

UNIVERSITY OF CALIFORNIA
FACULTY OF CHEMISTRY

GRADUATE DIVISION OFFICE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA
DIVERSITY AND INCLUSION



UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Q U I M I C O

1 2 3 4



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE: JAIME KELLER TORRES
VOCAL: GUILLERMO DEL CONDE PONTONES
SECRETARIO: JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS
1er. SUPLENTE: ALEJANDRO PISANTY BARUCH
2o. SUPLENTE: FCO. MIGUEL DE JESUS CASTRO MARTINEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES DE LA FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTE: MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA

ASESOR DEL TEMA: GUILLERMO DEL CONDE PONTONES

A LA MEMORIA DE MI PADRE

A MI MADRE POR LO QUE HA CONTRIBUIDO
PARA MI FORMACION

A JOSE MANUEL POR SU APOYO CONSTANTE

QUIERO EXPRESAR MI GRATITUD

AL DR. GUILLERMO DEL CONDE POR LA AMISTAD
Y EL ASESORAMIENTO BRINDADOS DURANTE LA REALI
ZACION DE ESTE TRABAJO

A LAURA Y A ALEJANDRO PORQUE DE ALGUNA
MANERA ESTE TRABAJO TAMBIEN ES DE ELLOS

A TINA Y A HORACIO POR EL APOYO QUE SIEM
PRE ME HAN DEMOSTRADO

A MIS AMIGOS POR LO MUCHO QUE HE APREN
DIDO DE ELLOS

ESTE MUNDO, NINGUN DIOS NINGUN HOMBRE
LO HA CREADO, SINO QUE FUE SIEMPRE, ES Y
SERA UN FUEGO ETERNAMENTE VIVIENTE, QUE
SE INCENDIA Y SE EXTINGUE SEGUN CIERTAS
LEYES.

HERACLITO

INDICE

	PAG.
I.- INTRODUCCION	1
II.- GENERALIDADES Y METODO	3
A) Mecanismo de la quimioluminiscencia	4
B) Mecanismo de la bioluminiscencia	6
III.- RESULTADOS	20
A) Formación del birradical	21
B) Formación del pseudo ácido fórmico	26
IV.- DISCUSION	32
V.- CONCLUSIONES	36
APENDICE	38
BIBLIOGRAFIA	41

I INTRODUCCION

La bioluminiscencia se conoce desde la antigüedad y ha dado origen a varias leyendas en diversas partes del mundo. Con el desarrollo de todas las ciencias, el fenómeno ha dejado de engendrar mitos, para convertirse en la actualidad, en objeto de estudio de diversas disciplinas científicas. Es por lo anterior, que encontramos investigadores en distintas áreas que han estudiado la emisión de luz por la materia viva.

Un pionero en el campo de la bioluminiscencia fué R. Boyle quien en 1668 demostró, utilizando su famosa " Gran Bomba Hidroneumática", que la emisión de luz dependía de la presencia de oxígeno. Otro descubrimiento importante fué hecho por R. Réaumur quien trabajó a principios del siglo XVIII, con polvo seco obtenido de organismos bioluminiscentes. Este científico secaba y molía organismos bioluminiscentes y al polvo así producido le agregaba agua. Al agregar esta última se producía luz lo cual demostró la posibilidad de reproducir el fenómeno in vitro. Este descubrimiento abrió las puertas al estudio del fenómeno sin necesidad de recurrir al organismo vivo. R. Dubois en 1885 descubrió al trabajar con diversas especies, tanto marinas como terrestres, un sustrato que llamó luciferina (del latín lucifer que significa portador de luz) y una enzima que por extensión llamó luciferasa; estos dos extractos, al mezclarse en presencia de oxígeno, producen una emisión de luz idéntica a la que se observa en los organismos vivos. Este experimento demostró que la bioluminiscencia es el resultado de una transformación bioquímica y en última instancia química.

En fechas más recientes E. W. Harvey(1) estudió el fenómeno partiendo de los experimentos de Dubois y es a este investigador al que se le debe gran parte del conocimiento en bioluminiscencia desde el punto de vista biológico. En la actualidad es bastante numeroso el grupo de investigadores que estudian el fenómeno, lo cual ha permitido avanzar más rápidamente en el conocimiento del mismo.

La importancia de estudiar la bioluminiscencia reside, además del conocimiento en si, en algunas aplicaciones que han surgido de la practica. Entre estas podemos mencionar la determinación cuantitativa de calcio(2), de oxígeno(1) y de ATP(3); también se utiliza en el recuento de bacterias(4), en la determinación de lipopolisacaridos(5) y en analisis clinicos(6).

Por otro lado la intensidad de la emisión de luz, es una medida directa de la velocidad en las reacciones enzimáticas del metabolismo celular. Por lo que la luz emitida por extractos celulares o por células, bajo ciertas condiciones, puede servir como herramienta para investigaciones cuantitativas en bioquímica y biofísica.

II GENERALIDADES Y METODO

A) MECANISMO DE LA QUIMIOLUMINISCENCIA

De acuerdo con Dubeis la emisión de luz por la materia viva es en última instancia, el resultado de una transformación química. De ahí que para abordar el estudio de la bioluminiscencia tenemos que hablar de la quimioluminiscencia.

Existe un principio general que debe cumplir cualquier mecanismo que se proponga, ya sea de la quimioluminiscencia o de la bioluminiscencia: el proceso debe proporcionar una energía igual o mayor a la del fotón emitido(7).

Son tres mecanismos en la quimioluminiscencia los que cumplen con el principio anterior e implican, respectivamente, transferencia electrónica(8), exigene singulete(9) y descomposición de peróxidos. Hasta ahora sólo se ha demostrado que el último de ellos interviene en la bioluminiscencia(7).

La figura(1) muestra un bosquejo de mecanismo en el que el intermediario es un peróxido. El esquema no explica porque se forma el producto en un estado excitado electrónicamente; la mayor parte de las reacciones exotérmicas conducen a productos excitados vibracionalmente, que acaban por liberar la energía en forma de calor. Al estudiar algunas sustancias quimioluminiscentes, se ha observado que existen ciertas condiciones estructurales que permiten la luminiscencia(7); HX debe ser un ácido más fuerte que el peróxido de hidrógeno y X debe ser un grupo "liberable" (figura 1). Estas condiciones hacen suponer que para la emisión de luz se requiere un ataque interno por el peróxido, produciendo en esa forma una diacetanona. Esta última se descompondría produciendo una estructura carbonílica excitada electrónicamente(figura(2)).

Al descubrirse que los diacetanos sencillos, como los representados en la figura(3), forman al descomponerse compuestos con carbonilo excitado electrónicamente, el mecanismo esquematizado en la figura(2) se volvió el más probable para la descomposición de ese tipo de compuestos(10), (11), (12).

FIGURA 1

5

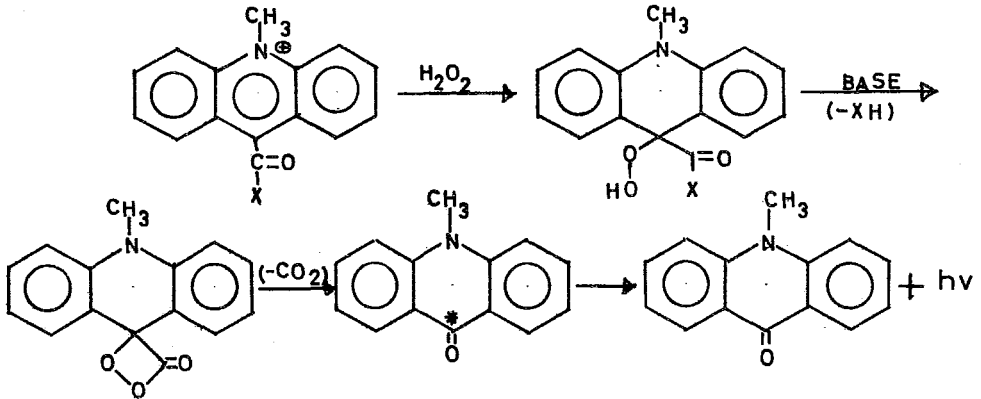


FIGURA 1.- Mecanismo de descomposición de una sustancia en donde interviene un peróxido como intermediaria.

FIGURA 2

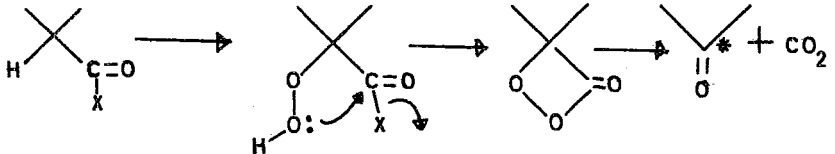


FIGURA 2.- Formación de una α -peroxilactona, a través de un ataque interno del peróxido al grupo carbonilo.

FIGURA 3

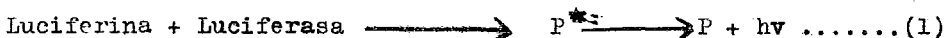


FIGURA 3.- Ejemplos de dioxetanes simples.

B) MECANISMO DE LA BIOLUMINISCENCIA

Todas las reacciones bioluminiscentes requieren de oxígeno, aunque a veces los componentes aislados contienen un peróxido preformado, que se descompone en ausencia de ese elemento.

En la mayoría de los organismos investigados hasta ahora, se ha observado que la descomposición de un peróxido intermedio, forma un producto en estado excitado electrónicamente. A menudo este producto es luminiscente, o de no serlo, transfiere su energía a una molécula aceptora que sí presente esa propiedad. El esquema de reacciones más simple es el siguiente:



P* es el producto excitado, la luciferina es el sustrato y la luciferasa la enzima implicada en el proceso.

Se han aislado algunos sistemas con la luciferina, en forma de peróxido, ligada a la proteína. La adición de algún cofactor inicia la reacción bioluminiscente, llamándose a estos sistemas "foto-proteínas".

Los sistemas aislados difieren mucho en cuanto al tipo de cofactor que necesitan, pero parece no haber duda de que la reacción fundamental es la descomposición enzimática de un peróxido para formar un producto excitado. Y es este último producto el que emite la luz al pasar a su estado basal.

MECANISMO DE LA α -PEROXILACTONA

A la fecha se han aislado algunas luciferinas(13) (14) y en la figura(4) se muestran varios ejemplos de ellas. La estructura I se aisló de la luciérnaga Photinus Pyralis y es el único derivado del benzotiazol con actividad bioluminiscente. La estructura II es también un caso especial ya que es la única luciferina de tipo terpenoide que se conoce. Las estructuras restantes (III y IV) parecen

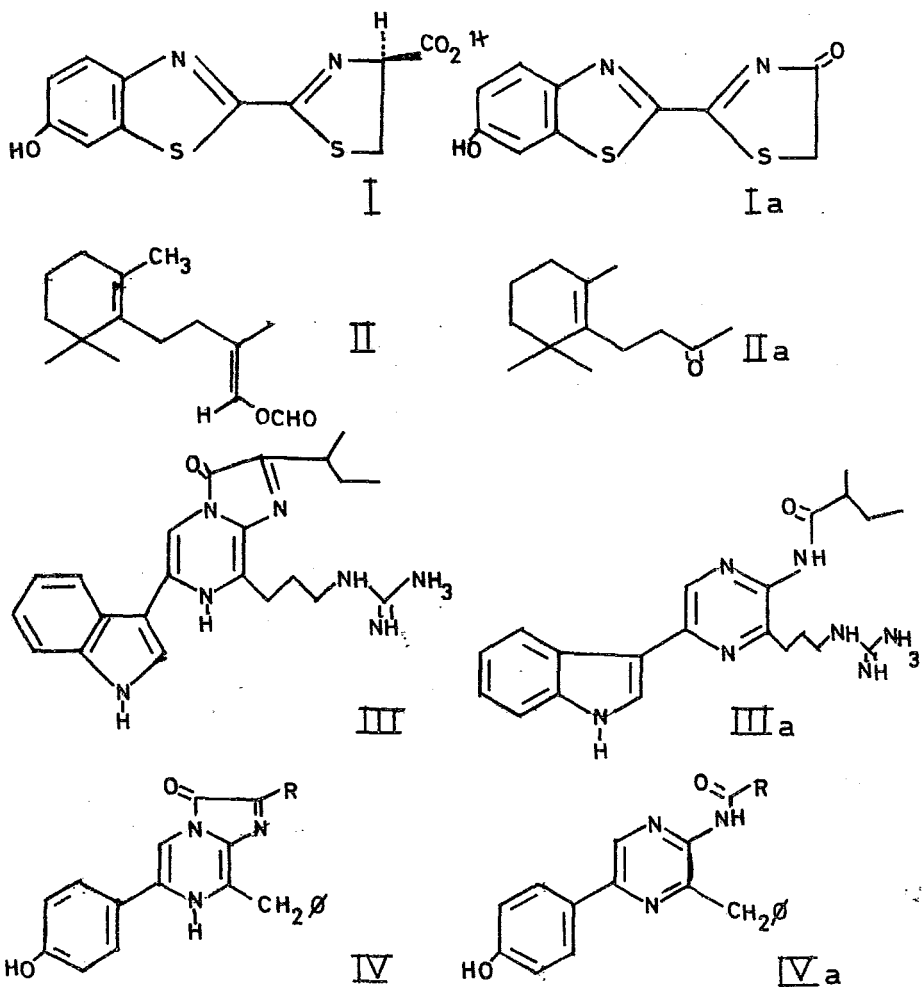


FIGURA 4.- Las estructuras I, II, III y IV son luciferinas aisladas de diversos organismos. Las que tienen subíndice (a) son los productos oxidados correspondientes.

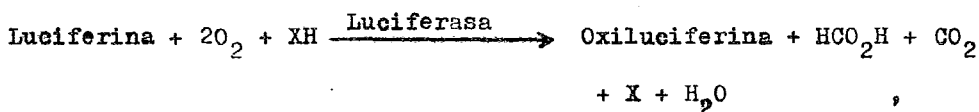
provenir de un intermediario tripeptídico como la mayoría de las luciferinas. El hecho de que la mayoría de las luciferinas provienen de un tripéptido se demostró sintetizando un modelo tripeptídico de luciferina y probando su actividad bioluminiscente(15).

Las estructuras Ia, IIa, IIIa y IVa de la figura(4) son respectivamente, los productos de oxidación(oxiluciferinas) de las luciferinas antes dichas.

Para las reacciones de oxidación de las estructuras I, III y IV se ha demostrado que requieren cantidades equimoleculares de oxígeno para llevarse a cabo. Y además durante la reacción se produce CO_2 en cantidades estequiométricas (16).

Estudiando los sustratos y los productos de ésta descarboxilación oxidativa, se ha visto que cada luciferina contiene un hidrógeno lábil y un grupo carbonilo activado. Por otro lado, las oxiluciferinas siempre poseen un grupo carbonilo. De lo anterior se ha podido deducir una ecuación que representa más fielmente la reacción esquematizada en la ecuación(1). Esta reacción general se muestra en la figura(5).

En el caso de la estructura II la reacción oxidativa tiene una estequiometría complicada:



donde X es un reductor. Se conocen algunas cosas respecto a esta reacción: El enol-formiato tiene un papel importante en la unión con la enzima y es muy probable la formación de un peróxido, pero los pasos siguientes no están bien elucidados y además no se sabe cómo actúa la segunda molécula de oxígeno ni cómo se forma el CO_2 (17).

Hasta aquí sólo se han analizado productos iniciales y finales. Toca ahora estudiar los intermediarios que hacen posible la emisión de luz durante la transformación química.

Es evidente que la emisión de luz va asociada a la formación

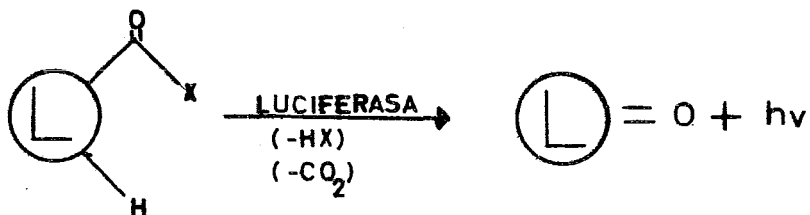


FIGURA 5.- Reacción general de descomposición en las luciferinas más comunes.

de un producto en estado excitado, que al pasar al estado basal emite la radiación electromagnética. De ahí que cualquier intermediario debe poder formar dicho estado excitado.

El estudio de la quimioluminiscencia de sustancias como la que aparece en la figura(1), ha llevado a concluir que las α -peroxilactonas son intermediarias en la descarboxilación oxidativa de las luciferinas, con la excepción del sustrato aislado de la lapa Latia neriteoides (estructura II). Los intermediarios correspondientes, de las estructuras I, III y IV se pueden observar en la figura(6). El mecanismo de formación de las α -peroxilactonas y de su descomposición, se muestra en la figura(7) ejemplificado para la estructura III. Existe un mecanismo alternativo para la descomposición de las luciferinas que implica intermediarios con peróxido no cíclico(ver figura(8)).

Al realizarse experimentos con oxígeno radiactivo, se observó que para un cierto sustrato funciona un mecanismo mientras que para otras luciferinas actúa el otro (17) (18) (19) sin embargo, se comprobó que el intercambio isotópico puede afectar los resultados experimentales, debido a que se manejan pequeñas cantidades de sustancia, lo que vuelve poco confiables los resultados obtenidos.

Se han logrado sintetizar algunas α -peroxilactonas y se ha comprobado que se descomponen con emisión de luz (16). No obstante que los rendimientos de luz para las sustancias son bajos, al agregarse sustancias fluorescentes como el 9,10-difenilantraceno el rendimiento se parece al observado en la bioluminiscencia. Este último descubrimiento hace suponer que el mecanismo de la α -peroxilactona es el más probable. Sin embargo hace falta esclarecer

el mecanismo por el que estas sustancias convierten la energía química en luminosa considerando, además, la gran eficiencia observada en el fenómeno in vivo. Por ejemplo, en el caso de la luciferina, la eficiencia se aproxima al 100% con pérdidas por calor inferiores al 1%. De ahí que en ocasiones se denomine al fenómeno

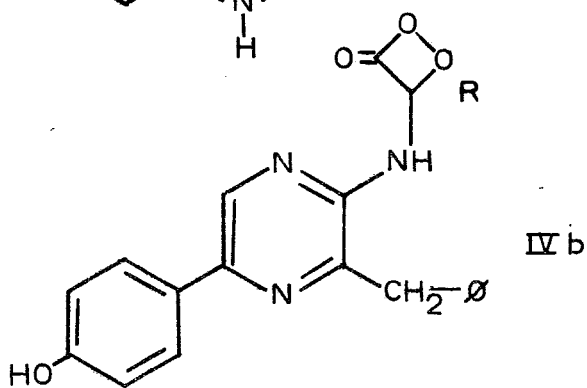
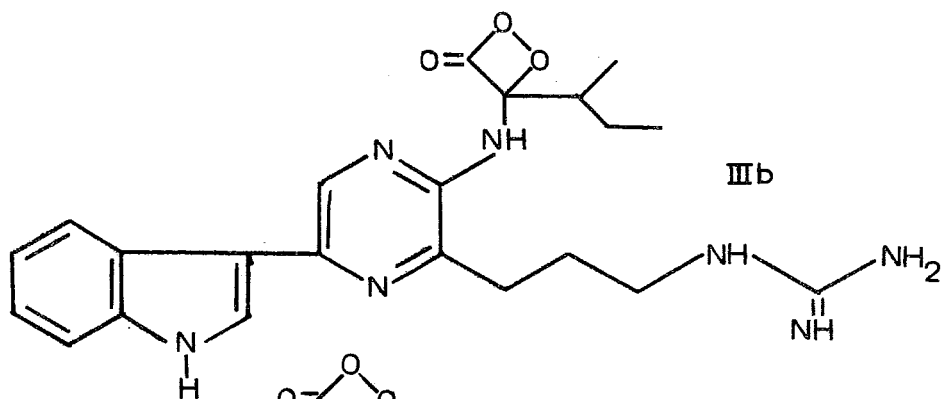
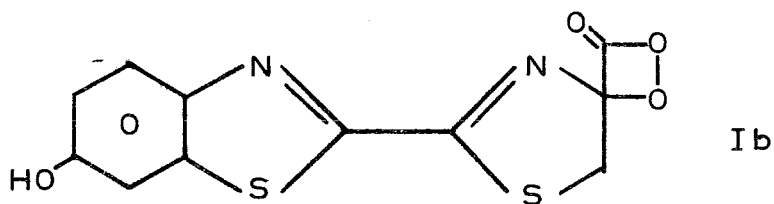
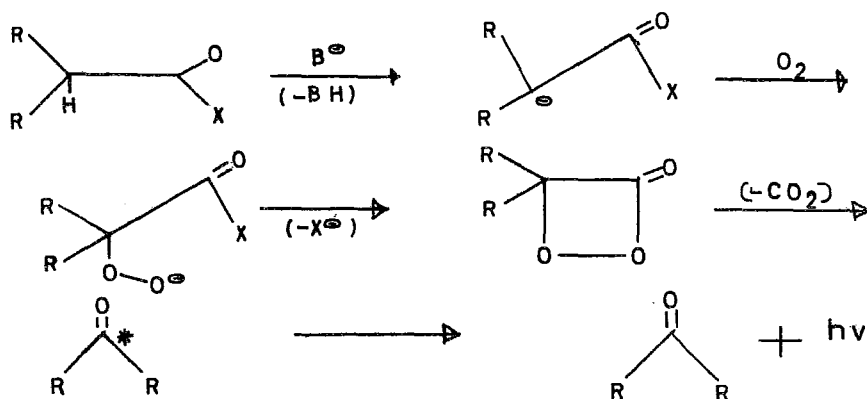


FIGURA 6.- Alfa-peróxilactenas correspondientes a las estructuras I, III y IV de la figura (4).

(a)



(b)

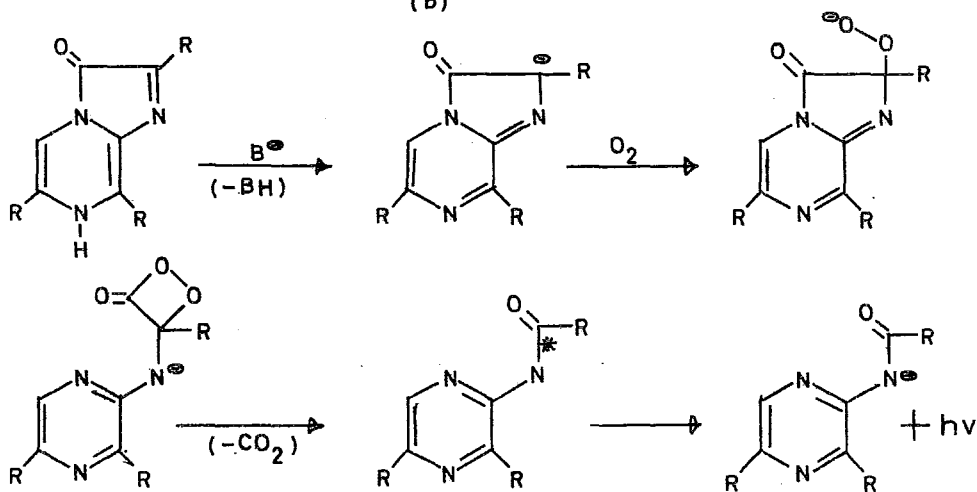


FIGURA 7.- a).- Mecanismo general de formación de las alfa-peroxilactonas.

b).-Ejemplificación del mecanismo anterior en la estructura III de la figura (4).

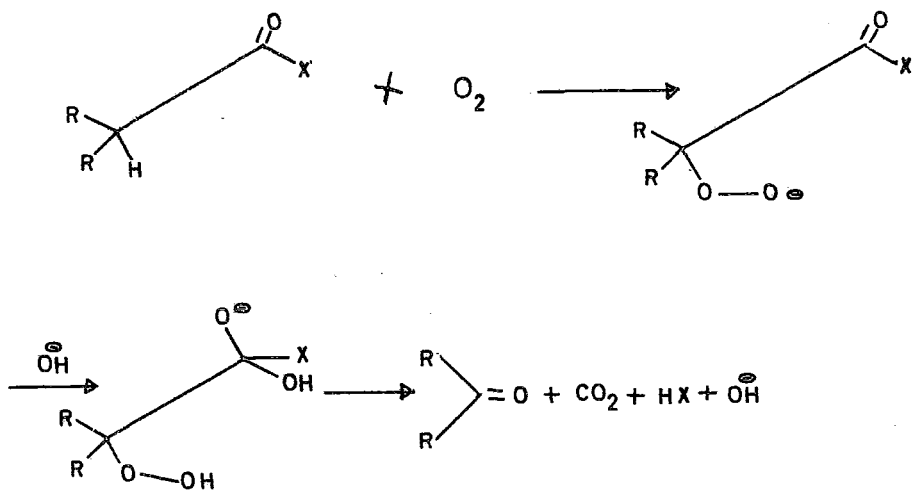


FIGURA 8.- Mecanismo de descomposición de las luciferinas que no hace intervenir un peróxido cíclico.

"luz fría". Pero no todos los organismos emiten luz con tan alta eficiencia. Por ejemplo el crustáceo Cypridina Hilgendorfii presenta una eficiencia del 30% mientras que algunas plantas marinas apenas llegan al 4%. 14

Por medio de estudios fisicoquímicos se ha determinado que la descarboxilación se lleva a cabo de acuerdo a una cinética de primer orden (20). Desde el punto de vista termoquímico se han hecho cálculos que indican la liberación, durante el rompimiento de la lactona, de aproximadamente 80 Kcal/mol (21). Es conocido que la estabilidad térmica de ese tipo de sustancias es notable; y que la molécula "almacena", aproximadamente, 100Kcal/mol en su estado de activación térmica (16). Esta última energía es suficiente para formar los estados excitados singulete y triplete de la cetona, pero no para excitar al CO_2 . Esto se puede apreciar mejor en la figura(9). En esta figura se muestra las energías implicadas en la descomposición de la α -peroxilactona. Se observa que el compuesto puede preponderar, al descomponerse, 82 Kcal/mol o 101 Kcal/mol si se encuentra en su estado activado. Esta energía es suficiente para producir los estados excitados triplete (T_1) y singulete (S_1) de la cetona pero no para los estados excitados del CO_2 (S_2) y (T_2).

Al medir directamente la emisión de luz proveniente de la descomposición de una α -peroxilactona se ha determinado que los rendimientos cuánticos de los estados excitados singulete y triplete son, respectivamente, de 0.05% y 5% (21). Esto significa que el estado triplete se forma preferencialmente al estado singulete.

Lo anterior tiene gran importancia debido a que los estados excitados tripletes no emiten luz, con buen rendimiento, en disolución. Por otro lado el rendimiento de carbonilos en estado excitado singulete, es mucho mayor en la bioluminiscencia aún en los casos menos eficientes.

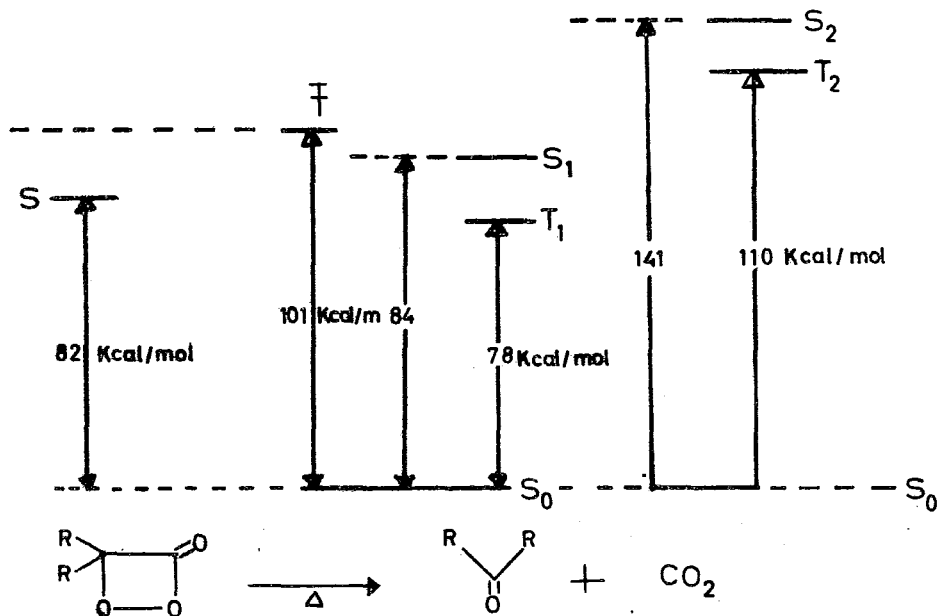


FIGURA 9.- El diagrama representa las transformaciones energéticas que se llevan a cabo durante la descomposición de una alfa-peroxilactona. También se muestra la energía requerida para excitar a la cetona y al CO_2 en sus estados excitados singlete y triplete.

Como la descomposición química de las α -peroxilactonas produce, preferencialmente, estados excitados tripletes, se puede afirmar que la formación de estados excitados singuletes, en la bioluminiscencia, esta ligada a la acción enzimática. Y se ha sugerido que los organismos poco eficientes en la bioluminiscencia, utilizan los estados excitados tripletes para proporcionar energía a las reacciones no luminescas de su metabolismo(18).

También es necesario considerar que la formación de productos en estado excitado triplete a partir de reactivos en estado basal singulete, es un proceso difícil de llevarse a cabo ya que no se cumple con la conservación del espín. Para explicar porque en las α -peroxilactonas si es posible lo anterior, algunos investigadores(22) han propuesto, basados en datos termoquímicos, un mecanismo para la formación del estado excitado triplete a partir del singulete. La transformación se llevaría a cabo al formarse, en primer lugar, un birradical en estado singulete que podría descomponerse dando el carbonilo excitado en estado singulete o bien transformandose a un birradical en estado triplete por acoplamiento espín-orbita. Este último se descompondría a su vez formando un carbonilo en estado excitado triplete. Este es probable debido a que la diferencia energética, calculada con datos termoquímicos, es menor a 5 Kcal/mol (23). El mecanismo anterior se puede ver en la figura(10). La discusión anterior sugiere que un intermediario probable en la descarboxilación oxidativa de las α -peroxilactonas en la bioluminiscencia, es un birradical en estado singulete. Este birradical se descompone, posteriormente, produciendo un carbonilo en estado excitado singulete. El último paso del mecanismo, es la emisión de un fotón al transformarse el estado excitado en estado basal.

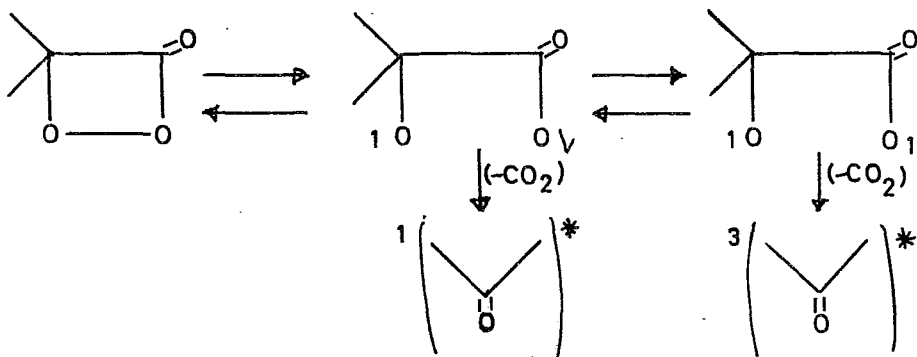


FIGURA 10.- Mecanismo de formación del birradical en estado triplete a partir del singulete.

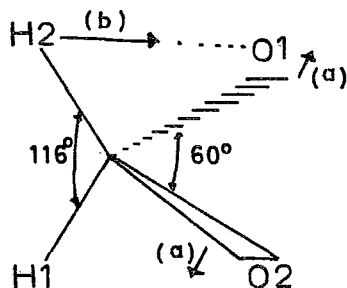
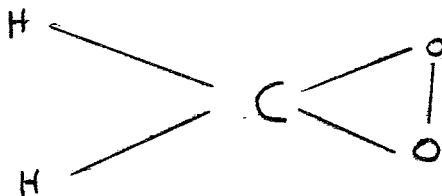


FIGURA 11.- Di-xirane en su posición de equilibrio. Se pueden notar los dos movimientos realizados en el trabajo:

- a).- formación del birradical. (alargamiento de la ligadura O-O).
- b).- Acercamiento del hidrogeno dos al oxígeno uno.

En este trabajo se estudió, mediante cálculos teóricos ab-initio Hartree-Fock no restringido (UHF) (24), la formación del birradical en las α -peroxilactonas y su transformación a un producto carbonílico. Debido a la complejidad de los cálculos se trabajó con el modelo más simple de una α -peroxilactona: el dioxirano



Esta molécula ha sido detectada recientemente por métodos espectroscópicos (25). Y se ha postulado como un intermediario en la reacción de ozonólisis que es una reacción quimioluminiscente(26) (27) (28). También se ha propuesto que esta especie se transforma a ácido fórmico excitado, el cual, posteriormente se descompondría dando diversos productos. Asimismo se contempla la posibilidad de que el ácido en estado excitado pase a su estado basal sin descomponerse(28). Así pues se estudió la formación del birradical que aparece al romper la unión oxígeno-oxígeno. También se analizó la formación de pseudo ácido fórmico a partir del birradical. (Se designa con el nombre de "pseudo ácido fórmico" al producto que tiene exactamente la misma conformación que el ácido fórmico pero que sus parámetros geométricos (distancias y ángulos) no son exactamente iguales a los del ácido).

Como ya se mencionó anteriormente el método utilizado fue el UHF (Hartree-Fock no restringido). Para la evaluación de las integrales se usó el programa MOLECULE (29) y para la parte de autoconsistencia el programa UHF4 (30). Los cálculos se hicieron en la computadora Bourroghs B6700 de la UNAM. La base utilizada fue una gaussiana del tipo doble zeta. Para el oxígeno y el carbón se usaron las bases reportadas por Van Duijneveldt (31) en la contracción (5,1,1,1;2,1). Para el hidrógeno se utilizó la base reportada por Huzinaga (32) con una contracción (3,1).

Para la conformación de equilibrio de la molécula se utilizaron los ángulos y distancias reportadas en la literatura para cálculos semejantes (33) (26). Estos datos son los siguientes: distancia C-O 1.435, distancia C-H 1.09, distancia O-O 1.435, todas las distancias están en Angstroms; los ángulos son $\widehat{O-C-O}$ 60° $\widehat{H-C-H}$ 116° . También se consideró que el plano que contiene los oxígenos es perpendicular al que contiene a los hidrógenos como se puede ver en la figura(11).

Para realizar los cálculos inicialmente se varió la distancia O-O desde la posición de equilibrio (1.435 Å) hasta 2.035 Å y se determinó el punto aproximado donde se forma el birradical. Una vez determinada la distancia O-O para la cual se forma el birradical, se tomó esta conformación como base para el acercamiento de uno de los hidrógenos (H₂) de la molécula a uno de los oxígenos(O₁). El acercamiento se realizó sobre la línea recta que une los dos átomos y se lleve a cabo hasta una distancia de 0.95 Å que es el dato reportado para la distancia O-H en el ácido fórmico (34) (Ver figura (11)).

III.- RESULTADOS.

A).-FORMACION DEL BIRRADICAL

En la tabla(I) se muestran los valores de población electrónica en la ligadura O-O y la correspondiente distancia entre los átomos. En esta se observa que el birradical se forma entre las distancias 1.985 Å y 2.005 Å puesto que para esta última distancia la población de superposición se vuelve negativa, de donde se concluyó que para la distancia de 2.005 Å el birradical ya se formó.

La figura(12) muestra la curva de energía relativa contra distancia O-O y se ve claramente que existe una barrera de potencial de aproximadamente 172 Kcal/mol, para el tránsito de dióxirano a birradical. Además se puede notar que entre el punto previo a la formación del birradical (distancia O-O de 1.985 Å) y el punto donde este ya se formó, existe una diferencia en energía de 136 Kcal/mol.

Las curvas de la figura(13) representan la variación de la energía relativa de los cuatro orbitales ocupados más externos de la molécula, respecto a la distancia O-O. En todas las curvas se observa un aumento significativo en la energía durante la formación del birradical.

El orbital (1,9B) tiene un comportamiento interesante ya presenta un cruce con los dos orbitales de su misma simetría. En las tablas(II) y (III) se enlistan, respectivamente, las poblaciones de Mulliken por átomos y por ligadura para el orbital antes mencionado. De la tabla(II) se sabe que el orbital (1,9B) pertenece básicamente al oxígeno y en menor proporción al carbono, y al hidrógeno. Por otro lado la contribución del mismo orbital a los enlaces C-H y C-O es nula mientras que en el enlace O-O tiene un peso importante como se puede observar en la tabla(III). La importancia que tiene este orbital en el enlace O-O se puede evaluar mejor, si tomamos en cuenta los valores de población para dicho enlace que se encuentran en la tabla(I). Además es evidente

TABLA I

Distancia O-O (A°).	Población de superposición en el enlace O-C.
1.435	0.14232
1.560	0.22744
1.635	0.238
1.835	0.18816
1.985	0.12548
2.005	-0.41074

TABLA II

Distancia O-O (A°).	Población electrónica por átomos para el orbital (1,9B).		
	C	O	H
1.435	0.29209	0.35395	0.0
1.560	0.02429	0.4727	0.02663
1.635	0.01126	0.47763	0.02969
1.835	0.00279	0.48466	0.02788
1.985	0.00896	0.48207	0.02639
2.005	0.12274	0.43863	0.0

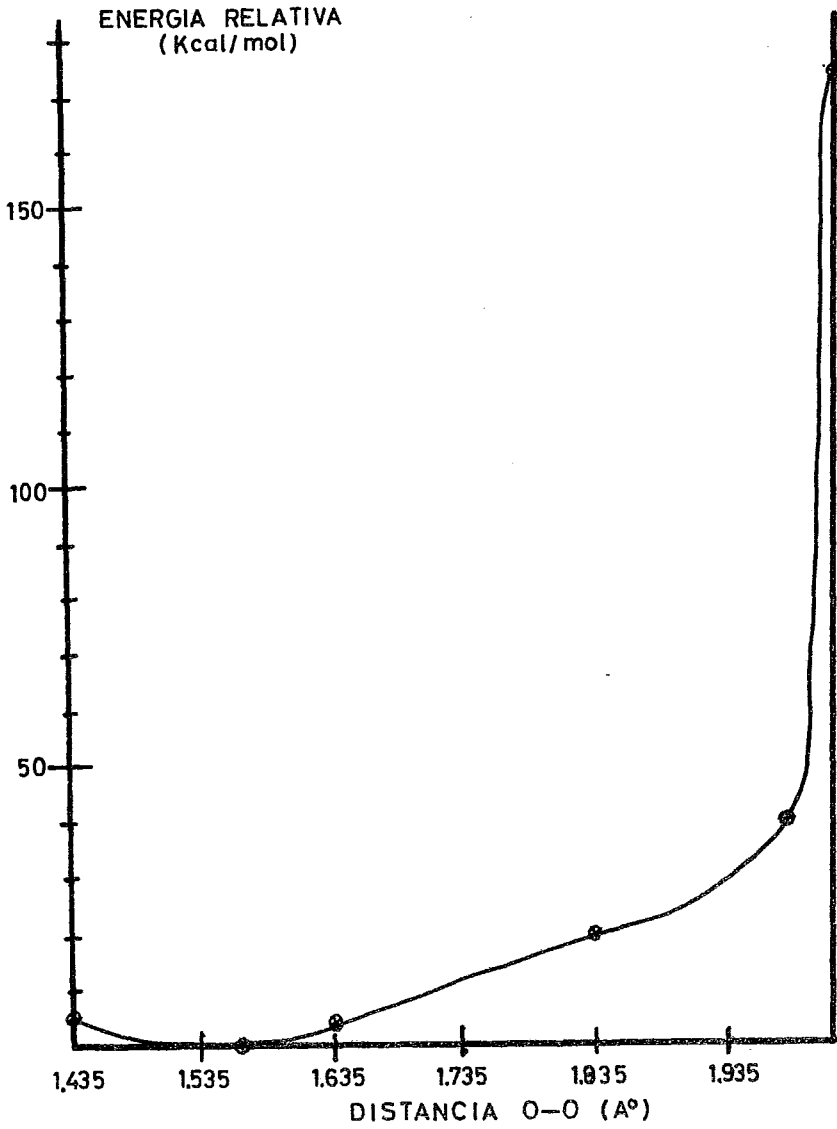


FIGURA 12.- Energía relativa en Kcal/mol, contra distancia O-O.

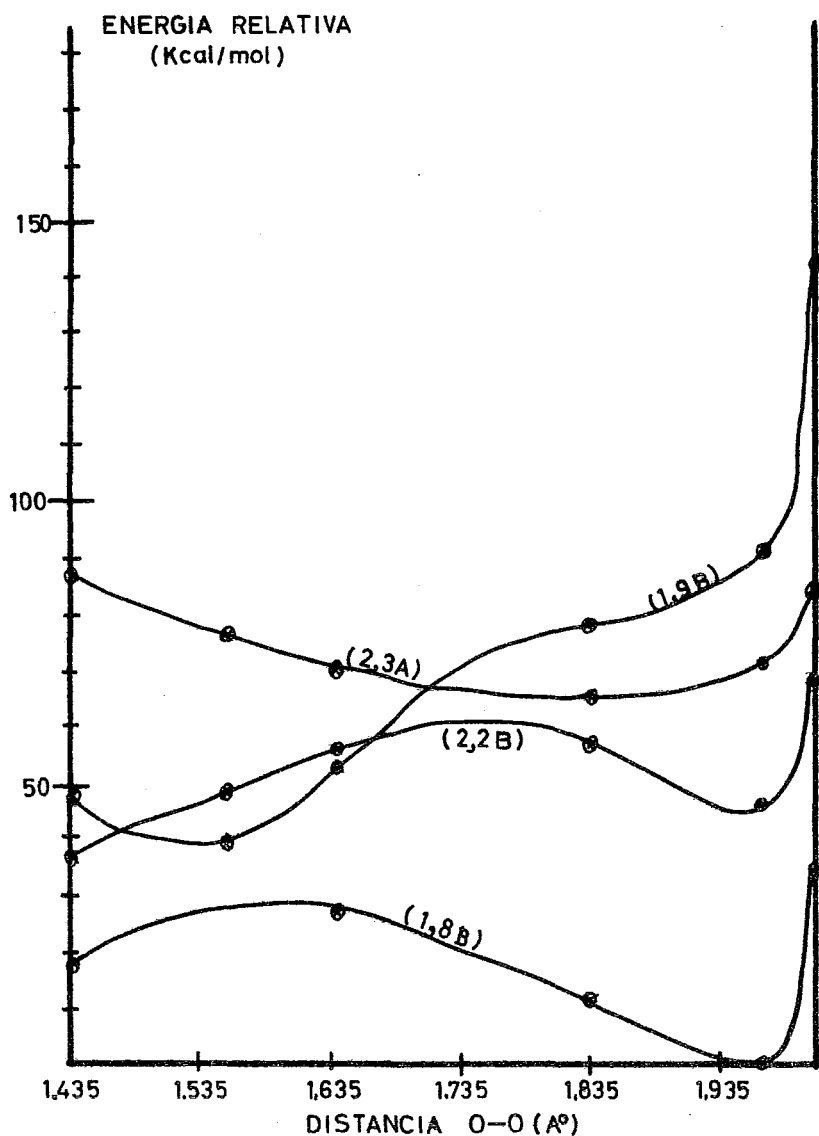


FIGURA 13.- Energía relativa de los cuatro orbitales más externos de la molécula ((1, 9B), (2, 3A), (2, 2B) y (1, 8B)) contra distancia O-O.

TABLA III (Poblaciones de superposición del orbital (1,9B)
en los enlaces C-O, O-O y C-H).

Distancia O-O (A).	Población en el enlace C-H .	Población en el enlace C-O .	Población en el enlace O-O
1.435	0.00	0.0607	-0.07403
1.560	-0.0065	-0.0093	0.14153
1.635	-0.00762	-0.00813	0.13731
1.835	-0.00297	-0.0008	0.03775
1.985	0.00802	-0.00103	0.06013
2.005	0.0	-0.00725	-0.20361

que la población del orbital en el enlace se torna repulsiva al formarse el birradical. De todo lo anterior podemos concluir que el comportamiento del orbital (1,9B) está ligado al rompimiento del enlace O-O.

B).- FORMACION DEL PSEUDO ACIDO FORMICO

La gráfica de la figura(14) muestra la variación de la energía relativa contra la distancia O1-H2 (ver la figura(11)). En este caso la barrera de potencial es de aproximadamente 220 Kcal/mol, para el paso del birradical a pseudo ácido fórmico.

La variación de la energía relativa de las cuatro orbitales ocupadas de más alta energía en relación a la distancia H2-O1, se ilustra en la figura(15).

Como puede observarse en la tabla(IV) el hidrógeno se va "ligando" al oxígeno conforme se va acercando a él. Y también se nota que el átomo O2 se "liga" más fuertemente al átomo de carbono. Todo lo anterior se lleva a cabo durante el proceso de acercamiento. Esto corrobora la formación del pseudo ácido fórmico durante este paso.

En la figura(16) se representa la variación de la energía relativa contra la coordenada de reacción. Esta última coordenada se representa hasta el punto X, por la variación en la distancia O-O y a partir de ese punto por la variación en la distancia H2-O1. Como se ve en la figura la barrera de potencial neta es de aproximadamente 288 Kcal/mol y la energía de estabilización para el pseudo ácido fórmico es positiva y tiene un valor aproximado de 274 Kcal/mol.

En la tabla(V) están las poblaciones de Mülliken por átomos para el estado basal del dioxirano, para el birradical y para el pseudo ácido fórmico.

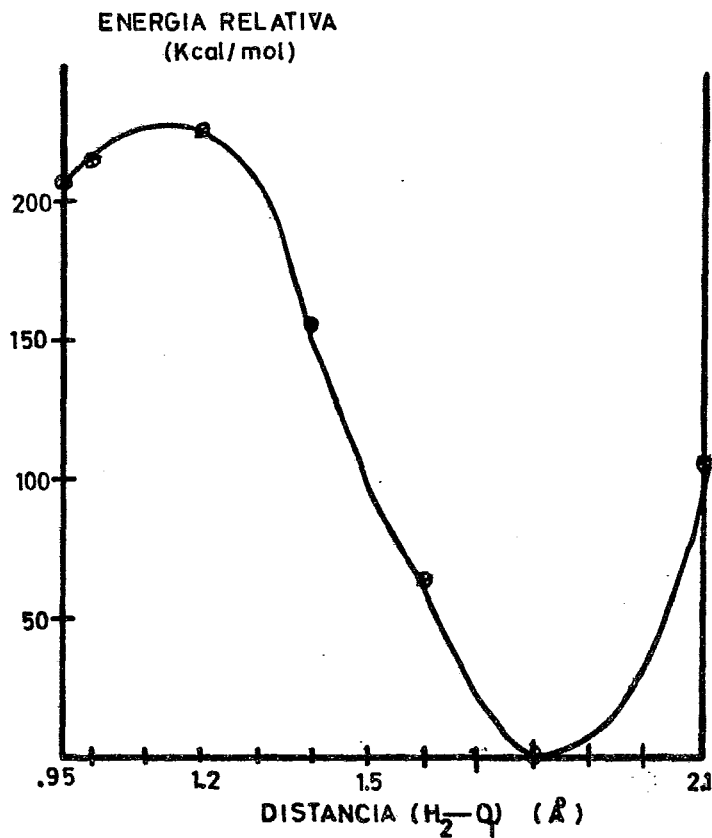


FIGURA 14.- Energía relativa contra distancia H-O. En este caso la reacción procede de derecha a izquierda.

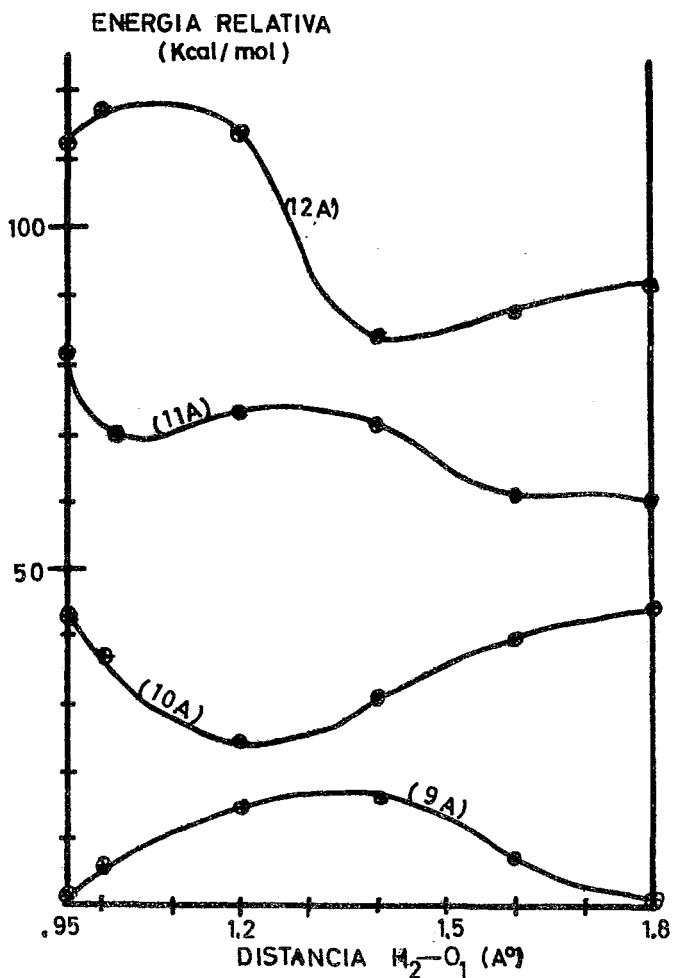


FIGURA 15.- Curvas de energía relativa contra distancia H-O para los cuatro orbitales de más alta energía en la molécula. Al igual que en la figura anterior la reacción procede de derecha a izquierda.

TABLA IV (Poblaciones de superposición en los enlaces
C-02 y H2-01)

Distancia H2-01 (A).	Población en el enlace C-02 .	Población en el enlace H2-01 .
1.806	0.39854	-0.07956
1.606	0.43772	-0.06126
1.406	0.44624	0.04308
1.206	0.43838	0.2082
1.006	0.50418	0.28774
0.95	0.53968	0.2486

FIGURA 16

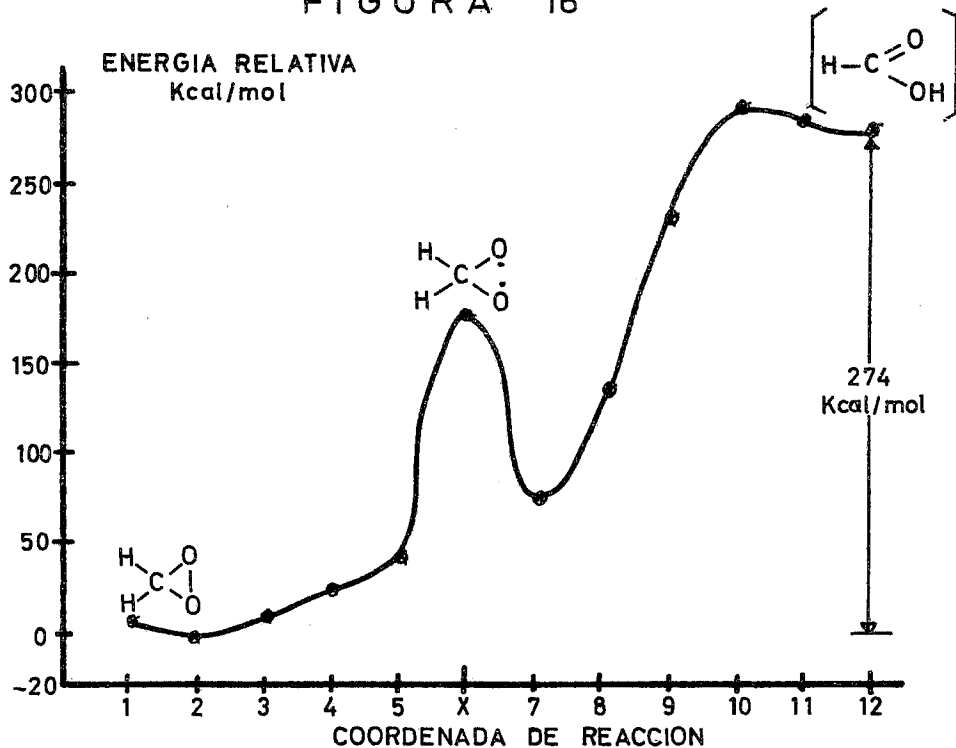


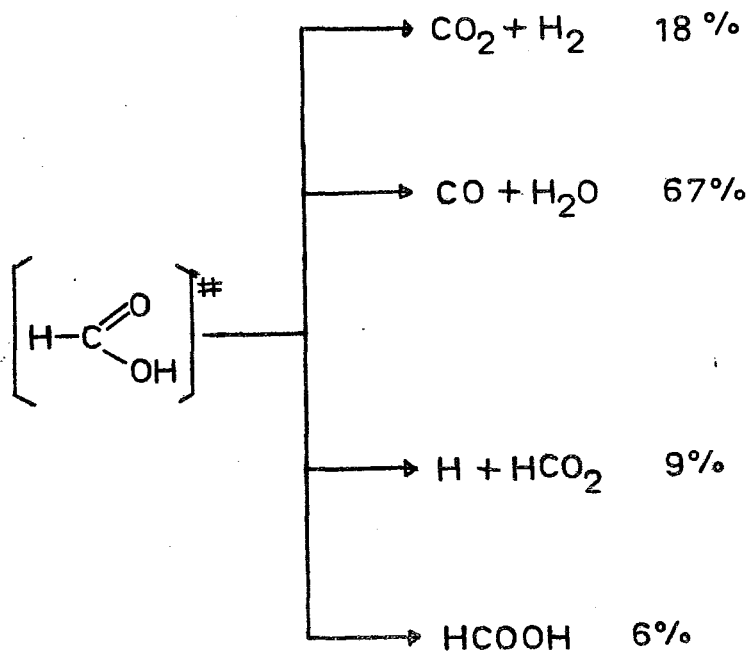
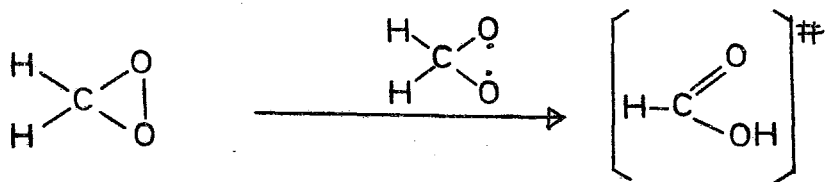
FIGURA 16.-Gráfica de energía relativa contra coordenada de reacción para el proceso completo (Dioxirano- pseudo ácido fórmico.). Desde cero hasta el punto X la coordenada de reacción es la distancia C-O y después esta dada por la distancia H-O.

TABLA V (Poblaciones electrónicas por átomos para el birradical, el pseudo ácido fórmico y para la conformación de equilibrio).

Atomo Conformación	C	O1	O2	H1	H2
De equilibrio	5.74754	8.34412	8.34412	0.78211	0.78211
Birradical	5.9508	8.28276	8.28276	0.74183	0.74183
pseudo ácido fórmico	5.77394	8.33102	8.32214	0.6917	0.88118

IV.- DISCUSSION.

Como se mencionó anteriormente, algunos investigadores (26) (27) han propuesto que el dioxirano se descompone formando un birradical el cual a su vez se transforma obteniéndose el pseudo ácido fórmico. Este último producto formaría diversos productos según las reacciones siguientes:



Herron y Huie (28) al estudiar la ozonólisis del etileno en fase gaseosa a bajas presiones encontraron que las reacciones antes mencionadas no tienen las mismas posibilidades de realizarse.

Los porcentajes relativos estimados por ellos para las reacciones anteriormente señaladas son respectivamente; 18%, 67%, 9% y 6%.

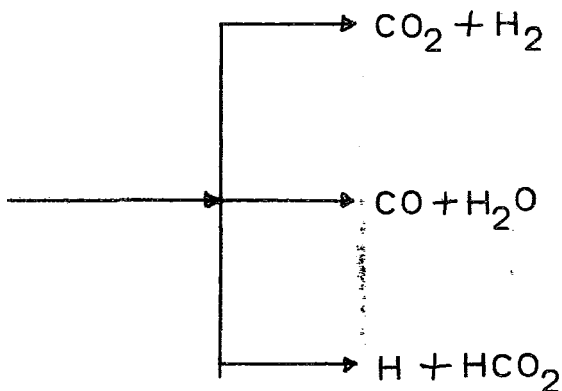
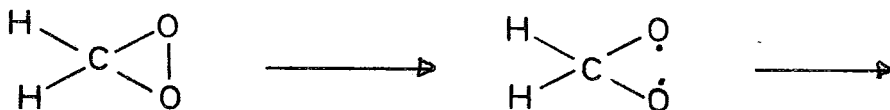
De acuerdo a estos datos el pseudo ácido fórmico que se forma debe descomponerse preferencialmente en CO , CO_2 , H_2 y H_2O ya que en conjunto esos productos representan un 85%, y sólo un 6% pasaría a ácido fórmico en estado basal con posible emisión de luz.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo se observa que tanto el paso de dioxirano en estado basal a birradical como el paso de este último a pseudo ácido fórmico implican barreras de potencial grandes (172 Kcal/mol y 220 Kcal/mol respectivamente). Esto trae como consecuencia que el mecanismo propuesto para la descomposición del dioxirano que consiste en la formación del birradical y descomposición de este para dar pseudo ácido fórmico es poco probable. Existe un hecho adicional que confirma lo anterior: la energía de estabilización es positiva y grande (275 Kcal/mol) para el paso de dioxirano a pseudo ácido fórmico.

El mecanismo mencionado con anterioridad puede favorecerse con la formación de productos estables (baja energía total) como CO , CO_2 , H_2O y H_2 , ya que como se vió estos productos se forman en un alto porcentaje.

De los datos obtenidos se desprende que la descomposición del dioxirano debe presentar intermediarias distintas al pseudo ácido fórmico ya que este es un intermediario poco viable. Otra posibilidad sería la formación de esos productos estables directamente del

birradical, sin la formación del pseudo ácido fórmico como inter-
mediario, ya que en esa forma la barrera de potencial es menor
(172 Kcal/mol):



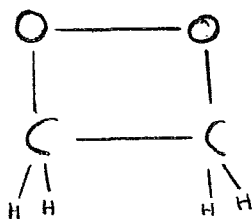
V.- CONCLUSIONES.

Los datos obtenidos en este trabajo, muestran que la formación de un birradical a partir del dioxirano, se lleva a cabo entre las longitudes del enlace O-O de 1.985 Å y 2.005 Å. También se pudo determinar que el orbital (1,9B) interviene en el enlace O-O.

Como las barreras de potencial son grandes y la energía de estabilización también, el paso de dioxirano a pseudo ácido fórmico es poco probable. Es más posible que la descomposición del dioxirano se lleve a cabo formando productos más estables (CO, CO₂, H₂O y H₂) a partir del birradical como único intermediario.

En relación al mecanismo de descomposición de las α-peroxilactonas, se puede decir que si la barrera de potencial es de la misma magnitud que la encontrada para el dioxirano, es difícil que se llegue a formar un birradical. Pero si la barrera de potencial para la formación de un birradical en las α-peroxilactonas es menor a 100 Kcal/mol, es posible que la energía almacenada por esas sustancias en su estado de activación térmica (≈100 Kcal/mol) posibilite ese paso.

Para poder estimar con más exactitud la barrera de potencial entre una α-peroxilactona y el birradical correspondiente, es necesario trabajar con modelos más próximos a esas sustancias. Pero es necesario tener en cuenta que los cálculos ab-initio son tardados e implican mucho tiempo de computación, lo que pone restricciones en el modelo. Una sustancia aceptable como modelo y que presenta quimioluminiscencia es el 1,2-dioxietano, por lo que sería interesante hacer cálculos en dicha sustancia.



1,2-dioxietano

APENDICE

CALCULO DE COORDENADAS

El cálculo de coordenadas durante el acercamiento lineal de uno de los hidrógenos a uno de los oxígenos se realizó utilizando la ecuación de la recta en forma vectorial:

$$(X, Y, Z) = (X_0, Y_0, Z_0) + \alpha (a_1, a_2, a_3)$$

(X, Y, Z) son las coordenadas que se buscan.

(X_0, Y_0, Z_0) son las coordenadas iniciales. del átomo que se va a mover.

(a_1, a_2, a_3) es un vector unitario en la dirección del acercamiento.

α es un parametro y es evidente que si las coordenadas estan en unidades atómicas (u.a.) el acercamiento es de α u.a. puesto que el vector (a_1, a_2, a_3) es unitario.

El vector unitario se obtiene restando al vector posición del átomo fijo (O_1) el vector posición del átomo que se va a mover (H_2) y dividiendo el vector resultante entre su norma.

Para realizar los cálculos se empleó un programa sencillo para la computadora el cual se enlista a continuación.

```

FILE 5=FILES,UNIT=READER
FILE 6=FILES,UNIT=PRINTER
C AT1X,AT1Y,AT1Z SON LAS COORDENADAS DEL ATOMO QUE SE MUEVE
C AT2X,AT2Y,AT2Z SON LAS COORDENADAS DEL ATOMO FIJO

100 HEAD(5,100) AT1X,AT1Y,AT1Z
    FORMAT(3F10.0)
    READ(5,100) AT2X,AT2Y,AT2Z
C CALCULO DEL VECTOR UNITARIO
    VPX=AT2X-AT1X
    VPY=AT2Y-AT1Y
    VPZ=AT2Z-AT1Z
    VNCR=SQRT((VPX**2)+(VPY**2)+(VPZ**2))
    VUX=VPX/VNCR
    VUY=VPY/VNCR
    VUZ=VPZ/VNCR
101 WRITE(6,101) VUX,VLY,VLZ
300 FORMAT(20X,24HVECTOR UNITARIO(X,Y,Z)*3(10X,F10.6))
    READ(5,100) ALFA
C IF(ALFA.EQ.0) GO TO 700
    CONTENCION LE LAS NUEVAS COORDENADAS
    CORX=AT1X+(ALFA*VUX)
    CORY=AT1Y+(ALFA*VUY)
    CORZ=AT1Z+(ALFA*VUZ)
    DIST=SQRT((AT2X-CORX)**2)+((AT2Y-CORY)**2)+((AT2Z-CORZ)**2)
500 WRITE(6,500)
    FORMAT(25X,10H DISTANCIA,15X,1FX,19X,1HY,19X,1HZ)
600 WRITE(6,600) DIST,CORX,CORY,CORZ
    FORMAT(25X,4(F10.6,10X))
700 GO TO 100
CALL EXIT
END

```


VI.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Harvey, E.N., Bioluminescence, Academic Press, New York (1952).
- 2.- Ashley, C.C. Endeavour, 30, 18 (1971).
- 3.- McElroy, W.D., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 33, 342 (1947).
McElroy, W.D., et al. Arch. Biochem. Biophys. 46, 399 (1953).
- 4.- Plakas, K.J., (Vitafect Corp.) U.S. 4144134. March 13 (1979).
- 5.- Appl. Environ. Microbiol. 37, 782 (1979).
- 6.- Clin. Chem. 25, 512 (1979).
- 7.- McCapra, F., Endeavour., 32, 139-45 (1973).
- 8.- Zweig, A., Adv. Photochem., 6, 425 (1968).
- 9.- Wilson, T. y Hastings, J.W., Photophysiology, 5, 49 (1970).
- 10.- Kopecky, K.R. y Munford, C., Can. J. Chem., 47, 709 (1969).
- 11.- Turro, N.J. y Lechtken, P., J. Amer. Chem. Soc., 94, 2886 (1972).
- 12.- Wilson, T. y Schaap, A.P., Ibid., 93, 4126 (1971).
- 13.- Suzuki, N. y Goto, T., J. C. S. Chem. Commun., 2021 (1971).
- 14.- Goto, T., Inone, S. y Sugiura, S., Ibid., 3873 (1968).
- 15.- McCapra, F. y Roth, M., Ibid., 894 (1972).
- 16.- Adam, W., J. Chem. Ed., 52, 138 (1975).
- 17.- Deluca, M. y Dempsey, M.E., Biochem. Biophys. Res. Commun. 40, 117 (1970).
- 18.- Deluca, M. et al., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., 68, 1658 (1971).
- 19.- Shimomura, O. y Johnson, F.H., Biochem. Biophys. Res. Commun. 44, 340 (1971).
- 20.- Adam, W. y Liu, J.C., J. Amer. Chem. Soc. 94, 2894 (1972).
- 21.- Adam, W., Simpson, G.A. y Yany, F., J. Phys. Chem., 78, 2559 (1974).
- 22.- Richardson, W.H. y O'Neal, H.E., J. Amer. Chem. Soc., 94, 8665 (1972).
- 23.- Salem, L. y Rowland, C., Angew. Chem. Int. Ed., 8, 781 (1969).
- 24.- People, J.A. y Nesbet, R.A., J. Chem. Phys., 22, 571 (1954).

- 25.- Lovas, F.J. y Suenram, R.D., Chem. Phys. Lett., 51, 453 (1977).
Ibid., 51, 457 (1977).
- 26.-Wadt, W.R. y Goddard, W.A., J. Amer. Chem. Soc., 97, 3004 (1975).
- 27.-Finlayson, B.J., Pitts, J.N. y Atkinson, R., J. Amer. Chem. Soc. 96, 5356 (1974).
- 28.- Herron, J.T. y Huie, R.E., J Amer. Chem. Soc., 99, 5430 (1977).
- 29.- Almlöf, J., Second Proc. Seminar Comput. Problems Quantum Chem. Strasbourg, Francia 1972 (1973).
- 30.- Hehenberger, M., Technical Note TF 499 of the Quantum Theory Project, University of Florida (1977).
- 31.- Van Duijneveldt, F.B., IBM Research Rept. R.J. 945 (1971).
- 32.- Ohata, K.D., Taketa, H. y Huzinaga, S., J. Phys. Soc. Japan 21, 2306 (1976).
- 33.- Ha, T.K. et al., Chem. Phys. Lett., 24, 172 (1974).
- 34.- Interatomic Distances Supplement, Spec. Publ. 13 Chemical Society, London (1965).
- 35.- Richards, W.G. y Horsley, J. A., Ab-initio Molecular Orbital Calculations for Chemists, Oxford University Press. London (1970).
- 36.- Levine, I.N., Quantum Chemistry. Allyn and Bacon, Inc. Boston (1974).