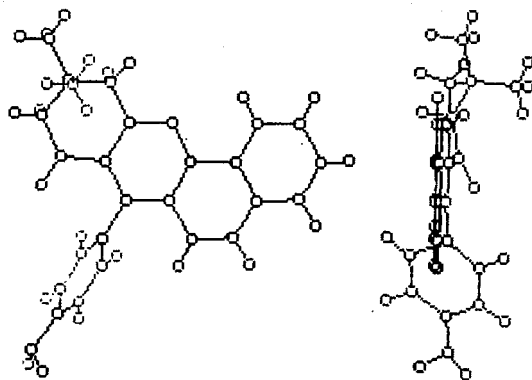


Figura 16.- Estructura para $R=p-NH_2$, vista frontal y rotada 90°

otro hacia atrás.

BARRERAS DE ROTACION

Con el fin de encontrar otras posibles conformaciones en los derivados es necesario determinar barreras de rotación alrededor de aquellos enlaces que al cambiar los ángulos diedros del sustituyente modifiquen notablemente la estructura geométrica de la molécula y obtener la conformación de mínima energía para cada molécula.

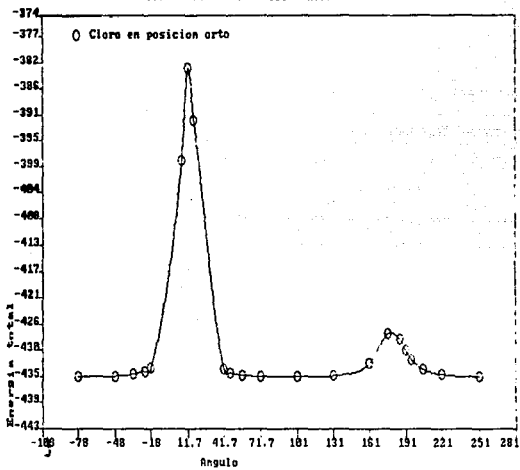
Para el análisis conformacional de la molécula se usó como eje de rotación el enlace que une a los carbonos 9 y 22, rotando el grupo fenilo donde se encuentran los sustituyentes; para esto el ángulo diedro que se modifica es el que está dado por los átomos 23-22-9-8, rotándose en un principio cada 30° y en los sitios donde fuera necesario para poder trazar una gráfica, partiendo del ángulo original de esta posición.

Los sustituyentes a los cuales se les hizo una barrera de rotación son a los que se encuentran en posición orto, a los sustituyentes en posición para al igual que al R=H no se les hizo por ser el fenilo simétrico en estos casos.

-Barrera de rotación de Cloro en posición orto

Se obtuvo la siguiente gráfica de energía total contra ángulo (gráfica 1). La gráfica nos muestra dos máximos uno a 11.73°

Barrera de rotación del fenilo en C 23

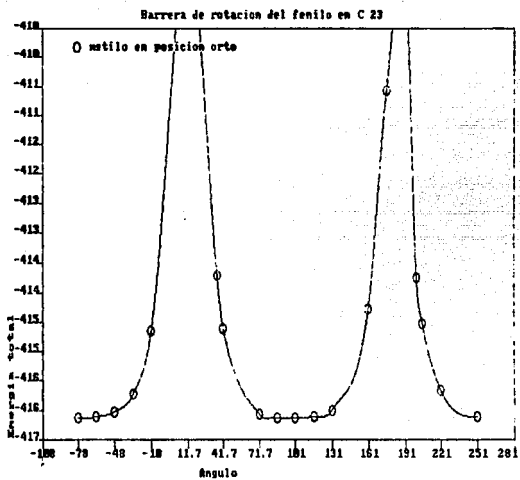


Gráfica 1

debido a la interacción del Cloro con el Oxígeno; el otro a 178.73° debido a la interacción del Cloro con el Hidrógeno 33. Existiendo dos zonas de mínima energía de una amplitud cada una de unos 90° ; la primera es formada por el intervalo de -78.27° a -33.27° adicionando le el intervalo de 221.73° a 281.73° , y la segunda de 41.73° a 131.73° , donde el fenilo puede estar oscilando. La mínima energía se localiza a -78.27° siendo su energía total de -4350.557 Ev, es la posición donde la molécula tiene su mínimo de energía. En la otra zona el punto de mínima energía se localiza a 101.73° ; siendo la diferencia de energía de 0.853 Kcal/mol, respecto al otro mínimo. La diferencia de energía del primer máximo es de 11971.08 Kcal/mol y la del segundo es de 1687.14 Kcal/mol ambas respecto a la energía del punto mínimo a 78.27° .

-Barrera de rotación del Metilo en posición orto

Se obtuvo la siguiente gráfica de energía total contra ángulo (gráfica 2). La gráfica nos muestra que existen dos picos máximos en que se disparan los valores, donde la molécula no puede existir debido al traslape de las nubes electrónicas del grupo metilo con el oxígeno 21 y con el hidrógeno 33; la primera zona donde ocurre esto es de -13.27° a 28.73° debido esto a la interacción del Oxígeno con el grupo Metilo y la segunda es de 161° a 192° debido a la interacción del grupo Metilo con el Hidrógeno 33 y con el Carbono 7. Existiendo además dos zonas de mínima energía de una



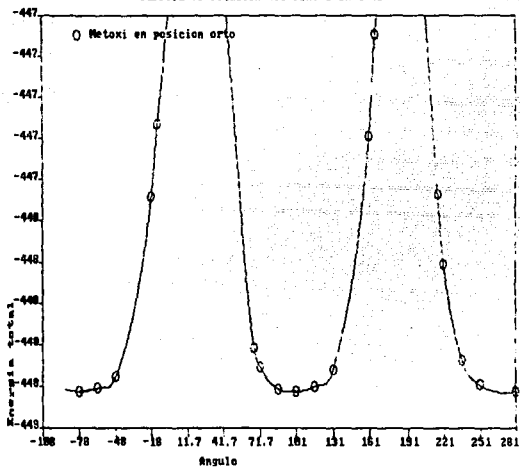
Gráfica 2

amplitud cada una de unos 30° ; la primera es formada por el intervalo de -78.27° a -63.27° adicionando le el intervalo de 251.73° a 281.73° , y la segunda de 86.73° a 116.73° , donde el fenilo puede estar oscilando. La mínima energía se localiza a -78.27° y la energía total tiene un valor de -4166.353 Ev, en esta posición la molécula tiene su mínimo de energía. En la otra zona el punto de mínima energía se localiza a 101.73° ; con una diferencia de energía de 0.553 Kcal/mol, respecto al otro mínimo.

-Barrera de rotacion del Metoxi en posición orto

Se obtuvo la siguiente gráfica de energía total contra ángulo (gráfica 3). La gráfica nos muestra que existen dos picos máximos en que se disparan los valores, donde la molécula no puede existir debido al efecto estérico del grupo metoxi con el oxígeno 21 y con el hidrógeno 33; la primera zona donde ocurre esto es de 11.73° a 41.73° debido esto a la interacción del Oxígeno 21 con el Oxígeno del grupo metoxi y la segunda es de 161° a 191° debido a la interacción del Oxígeno del grupo metoxi con el Hidrógeno 33. Existiendo además dos zonas de mínima energía de una amplitud cada una de unos 30° ; la primera es formada por el intervalo de -78.27° a -63.27° adicionando le el intervalo de 266° a 281.73° , y la segunda de 86.73° a 116.73° , donde el fenilo puede estar oscilando; la mínima energía se localiza a -78.27° y la energía total tiene un valor de -4488.252 Ev, en esta posición es en que

Barrera de rotación del fenilo en C 23



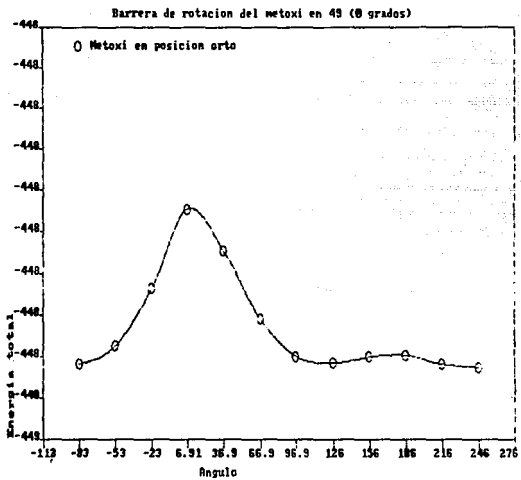
Gráfica 3

la molécula tiene su mínimo de energía. En la otra zona el punto de mínima energía se localiza a 101.73° ; con una diferencia de energía de 0.507 Kcal/mol, respecto al otro mínimo.

Además se realizó el análisis conformacional de la molécula tomando como eje de rotación el enlace del Oxígeno 48 y el Carbono 27, rotando el grupo metoxi, para esto el ángulo diedro que se modifico se da en los átomos 49-48-27-22, rotandose cada 30° . Esto se realizo en los dos mínimos que se encontrarán en la barrera de rotación del fenilo. La primera rotación se realizo en la posición del ángulo diedro de -78.27° (0° en la rotación) y la segunda en el ángulo diedro de 101.73° (180° en la rotación).

+Barrera del metoxi con ángulo diedro de -78.23° del fenilo

Se obtuvo la siguiente gráfica de energía total contra ángulo (gráfica 4). La gráfica nos muestra que existen dos puntos máximos uno a 6.915° y otro a 186.915° ; habiendo dos mínimos uno a 126.915° y el otro a 246.915° . La mínima energía se localizo a 246.915° y la energía total tiene un valor de -4488.252 Ev., siendo la posición donde el metoxi tiene su mínimo de energía; la diferencia de energía con respecto al otro mínimo es de 2.374 Kcal/mol. La diferencia de energía con respecto al primer máximo es de 87.45 Kcal/mol y la del segundo máximo es de 6.707 Kcal/mol, ambas respecto a la energía del punto mínimo a 246.915° .



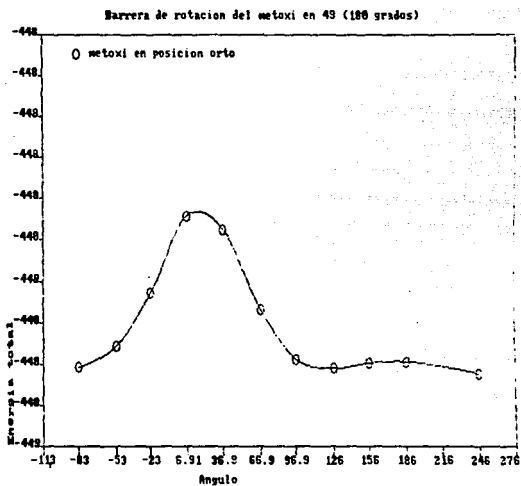
Gráfica 4

•Barrera del metoxi con ángulo diedro de 101.73° del fenilo

Se obtuvo la siguiente gráfica de energía total contra ángulo (gráfica 5). La gráfica nos muestra que existen dos puntos máximos uno a 0.915° y otro a 188.915° ; habiendo dos mínimos uno a 126.915° y el otro a 246.915° . La mínima energía se localizó a 246.915° y la energía total tiene un valor de -4488.229 Ev., siendo la posición donde el metoxi tiene su mínimo de energía; la diferencia de energía del segundo mínimo con respecto al primero es de 3.298 Kcal/mol. La diferencia de energía con respecto al primer máximo es de 97.49 Kcal/mol y la del segundo máximo es de 6.869 Kcal/mol, ambas respecto a la energía del punto mínimo a 246.915° .

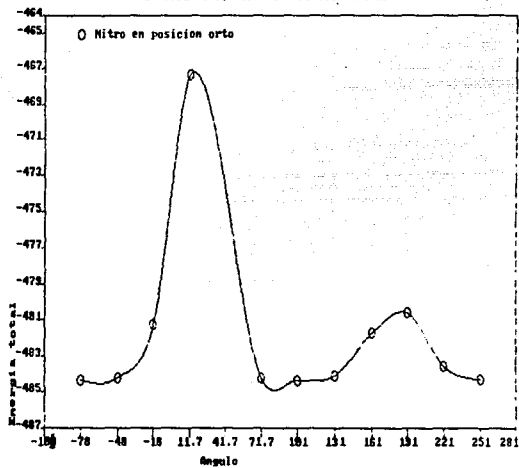
-Barrera de rotacion de Nitro en posición orto

Se obtuvo la siguiente gráfica de energía total contra ángulo (gráfica 6). La gráfica nos muestra dos máximos uno a 11.73° debido a que el Nitrógeno del grupo nitro esta muy próximo al Oxígeno y el otro a 191.73° debida a la interacción del Nitro con el Hidrógeno 33. Existiendo dos zonas de mínima energía de una amplitud cada una de unos 60° ; la primera es formada por el intervalo de -78.27° a -48.27° adicionando le el intervalo de 251.73° a 281.73° , y la segunda de 71.73° a 131.73° , donde el fenilo puede estar oscilando. La mínima energía se localiza a



Gráfica 5

Barrera de rotación del fenilo en C 23



Gráfica 6

-78.27° siendo su energía total de -4843.531 Ev, que es la posición donde la molécula tiene su mínimo de energía. En la otra zona el punto de mínima energía se localiza a 101.73° ; siendo la diferencia de energía de 2.008 Kcal/mol, respecto al otro mínimo. La diferencia de energía del primer máximo es de 3921.66 Kcal/mol y la del segundo es de 868.89 Kcal/mol, ambas respecto a la energía del punto mínimo a -78.27°.

DENSIDADES ELECTRONICAS

Se obtuvieron las densidades electrónicas sobre los átomos de todas las moléculas para todas las posibilidades de R; las densidades electrónicas obtenidas se muestran en la tabla 11, además de figuras de las diferentes moléculas con sus respectivas densidades electrónicas. Para R =H, figura 17; R =o-Cl, figura 18, R =p-Cl, figura 19; R =o-OMe, figura 20; R =p-Me, figura 21; R =o-OMe, figura 22; R =p-OMe, figura 23; R =o-NO₂, figura 24; R =p-NO₂, figura 25; R =p-NH₂, figura 26.

Los átomos que presentan deficiencia electrónica son: C₁, C₉, C₁₁, C₁₄, C₁₅, C₁₇, C₁₉, C₂₀, H₂₈, H₂₉, H₃₀, H₃₁, H₃₂, H₃₃, H₃₄, H₃₅, H₄₂, H₄₃, H₄₄, H₄₅, y H₄₇. Los átomos que presentan exceso electrónico son: C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₃, N₁₆, C₁₈, O₂₁, H₃₆, H₃₇, H₃₈, H₃₉, H₄₀ y H₄₁. Las moléculas tienen átomos que no son afectados en su densidad electrónica, al cambiar de sustituyente.

No obstante hay átomos en los cuales sus densidades electrónicas son afectadas por el sustituyente. El C₂₂ presenta exceso electrónico con todos los sustituyentes; excepto cuando R = o-NO₂ para el cual el carbono muestra una deficiencia electrónica. El C₂₃ presenta exceso electrónico; excepto cuando R = o-OMe y p-OMe para el cual el carbono muestra una deficiencia electrónica. El C₂₄ presenta exceso electrónico; excepto con R = p-NO₂ cuando

No. ATOMO	T A B L A 11							
	H	o-Cl	p-Cl	o-Me	p-Me	o-OMe	p-OMe	p-NO ₂
1	3.098	3.093	3.093	3.093	3.093	3.093	3.093	3.093
2	4.0d3	4.0d2	4.0d1	4.0d3	4.0d3	4.0d2	4.0d2	4.0d3
3	4.033	4.033	4.032	4.033	4.033	4.034	4.033	4.021
4	4.042	4.041	4.041	4.042	4.042	4.042	4.041	4.039
5	4.027	4.028	4.028	4.027	4.027	4.029	4.027	4.030
6	4.034	4.030	4.028	4.034	4.034	4.034	4.032	4.020
7	4.01d	4.020	4.022	4.01d	4.01d	4.020	4.017	4.029
8	4.099	4.092	4.097	4.100	4.099	4.102	4.099	4.094
9	3.89d	3.902	3.904	3.894	3.89d	3.888	3.89d	3.918
10	4.192	4.179	4.189	4.193	4.192	4.17d	4.193	4.183
11	3.724	3.719	3.724	3.724	3.724	3.717	3.722	3.723
12	4.007	4.006	4.006	4.007	4.007	4.006	4.007	4.006
13	4.138	4.138	4.138	4.138	4.138	4.139	4.138	4.138
14	3.927	3.927	3.927	3.927	3.927	3.927	3.927	3.927
15	3.923	3.923	3.923	3.923	3.923	3.923	3.923	3.923
16	3.225	3.225	3.222	3.225	3.225	3.22d	3.224	3.218
17	3.897	3.89d	3.89d	3.89d	3.897	3.898	3.89d	3.894
18	4.040	4.038	4.039	4.040	4.040	4.037	4.040	4.039
19	3.92d	3.92d	3.92d	3.92d	3.92d	3.92d	3.92d	3.92d
20	3.921	3.921	3.921	3.921	3.921	3.921	3.921	3.920
21	6.278	6.285	6.279	6.277	6.278	6.281	6.282	6.283
22	4.060	4.037	4.050	4.042	4.059	4.068	4.071	4.013
23	4.007	4.002	4.000	4.000	4.009	3.993	3.992	4.014
24	4.050	4.042	4.033	4.049	4.033	4.0d4	4.075	3.987
25	4.037	4.033	3.975	4.039	4.035	4.020	3.890	4.0d0
26	4.050	4.028	4.033	4.032	4.031	4.077	4.060	3.98d
27	4.032	3.997	4.017	4.031	4.023	3.89d	4.010	4.031
28	0.932	0.932	0.932	0.932	0.932	0.932	0.932	0.931
29	0.946	0.946	0.945	0.946	0.946	0.946	0.946	0.945
30	0.947	0.946	0.946	0.947	0.947	0.947	0.946	0.945
31	0.948	0.948	0.947	0.948	0.948	0.948	0.947	0.946
32	0.94d	0.946	0.945	0.946	0.946	0.947	0.946	0.946
33	0.948	0.945	0.944	0.943	0.943	0.946	0.942	0.946
34	0.975	0.975	0.974	0.975	0.975	0.97d	0.975	0.973
35	0.977	0.974	0.977	0.977	0.977	0.975	0.977	0.97d
36	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.00d	1.005	1.004
37	1.008	1.007	1.008	1.008	1.008	1.008	1.008	1.008
38	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.00d	1.005	1.004
39	1.004	1.004	1.003	1.004	1.004	1.004	1.004	1.003
40	1.008	1.009	1.009	1.008	1.008	1.009	1.008	1.009
41	1.004	1.004	1.003	1.004	1.004	1.004	1.003	1.002
42	0.982	0.981	0.982	0.983	0.983	0.982	0.982	0.981
43	0.977	0.977	0.97d	0.977	0.977	0.978	0.977	0.97d
44	0.94d	0.940	0.940	0.94d	0.94d	0.943	0.944	0.933
45	0.949	0.945	0.93d	0.949	0.949	0.947	0.941	0.924
46	0.948	0.941	7.113	0.948	3.921	0.946	6.317	4.315
47	0.948	0.935	0.935	0.948	0.943	0.941	0.937	0.922
48	0.951	7.118	0.944	3.925	0.950	6.320	0.948	0.938
49				1.00d	1.008	3.772	3.774	6.332
50				0.997	0.997	1.019	1.015	6.331
51				0.997	1.001	1.001	1.003	
52						1.001	1.002	

TABLA 11 (CONTINUACION)

No. ATOMO	S U S T I T U Y E N T E S	
	p-NH ₂	o-NO ₂
1	3.993	3.993
2	4.062	4.059
3	4.033	4.032
4	4.042	4.040
5	4.027	4.029
6	4.039	4.019
7	4.016	4.026
8	4.100	4.033
9	3.892	3.942
10	4.192	4.173
11	3.726	3.717
12	4.007	4.004
13	4.133	4.139
14	3.927	3.927
15	3.925	3.924
16	5.225	5.213
17	3.897	3.894
18	4.039	4.037
19	3.926	3.927
20	3.921	3.920
21	6.274	6.237
22	4.037	3.993
23	3.931	4.003
24	4.031	4.017
25	3.943	4.037
26	4.030	3.997
27	3.997	4.023
28	0.932	0.931
29	0.946	0.943
30	0.947	0.946
31	0.943	0.947
32	0.947	0.943
33	0.944	0.946
34	0.973	0.974
35	0.973	0.969
36	1.003	1.003
37	1.003	1.003
38	1.003	1.003
39	1.004	1.003
40	1.003	1.010
41	1.004	1.003
42	0.933	0.973
43	0.977	0.977
44	0.943	0.934
45	0.943	0.941
46	5.232	0.936
47	0.944	0.932
48	0.930	4.323
49	0.333	6.323
50	0.337	6.329
51		
52		

muestra una deficiencia electrónica. El C₂₅ presenta un exceso electrónico; excepto cuando R = p-Cl, p-OMe y p-NH₂, mostrando una deficiencia electrónica. El C₂₆ presenta un exceso electrónico; excepto con R = p-NO₂ y o-NO₂ cuando muestra una deficiencia electrónica. El C₂₇ presenta un exceso electrónico; excepto cuando R = o-Cl, o-OMe y p-NH₂ cuando muestra una deficiencia electrónica. Las posiciones 46 y 48 cuando se encuentran ocupados por hidrógenos presentan una deficiencia electrónica; de lo contrario dependen del sustituyente que ocupe esa posición. Cuando el sustituyente es cloro, oxígeno o nitrógeno (de grupo amino) muestran un exceso electrónico. Si el sustituyente es carbono o nitrógeno (de grupo nitro) muestran una deficiencia electrónica.

Además hay átomos los cuales presentan variaciones apreciables, de las esperadas, en sus densidades electrónicas. Así tenemos:

-Cuando R = H (Figura 17).

Las variaciones de las densidades más apreciables en esta molécula son:

	A T O M O					
DENSIDADES ELECTRONICAS	C9	C10	C11	C13	N16	C17
	3.896	4.192	3.724	4.138	5.225	3.897

	A T O M O
DENSIDADES ELECTRONICAS	O21
	6.278

-Cuando R = o-Cl (Figura 18).

Las variaciones de las densidades más apreciables en esta molécula

son:

	A T O M O					
	C10	C11	C12	N16	C17	O21
DENSIDADES ELECTRONICAS	4.179	3.719	4.138	5.221	3.896	6.285

	A T O M O
	C14
DENSIDADES ELECTRONICAS	7.118

-Cuando R = p-Cl (Figura 19).

Las variaciones de las densidades más apreciables en esta molécula

son:

	A T O M O					
	C10	C11	C12	N16	C17	O21
DENSIDADES ELECTRONICAS	4.189	3.724	4.138	5.222	3.896	6.279

	A T O M O
	C14
DENSIDADES ELECTRONICAS	7.113

-Cuando R = o-Me (Figura 20).

Las variaciones de las densidades más apreciables en esta molécula

son:

	A T O M O					
	CP	C10	C11	C12	N16	C17
DENSIDADES ELECTRONICAS	3.894	4.183	3.724	4.138	5.225	3.896

	A T O M O
	O21
DENSIDADES ELECTRONICAS	6.277

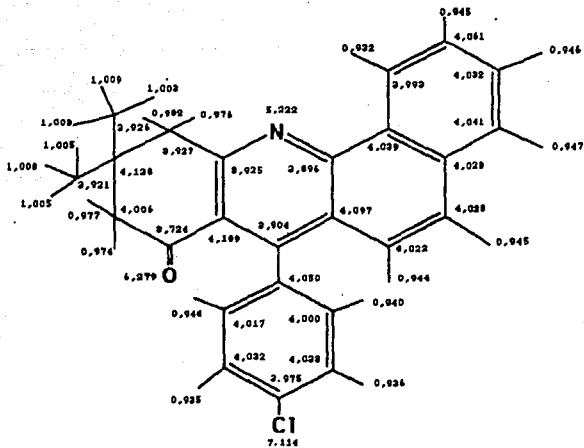


Figura 19.- Densidades electronicas para R=p-Cl

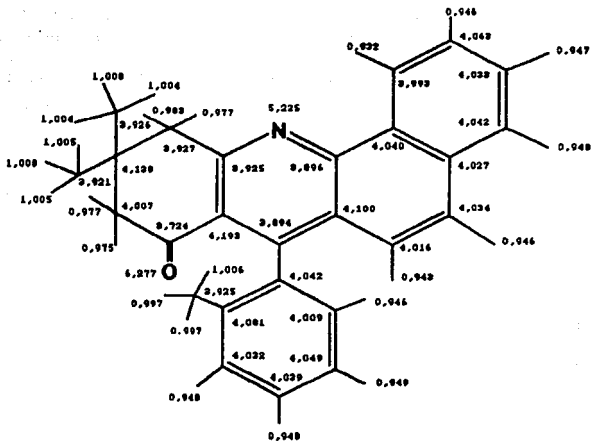


Figura 20.- Densidades electronicas para R=O-Me

-Cuando R = p-Me (Figura 21).

Las variaciones de las densidades más apreciables en esta molécula son:

	A T O M O					
	C9	C10	C11	C18	N16	C17
DENSIDADES ELECTRONICAS	3.898	4.192	3.724	4.138	5.225	3.897

	A T O M O
	O21
DENSIDADES ELECTRONICAS	5.278

-Cuando R = o-OMe (Figura 22).

Las variaciones de las densidades más apreciables en esta molécula son:

	A T O M O					
	C8	C9	C10	C11	C18	N16
DENSIDADES ELECTRONICAS	4.102	3.888	4.178	3.717	4.139	5.226

	A T O M O				
	C17	O21	C17	O48	C49
DENSIDADES ELECTRONICAS	3.898	5.281	3.898	6.320	3.772

-Cuando R = p-OMe (Figura 23).

Las variaciones de las densidades más apreciables en esta molécula son:

	A T O M O					
	C9	C10	C11	C18	N16	C17
DENSIDADES ELECTRONICAS	3.898	4.193	3.722	4.138	5.224	3.896

	A T O M O			
	O21	C25	O40	C49
DENSIDADES ELECTRONICAS	5.282	3.880	6.317	3.774

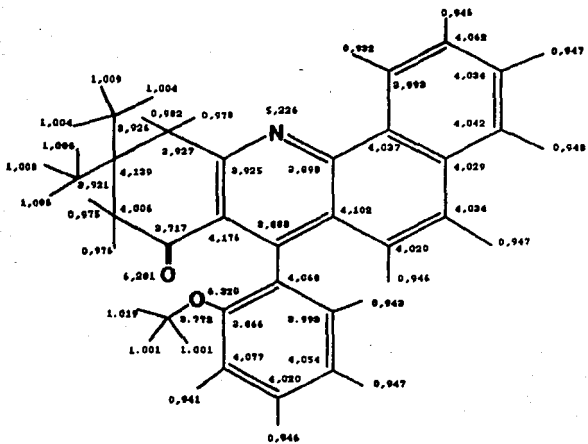


Figura 22.- Densidades electronicas para R=O-OMe

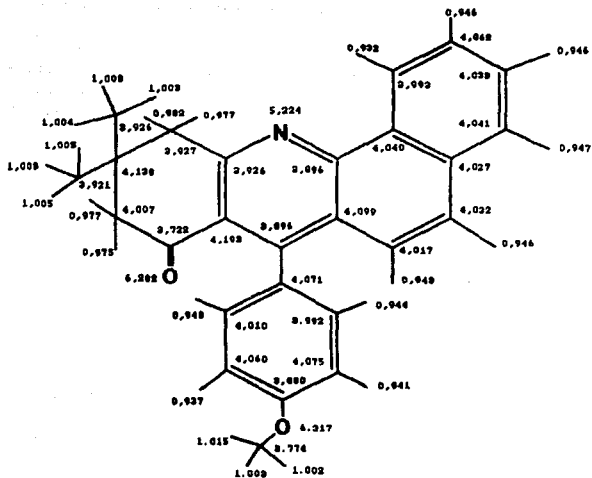


Figura 23.- Densidades electronicas para R=p-OMe

-Cuando R = o-NO₂ (Figura 24).

Las variaciones de las densidades más apreciables en esta molécula

son:

	A T O M O					
DENSIDADES ELECTRONICAS	C10	C11	C18	N16	C17	O21
	4.173	3.717	4.130	5.213	3.804	6.287

	A T O M O		
DENSIDADES ELECTRONICAS	N48	O49	O50
	4.525	6.325	6.329

-Cuando R = p-NO₂ (Figura 25).

Las variaciones de las densidades más apreciables en esta molécula

son:

	A T O M O					
DENSIDADES ELECTRONICAS	C10	C11	C18	N16	C17	O21
	4.185	3.723	4.138	5.218	3.804	6.283

	A T O M O		
DENSIDADES ELECTRONICAS	N48	O49	O50
	4.515	6.332	6.331

-Cuando R = p-NH₂ (Figura 26).

Las variaciones de las densidades más apreciables en esta molécula

son:

	A T O M O					
DENSIDADES ELECTRONICAS	C9	C10	C11	C18	N16	C17
	3.892	4.192	3.726	4.138	5.225	3.897

	A T O M O			
DENSIDADES ELECTRONICAS	O21	N48	N49	N50
	6.274	5.232	0.888	0.887

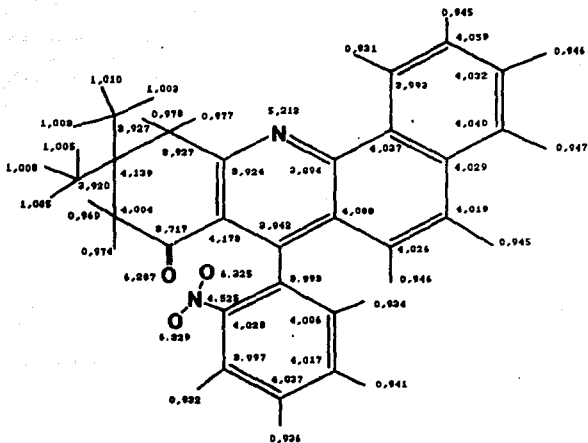


Figura 24.- Densidades electronicas para R=0-N02

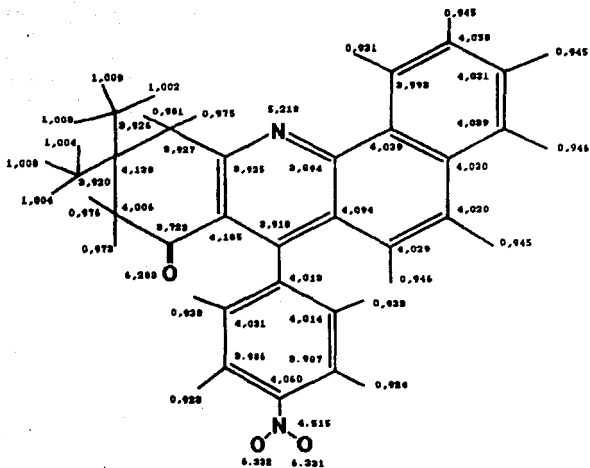


Figura 25.- Densidades electronicas para R=p-NO2

CALOR DE FORMACION, ENERGIA TOTAL, POTENCIAL DE IONIZACION Y
MOMENTO DIPOLAR

Se determinarán además los siguientes parámetros fisicoquímicos: Calor de Formación, Energía Total, Potencial de Ionización y Momento Dipolar.

Los parámetros fisicoquímicos obtenidos para los derivados de la molécula se muestran en la tabla 12.

TABLA 12

R	ΔH_f Kcal/mol	E. Total E.V.	P. I. E.V.	M. Dipolar Debye
H	312.20	-4009.64550	8.83	1.08
o-Cl	206.47	-4350.55704	8.85	1.35
p-Cl	204.75	-4350.63163	8.94	2.05
o-Me	301.48	-4166.35259	8.83	1.13
p-Me	206.40	-4166.57268	8.83	1.02
o-OMe	208.07	-4488.25260	8.81	1.02
p-OMe	206.00	-4488.29028	8.85	1.33
o-NO ₂	310.88	-4843.53060	8.06	3.05
p-NO ₂	321.44	-4843.46294	9.11	5.41
p-NH ₂	304.85	-4231.61101	8.83	2.28

CONTRIBUCION DE LOS COEFICIENTES AL HOMO

HOMO es el orbital más alto ocupado; el valor de la energía de este puede considerarse igual al potencial de ionización vertical de una molécula, según el teorema de Koopmans.

Se considerarán los 12 coeficientes que más contribuyen a la energía del orbital HOMO. Los átomos que más contribuyen a la energía del orbital HOMO no dependen del sustituyente; excepto en el onceavo y doceavo coeficiente. El orbital $2p_z$ es el que contribuye a dar el valor más alto en cada coeficiente de los considerados en cada átomo. Los coeficientes que más contribuyen al HOMO, de mayor a menor, son para todos los derivados: C_6 , C_7 , C_4 , C_2 , C_{11} , C_{17} , C_{15} , C_8 , C_5 , C_9 , C_{18} y C_{10} ; excepto para $R = o\text{-Cl}$, $o\text{-OMe}$ y $p\text{-NH}_2$, en la cual la contribución de C_{10} es mayor que la de C_{18} . Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 13.

TABLA 13

R	C ₆ , 2p _x	C ₇ , 2p _x	C ₄ , 2p _x	C ₂ , 2p _x	C ₁₁ , 2p _x
H	-0.40043	-0.38474	0.36772	-0.34672	-0.32549
o-Cl	-0.39745	-0.38222	0.37051	-0.34563	-0.33020
p-Cl	-0.39498	-0.38537	0.37226	-0.34843	-0.33252
o-Me	0.40059	0.38513	-0.36704	0.34687	0.32451
p-Me	0.40050	0.38470	-0.36738	0.34658	0.32507
o-OMe	0.39985	0.37704	-0.36697	0.34245	0.32601
p-OMe	0.39927	0.38632	-0.36838	0.34742	0.32645
o-NO ₂	0.38853	0.38491	-0.37809	0.34911	0.34122
p-NO ₂	-0.38893	-0.38589	0.37888	-0.35079	-0.34244
p-NH ₂	0.39739	0.37987	-0.36261	0.34289	0.32041

TABLA 13 (continuación)

R	C ₁₇ , 2p _x	C ₁₅ , 2p _x	C ₈ , 2p _x	C ₅ , 2p _x	C ₉ , 2p _x
H	0.26929	-0.29425	0.24155	0.20099	0.19490
o-Cl	0.27265	-0.25683	0.24377	0.19697	0.19168
p-Cl	0.26900	-0.29275	0.23796	0.20457	0.19143
o-Me	-0.26842	0.25372	-0.24169	-0.20151	-0.19535
p-Me	-0.26912	0.25418	-0.24160	-0.20090	-0.19512
o-OMe	-0.27413	0.25909	-0.25402	-0.19407	-0.19198
p-OMe	-0.26821	0.25275	-0.23822	-0.20271	-0.19482
o-NO ₂	-0.27178	0.25344	-0.23208	-0.20531	-0.18482
p-NO ₂	0.26812	-0.25028	0.23300	0.20977	0.18674
p-NH ₂	-0.26615	0.25234	-0.24310	-0.19868	-0.19598

TABLA 13 (continuación)

R	$C_{1s}, 2p_z$	$C_{1s}, 2p_z$	$C_{1s}, 2p_z$
H	0.12204	-0.12104	
o-Cl		-0.11503	0.11495
p-Cl	0.11553	-0.11456	
o-Me	-0.12329	0.12237	
p-Me	-0.12235	0.12137	
o-OMe		0.12247	-0.11620
p-OMe	-0.12184	0.11957	
o-NO ₂	-0.10504	0.10089	
p-NO ₂	0.10609	-0.10567	
p-NH ₂		0.12446	0.10089

CONCLUSIONES

Se obtuvieron los parámetros geométricos de cada uno de los derivados en su conformación de mínima energía; encontrándose que los sustituyentes estudiados modifican, si lo hacen, muy levemente la estereoquímica del grupo fenilo de la molécula.

Se calcularon las barreras de rotación de los derivados en posición orto, usando como eje de rotación el enlace de los carbonos 9 y 22; rotando el grupo fenilo donde se encuentran los sustituyentes. Obteniendo que existen dos puntos mínimos donde las moléculas son más estables; el primer punto mínimo es cuando el fenilo se encuentra desviado, del plano que forma la benzo [c] acridina, -78.27° y el segundo punto esta desviado 101.73° . Se encontro que cuando el sustituyente en la posición orto es un cloro o un nitro; el grupo fenilo, donde se encuentra este, presenta menores barreras de rotación. Pero cuando el sustituyente es un metilo o un metoxi el fenilo no puede vencer la barrera de rotación.

Se obtuvieron las densidades electrónicas de los diferentes derivados; encontrándose que las unicas posiciones afectadas, por

los sustituyentes, son las de los carbonos 22, 23, 24, 25, 26 y 27.

Se determinaron los calores de formación, las energías totales, los potenciales de ionización y los momentos dipolares para los diferentes derivados.

Se encontro que la contribución de los coeficientes a la energía del orbital HOMO no dependen del sustituyente; el coeficientes del orbital atómico que más contribuye a la energía del HOMO es el $2p_x$ del carbono 8.

Con los resultados obtenidos de las densidades electrónicas y de los coeficientes que contribuyen al HOMO se puede suponer: que en las posiciones C_6 , C_7 , C_4 y C_2 se podría llevar a cabo una sustitución electrofílica; en la posición C_{11} se podría llevar acabo una sustitución nucleofílica; además se podría realizar una reacción de ciclización entre el sustituyente nítro en posición orto, despues de una reducción, y el C_{11} .

B I B L I O G R A F I A

- 1 G. L. Wampler y P. Catsovlacos, *Cancer Treat. Rep.*, **61**, 37 (1977).
P. Catsovlacos y G. Wampler, *Eur. J. Med. Chem., Chim. Ther.*, **14**, 95 (1979).
- 2 I. Ninomiya, Japanese Patent 73 08,781, 3 February 1973; *Chem. Abstr.*, **78**, 147828v (1973).
H. Iwata y colaboradores, *Yakugaku Zasshi*, **73**, 527 (1977).
- 3 E. Cortés, R. Martínez y colaboradores, *J. Heterocyclic Chem.*, **25**, 895 (1988).
- 4 Pople, J. A. y Beveridge, D. L., "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill Book Co., New York 1970.
- 5 Dewar, M. J. S., "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Co., New York 1969.
- 6 Roothaan, C. C., *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 89 (1951).
- 7 Hückel, E., *Z. Physik*, **70**, 204 (1931).
- 8 Hoffman, R., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
Pople, J. A. y D. P. Santry, *Mod. Phys.*, **7**, 289 (1964).
Pople, J. A. y D. P. Santry, *Mod. Phys.*, **9**, 301 (1965).
- 9 Pople, J. A., *Trans Faraday Soc.*, **49**, 1375 (1953).
- 10 Parr, R. G., *J. Chem. Phys.*, **20**, 239 (1952).
- 11 Baird, N. C. y Dewar, M. J. S., *J. Chem. Phys.*, **50**, 1262

- (1969).
- 12 Dewar, M. J. S. y Haselbach, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 590 (1970).
 - 13 Bingham, R. C. y Dewar, M. J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).
 - 14 Dewar, M. J. S. y Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
 - 15 Pople, J. A. y colaboradores, *J. Chem. Phys.*, **43**, S129 (1965).
 - 16 Pople, J. A. y G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, S136 (1965).
 - 17 Pople, J. A. y colaboradores, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).
 - 18 R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **74**, 736 (1948).
 - 19 Koopman, T., *Physica*, **1**, 104 (1933).
 - 20 Streitwieser, A., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
 - 21 G. W. Wheland y L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2086 (1935).
 - 22 M. J. Hearn y S. L. Swanson, *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 207 (1981).
 - 23 R. N. Acheson, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Vol. 9, Interscience Publishers, Inc., New York, 1958.
 - 24 W. A. Denny y colaboradores, *J. Med. Chem.*, **30**, 658 (1987).
G. J. Atwell y colaboradores, *J. Med. Chem.*, **30**, 664 (1987).
 - 25 G. M. Shutske y colaboradores, *J. Med. Chem.*, **32**, 1805 (1989).
 - 26 E. Frasson y colaboradores, *Acta Cryst.*, **12**, 126 (1959).
 - 27 F. A. Keidel y S.H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1218 (1956).
 - 28 *Acta Cryst.*, **3**, 279 (1950).

29 J. Trotter, *Acta Cryst.*, **12**, 844 (1959).

30 M. Alleaume y J. Decap, *Acta Cryst.*, **18**, 731 (1965).