

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

PUENTE DE HIDROGENO Y BARRERA
ROTATORIA EN DIVERSOS SISTEMAS

T E S I S

para obtener el grado académico de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

presenta el Químico

MANUEL FERNANDO RUBIO ARROYO

México, D. F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTA TESIS SE LLEVO A CABO BAJO LA DIRECCION DEL
DR. RAUL CETINA ROSADO
EN EL INSTITUTO DE QUIMICA DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

CONTENIDO

| | Pág. |
|---|------|
| INTRODUCCION | 1 |
| ANTECEDENTES | 5 |
| I. 1-Acetil-2-(p-metoxi Bencil)-3-Pirrolina | 22 |
| II. Salicilaldehido | 32 |
| III. Salicilato de metilo | |
| IV. Salicilato de etilo | |
| V. Etileno-fluorhidrina | 46 |
| VI. Etileno-clorhidrina | 52 |
| VII. Etileno-diamina | 57 |
| BIBLIOGRAFIA | |

INTRODUCCION

La existencia de barreras de energía para la rotación interna impedida alrededor de enlaces sencillos fué reconocida en el decenio 1930-1940, cuando se encontró que las propiedades termodinámicas observadas para el etano no concordaban con las propiedades calculadas por mecánica estadística cuando se le suponía rotación interna libre¹. El problema de entender y medir tales barreras atrajo la atención de muchos científicos provocando el desarrollo de teorías y técnicas experimentales en el transcurso de estos años. El incremento del estudio de los cambios energéticos conformacionales en macromoléculas ha estimulado y aumentado el interés en lo que respecta a los procesos de rotación interna restringida alrededor de enlaces simples, haciendo necesario la acumulación de datos e información sobre este aspecto.

Aunque la magnitud de estas barreras es del orden de pocos cientos de calorías, existe un conjunto de propiedades que están marcadamente influenciadas por ellas; la capacidad calórica, entropía y la constante de equilibrio contienen una contribución apreciable de la rotación restringida. Ya que la mecánica estadística combinada con datos de estructura molecular ha suministrado métodos para el cálculo de capacidades calóricas y entropías para moléculas simples, es natural extender es-

tos métodos a moléculas con rotación impedida.

La influencia de las barreras en las propiedades termodinámicas reviste gran importancia en la determinación de las velocidades de varias reacciones químicas. Ciertamente el complejo activado para muchas reacciones involucra la posibilidad de rotación restringida y las propiedades del complejo estarán en parte determinadas por la magnitud de las barreras.

La rotación impedida es de fundamental importancia en la formación y ruptura de puentes de hidrógeno en moléculas de cadena larga tales como proteínas y ácidos nucleicos. Información directa sobre las barreras de estos compuestos es difícil obtenerla, pero pueden inferirse de experimentos o de análogos simples.

Varias teorías² han sido propuestas para describir el origen de las barreras, a pesar de que no dan una explicación exhaustiva, sí contribuyen a comprender mejor la causa de la rotación interna de las moléculas. Estas teorías describen las barreras en términos de fuerzas estéricas (repulsiones estéricas y fuerzas de atracción de London) y electrostáticas (fuerzas entre dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido).

En realidad no se ha encontrado una respuesta simple para ex-

plicar el origen de las barreras; lo más probable es que su origen sea el efecto combinado de las interacciones antes mencionadas, además es necesario incluir una descripción más detallada de la posible distorsión durante la rotación.

En esta tesis se efectuó el análisis de la estructura electrónica de varias moléculas por medio de métodos semiempíricos de cálculo, además se estimó las barreras a la rotación interna y la energía por puente de hidrógeno intramolecular en los siguientes sistemas

- I. $C=O \dots H-C$, en 1-Acetil-2-(p-metoxi Bencil)-3-Pirrolina.
- II. $C=O \dots H-O$, en Salicilaldehído.
- III. $C=O \dots H-O$, en Salicilato de metilo.
- IV. $C=O \dots H-O$, en Salicilato de etilo.
- V. $C-F \dots H-O$, en Etileno - fluorhidrina.
- VI. $C-Cl \dots H-O$, en Etileno - clorhidrina.
- VII. $C-N \dots H-N$, en Etileno-diamina.

Los métodos utilizados son: El CNDO^{3,4} (Complete Neglect of Differential Overlap), muy adecuado para la descripción de las densidades de carga, momento dipolar, ángulos de unión, longitud de enlace, etc., y el PCILO⁵ (Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals), el cual es particularmente apropiado para análisis conforma-

cional ya que está adaptado para efectuar rotaciones sucesivas de grupos distintos alrededor de uniones seleccionadas convenientemente como eje de rotación. Las bases teóricas de estos métodos están descritas profusamente en la literatura⁸⁻¹¹.

ANTECEDENTES

Desde que se descubrió el fenómeno de la rotación restringida alrededor de enlaces simples, se ha hecho numerosos intentos para encontrar una teoría simple conceptual y cuantitativamente útil del origen de la barrera^{1,2}. Estos comprenden tanto el uso de técnicas exclusivamente experimentales como la utilización de métodos de cálculo semi-empíricos. Estas investigaciones se han centrado en el estudio de la unión axial simple, los electrones de unión y los sustituyentes no-axiales de las moléculas, ya que se postula que estas entidades proveen las interacciones responsables de la barrera de energía¹³⁻¹⁵. Cálculos teóricos recientes ponen de manifiesto que el conocimiento íntimo y detallado de los cambios energéticos y de la distribución electrónica en la rotación, proporciona información más amplia del origen de las barreras¹⁷⁻¹⁸.

Métodos puramente empíricos, evaden cualquier consideración de las causas físicas del origen de las barreras, simplemente tratan de relacionar la altura de la barrera con alguna distancia molecular característica¹⁹⁻²¹, tal como la longitud l de los ejes de rotación. Por ejemplo, se encontró²² que las barreras para CH_3SiH_3 , CH_3GeH_3 y $\text{CH}_3\text{-C=C-SiH}_3$ están relacionadas por un factor de l^{-7} . Sin embargo, esta relación es inadecuada para otras moléculas del mismo tipo y falla completamente para moléculas con diferente tipo de estructura como el acetaldehído. De es-

to se puede pensar, que no podemos esperar que una relación sencilla empírica sea capaz de correlacionar la gran cantidad de datos experimentales existentes.

Con base en métodos semitempíricos se ha postulado un conjunto de factores como origen de las barreras. Algunos estudios efectuados utilizando dichos métodos llegan a la conclusión que las repulsiones entre enlaces no axiales (repulsiones entre los enlaces C-H y C-F en CH_3CF_3) son responsables de la barrera de energía, otros postulan que la causa de la barrera son las fuerzas que actúan entre átomos no directamente unidos colocados en extremos opuestos del eje rotor (interacciones H.....F en $\text{CH}_3 - \text{CF}_3$).

Varios investigadores han efectuado cálculos de repulsiones electrostáticas unión-unión en etano y moléculas relacionados, por ejemplo Lassetre y Dean²³ siguiendo el criterio de Kistiakowsky, Lacher y Ransom²⁴, suponen uniones neutras C-H, cada una conteniendo dos electrones y dos cargas positivas, una en el núcleo del hidrógeno y una en el carbono. La distribución electrónica la describen por una función de onda construida por la combinación de un orbital híbrido sp^3 sobre el carbono y un orbital 1s del hidrógeno; Además optimizan los coeficientes de la función de onda tratando de reproducir el momento dipolar de la unión. Los autores calculan la repulsión electrostática entre tales enlaces en los extremos opuestos del etano, tratando las distribuciones de carga en

términos de un desarrollo multipolar truncado arbitrariamente después del término cuadrupolar. El valor de la barrera obtenido de esta manera es menor que el experimental.

Oosterhoff²⁵ modifica esta aproximación suponiendo que la unión C - H puede ser iónica, introduciendo términos altos en el desarrollo multipolar sin tratar de reproducir el momento dipolar de la unión C - H. Encuentra que el valor calculado de la barrera concuerda con el observado solo si se considera que el enlace C-H es fuertemente iónico.

Otra teoría de interacciones unión-unión se basa en cálculos efectuados por Gorin, Walter y Eyring¹³ por medio del método del enlace de Valencia. Pauling²⁶ demuestra que esta teoría puede aplicarse a un gran número de moléculas. Sugiere que la inclusión de orbitales con carácter d y f en los híbridos sp^3 del etano proporciona una mejor descripción del valor de la barrera. Solamente toma en cuenta interacciones entre los orbitales tetrahédricos, ignorando las existentes entre un hidrógeno de un extremo del etano y los orbitales híbridos del extremo opuesto.

En etanos sustituidos las pequeñas variaciones de la altura de la barrera son consistentes con esta teoría. En el caso de acetaldehído la descripción correcta de su conformación implica suponer, que el doble enlace C=O actúa como dos uniones simples tetrahédricas. Además la

relación aproximada 3:2:1 entre las barreras de etano, metil amina y alcohol metílico predichas por esta teoría, parece razonable ya que no se debe esperar que los electrones de no-unión contengan carácter d ó f. Sin embargo, el método no es capaz de dar más que una estimación aproximada de la altura de las barreras.

En cálculos posteriores (SCF-LCAO-MO)²⁷⁻²⁹ se demuestra que las suposiciones incluidas en la aproximación de Pauling no son del todo ciertas, ya que a pesar que no se introduce carácter d ó f en los orbitales de unión, el valor estimado de las barreras es bastante aceptable. También, Bartell y Guillory³⁰ encuentran que los ciclopropilcarboxialdehidos son estables en una conformación en la cual el método de Pauling predice inestabilidad. Determinaciones experimentales recientes³¹ indican que el segundo término V_2 de la función potencial para la rotación de un grupo metilo, puede ser positivo o negativo mientras que la

$$V(\alpha) = V_3(1 - \cos 3\alpha)/2 + V_6(1 - \cos 6\alpha)/2 + \dots$$

teoría de Pauling es consistente con valores negativos.

Dale¹⁶ propone una explicación muy similar del origen de las barreras rotatorias, sugiere que los enlaces interaccionan indirectamente a través de una polarización trigonal de la unión axial. No obstante, requiere introducir nuevamente cierto carácter d ó f en las uniones no axiales. Esto hace difícil racionalizar la hipótesis de Dale, ya que su-

pone que los pares de electrones compartidos participan al igual que los electrones de unión en la producción de la barrera.

Una gran variedad de métodos basados en interacciones entre átomos no unidos han sido propuestos para el cálculo de la barrera a la rotación interna. Estos métodos han sido revisados recientemente por Cignitto y Allen¹⁸. Se sabe que átomos no unidos se atraen uno al otro a grandes distancias interatómicas y se repelen a distancias muy cortas. Es razonable que tales fuerzas existan entre átomos no unidos de la misma molécula así como entre diferentes moléculas. El problema es encontrar la energía de interacción correcta como una función de la distancia para una molécula dada.

Cálculos teóricos se han efectuado^{18, 32, 33} usando el método de Mulliken³⁴, que emplea las integrales de superposición, de intercambio y los potenciales de ionización. Los valores para algunas de estas cantidades depende de las suposiciones hechas en lo que respecta a los orbitales que describen las regiones próximas a los átomos, tales cálculos son indicativos pero no rigurosos. Las barreras predichas de esta forma para etano, metil silano y metil germano son respectivamente, 1/2, 1/3 y 1/2 de los valores observados. Cálculos por teoría del enlace de Valencias³⁵⁻³⁷ relacionan la interacción con curvas de potencial para la molécula de hidrógeno en varios estados de energía. Estas curvas de

potencial generalmente se derivan de datos espectroscópicos. La barrera para etano calculada de esta manera difiere en +0.42 a -0.7 Kcal/mol, dependiendo de la selección de las curvas de potencial¹⁸.

Experimentos referentes a dispersión molecular, viscosidad, etc., suministran gran cantidad de datos sobre fuerzas intermoleculares, los cuales proporcionan información aplicable al problema de las barreras en donde tales fuerzas están involucradas. Dichas fuerzas generalmente se expresan sólo en términos de la distancia intermolecular, de aquí que sea lógico que un cálculo significativo de la interacción entre dos hidrógenos C - H deberá estar en función del ángulo de unión relativo así como de la distancia entre ellos.

Cálculos de este tipo se han efectuado, considerando la combinación de los factores discutidos anteriormente. El procedimiento común es construir una curva de potencial, constituida por dos regiones, una de repulsión a distancias pequeñas y la otra de atracción a distancias mayores. La región que describe la atracción generalmente se considera que tiene una dependencia de la distancia r por el factor r^{-6} que corresponde a la fracción de la interacción instantánea dipolo-dipolo de las fuerzas de Van der Waals. La parte correspondiente a la repulsión se considera que está descrita por la curva de potencial de la molécula de hidrógeno en sus estados $^1\Sigma$ y $^1\Sigma^{3A,3B}$. Los valores de las barreras ob-

tenidos por el anterior método difieren notablemente de los observados^{40,41}. Por ejemplo, cuando se trata de describir las barreras de CH_3SiH_3 , CH_3GeH_3 , GeH_3GeH_3 , etc., con los parámetros optimizados que reproducen fielmente el valor de la altura de la barrera en etano, se obtiene valores de las barreras muy alejados del experimental. En algunos casos^{19,39} en que el método predice que cierto rotámero es estable (ejem. propileno) se encuentra experimentalmente que es inestable. De aquí que no es suficiente la comparación del valor de la barrera calculado y observado como prueba del éxito de un método, sino que además es necesario comprobar que la forma estable predicha concuerda con la experimental.

En años recientes se ha utilizado extensamente la Teoría del Orbital Molecular como método de estimación de las barreras^{42,43}, incluyendo parametrización empírica en éstos^{44,45}. Hoffmann usa un Hückel modificado⁴⁴, en el que introduce un conjunto limitado de bases para electrones σ y π , y calcula integrales bicéntricas que describen la interpenetración de los orbitales. Los parámetros son optimizados de tal forma que el método reproduce correctamente la altura de la barrera a la rotación interna en el etano. El uso de estos parámetros para el cálculo de las barreras en otras moléculas produjo resultados bastante satisfactorios⁴⁷. Pople y Santry⁴⁸ y Pople y Segal⁶ calculan la barrera para etano, metilamina y metanol, encontrando que el valor que ellos obtienen es un

poco menor que el observado, pero al relación 3:2:1 observada en las alturas de la barrera se duplica. El análisis de estos cálculos indica que la barrera se produce por la anti-unión entre los hidrógenos cis originada por el carácter parcial de enlace múltiple de la unión central. En otros estudios⁴⁵, se ajusta la integral Coulombica α con la conformación de la molécula, ya que α depende de las integrales bicéntricas que a su vez dependen de la distancia y de la interpretación de los orbitales. Con base en el valor de las barreras de n-butano y ciclohexano para la parametrización del método de cálculo, se estimó las barreras para la transición ecuatorial axial en moléculas cíclicas.

El incremento en la capacidad de cómputo hace posible el efectuar cálculos ab-initio de moléculas de la complejidad del etano²⁷,^{29, 49, 50}. Las barreras calculadas por tal método^{28, 29, 50, 51} son bastante aceptables. Sin embargo en el peróxido de hidrógeno^{28, 50, 51} el valor calculado es aproximadamente el doble del experimental; el mínimo calculado se presenta a 180° (trans) mientras que el mínimo experimental es alrededor de 110°. El cálculo de la barrera para una molécula como el peróxido de hidrógeno es una prueba mucho más rigurosa para un método que el cálculo de la barrera de un rotor metílico. Esto es debido a que la simetría del grupo metilo puede cancelar muchos de los errores cometidos en el cálculo, mientras que en el caso del peróxido de hidrógeno estos errores se hacen evidentes. Como ejemplo consideremos la molé-

cula de alcohol metílico; la barrera experimental puede suponerse como la suma de tres barreras, cada una correspondiente a uno de los hidrógenos del metilo, es decir como cada hidrógeno del metilo gira alrededor del eje de rotación interna, las fuerzas que experimenta pueden expresarse en términos de una curva de energía. Podemos imaginar una curva para tal protón en función del ángulo de rotación. Cuando el alcohol metílico está en su forma eclipsada, la energía apropiada se encuentra, considerando que un hidrógeno del metilo tiene cierta energía descrita por la curva a un ángulo de 0° y los otros dos a 120° . En la forma alternada la energía apropiada se encuentra a 60° , 60° y 180° . De aquí que la barrera para el alcohol metílico es

$$\Delta E = E(0) + 2E(120) - 2E(60) - E(180)$$

En la figura a, las cantidades ΔE son idénticas, aunque es claro que las curvas son muy diferentes. Una parece la curva para la barrera de H_2O_2 , mientras que la otra tiene una altura de la barrera mayor casi el doble, con un mínimo en 180° . (La construcción de tales curvas es simple, notando únicamente que la modificación neta en las posiciones 0 y 120° se iguala por la modificación neta a 60 y 180° , recordando que los cambios a 60 y 120° tienen una altura doble)¹².

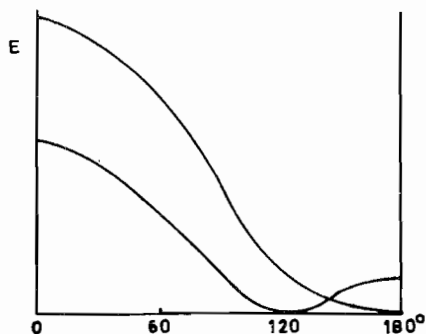


Fig. a

Desafortunadamente, cálculos de moléculas de baja simetría introducen dificultades. Los cambios estructurales que acompañan a la rotación interna son mucho mayores en moléculas como H_2O_2 ó HNO_2 ^{52, 53} que en $\text{CH}_3 - \text{OH}$ ó $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$. El procedimiento común en el cálculo de las barreras es seleccionar una estructura y no efectuar variaciones en ella, excepto la que afecta el ángulo de torsión. Este proceso puede conducir a errores en el cálculo de la barrera. Cálculos simples basados en la estimación de la constante de fuerza indican que una deformación simétrica del ángulo O-O-H de 2° produce un incremento en la energía molecular de alrededor de 300 cal/mol, mientras que una elongación simétrica de la unión O-H de 0.02\AA aumenta en 400 cal/mol. En esta estimación no se considera los términos de interacción, pero no obstante tal cálculo sugiere que si tales deformaciones ocurren, los cálculos ab-initio en los que no se toman en cuenta presentan un error de varios cientos de calorías. Desde este punto de vista es razonable que para efectos pequeños, como la barrera trans en H_2O_2 (1.1 Kcal/mol), la de-

formación molecular es importante. Idealmente, la minimización de la energía con respecto a la distancia y ángulos de unión debe efectuarse para cada uno de los ángulos de torsión, pero ésto implica el uso de mayor tiempo de cómputo.

Otro tipo de cálculos ab-initio han sido reportados por Hoyland⁶⁴, que construye funciones de unión optimizadas en términos de la energía para el metano de un conjunto base gaussiano de funciones. Transfiere estas funciones de unión al etano sin modificación (excepto las que mantienen la ortogonalidad de las funciones) obteniendo una barrera para este de 2.82 Kcal/mol muy cercana a la experimental de 2.88 Kcal/mol. Transferidas al propano se obtiene una barrera promedio (ambos metilos rotando) de 4.0 Kcal/mol/grupo metilo, el valor experimental es de 3.4 Kcal/mol. En estos cálculos para el etano solamente se utilizó orbitales s y p para el carbono, de aquí es notable que la inclusión de orbitales d y f propuesta por Pauling⁶⁵ sea innecesaria.

Pitzer⁴⁹ transforma las funciones de onda del orbital molecular para el etano en su forma eclipsada y alternada en orbitales localizados y examina los cambios de energía asociados con la rotación de las uniones C-H, C-C, los átomos de hidrógeno, etc. Con los resultados obtenidos no se llegó a algún esquema simple del origen de la barrera consistente con todos estos datos, sólo se observa cambios muy ligeros en la distribución electrónica en la rotación; los electrones de la uniones C-

El se desplazan hacia los protones en el paso de la forma alternada a la eclipsada del etano. El análisis de la población de superposición de los dos rotámeros sugiere que los cambios en el carácter de unión y de antiunión entre los átomos de hidrógeno puede ser un factor de gran importancia en la producción de la barrera.

Un enfoque enteramente diferente del problema de la barrera ha sido reportada por Wyatt y Parr⁵⁵, quienes analizan las funciones de onda de Pitzer - Lipscomb²⁷ usando el teorema de la integral de Hellmann - Feynman^{56, 57}, consistente en el producto de las funciones de onda para el etano alterado (Ψ_a) y eclipsado (Ψ_e), integrar para todas las coordenadas espaciales y de spin de todos los electrones excepto una, y re-normalización. Por consiguiente la densidad de transición monoeléctronica $\rho_{ee}(1)$ quedaría así:

$$\rho_{ee}(1) = \frac{\int \Psi_a(1, 2, \dots, n) \Psi_e(1, 2, \dots, n) d\tau(2) \dots d\tau(n) d\omega(1)}{\int \Psi_a(1, 2, \dots, n) \Psi_e(1, 2, \dots, n) d\tau(1) d\tau(2) \dots d\tau(n)}$$

Esta densidad es meramente una función de superposición, que puede tener regiones negativas como positivas y que no corresponden a algún estado real intermedio para el proceso de rotación. La fórmula de la integral de Hellmann - Feynman establece que la energía total para el cambio del estado eclipsado a uno alternado es igual a la diferencia en atracciones de las estructuras nucleares eclipsadas y alternadas de la

densidad de la transición más el cambio en la repulsión internuclear,

ΔV_{nn} :

$$\Delta E = \Delta V_{nn} + \int \rho_{00}(1) \Delta V_{ne}(1) dv(1)$$

Como ejemplo trivial del uso del teorema de la integral de Hellmann - Feynman, podemos considerar la translación de un átomo de hidrógeno en un campo espacial libre. La densidad de transición para este proceso es simplemente una densidad de superposición (renormalizada) dispuesta simétricamente entre la posición anterior y posterior de los núcleos. El término de repulsión internuclear es cero en cada caso y las atracciones entre la densidad de transición y los protones en la posición anterior y posterior son idénticas, resultando una energía de translación igual a cero.

Lowe y Parr^{60,61}, extienden esta aproximación de una forma semi-empírica a otras moléculas. Despreciando el efecto de la densidad de la transición de la terminal rotando, llegando a un modelo electrostático simple, el cual por virtud de su relación con el teorema de la integral de Hellmann - Feynman, no desprecia los cambios de energía cinética. Los autores postulan una relación entre la altura de la barrera y el cambio en la repulsión internuclear para moléculas muy similares al etano de la forma^{60,61}

$$\Delta E = f \Delta V_{nn}$$

Desde el punto de vista electrostático, la barrera se debe al cambio en la repulsión, ΔV_{nn} , más un cambio en la atracción entre la parte tridimensional de la densidad de la transición de la terminal fija de la molécula y los protones en movimiento. Aquí el valor f está relacionado con la cantidad tridimensional de densidad de la transición presente. Ya que la componente tridimensional está relacionada a la ocupación de los orbitales $1s$ de los hidrógenos, parece razonable determinar si existe una correlación entre los valores de f y la electronegatividad del átomo que soporta a los hidrógenos. Los resultados de tal comparación se muestran en la figura b, en la que se observa que existe correlación para elementos de la 1a. y 2a. hilera de la tabla periódica. El alto valor de f para CH_3OH parece ser resultado de la poca protección electrónica efectiva que tiene el protón oxhidrónico.

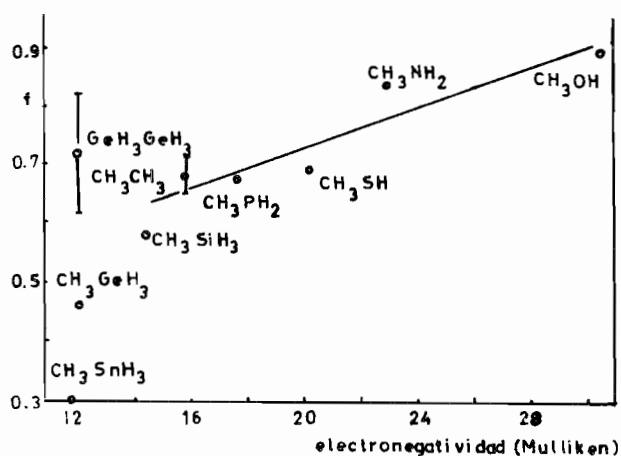


Fig. b

Por este método también se estudió moléculas que tienen un doble enlace⁵⁹. Se ha demostrado que en tales moléculas la densidad de la transición presenta la tendencia a atraer los protones metílicos en la conformación estable correcta. En el acetaldehído se considera que los electrones de no-unión de los orbitales híbridos sp^3 del oxígeno apuntan hacia el grupo metilo, mientras que en el propileno son los electrones de unión del enlace C - H cis al metilo. El efecto inductivo en propileno es similar al del etano ya que todos los electrones sigma se restringen a la uniones C- C y C- H en ambos sistemas. En acetaldehído, el efecto inductivo es mucho más marcado ya que los electrones de no-unión del oxígeno son relativamente más polarizables. Este comportamiento acoplado con efectos de resonancia, conduce a un modelo apropiado para el cálculo de las barreras cuyos resultados concuerdan bastante bien con el valor experimental.

Fink y Allen²⁸ han efectuado una serie de cálculos del campo autoconsistente (SCF) muy exactos de etano, metilamina, metanol, H_2O_2 , hidracina e hidroxilamina. Sus resultados indican que los valores de las barreras calculadas para el metilo en diferentes moléculas son constantes en un cierto intervalo, ésto es equivalente a decir que, para metilos, la diferencia entre el cambio negativo de la energía bi-electrónica, $-\Delta V_{ee}$, y los cambios en energías monoeléctricas y repulsión internuclear, $\Delta T + \Delta V_{ne} + \Delta V_{nn}$, es constante de un extremo a otro en las curvas de energía calculadas para una molécula dada. Fink y Allen intentan describir el

proceso físico que produce la barrera haciendo uso de conceptos asociados con energías de orbitales localizados. Su esquema físico resultante describe la barrera como un resultado de los cambios nuclear-electrónico e interacciones interelectrónicas entre terminales opuestas de las moléculas.

Goodisman⁶² puntualiza que la barrera en etano puede ser caracterizada conociendo, la derivada en algún punto de la barrera entre las formas alternadas y eclipsadas. La derivada es una medida de la fuerza de torsión del rotor, que se deduce de una función de onda por uso del teorema convencional de Hellmann - Feynman⁶³ (que es diferente al teorema de la integral de Hellmann - Feynman). Combinando las funciones de onda de Pitzer-Lipscomb para etano alternado y eclipsado, Goodisman construye una función de onda aproximada de la molécula en un estado intermedio de torsión, el cálculo de ésta conduce a una altura de la barrera de alrededor del 60% del valor experimental. Intentos de mejorar la función de onda por introducción de algunos efectos de polarización y de variación del exponente de la función orbital $1s$ no mejoran el valor calculado de la barrera⁶⁴. Esto está de acuerdo con que el cálculo de las fuerzas por medio del teorema de Hellmann - Feynman son extremadamente sensibles a la precisión de las funciones de onda.

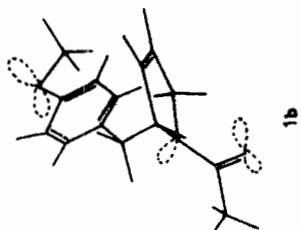
En resumen, se postula un conjunto de métodos que intentan

describir el origen de las barreras a la rotación interna, sin llegar a un esquema físico simple aplicable a un gran número de moléculas diferentes; no obstante los valores de las barreras calculados por dichos métodos son bastante cercanos a los valores experimentales. Esta situación en muchos de sus puntos recuerda el estudio de la naturaleza del enlace químico⁸⁵.

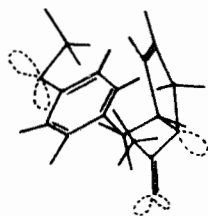
I. 1 - Acetil -2- (p-metoxi Bencil) -3- pirrolina⁶⁶.

El 1-Acetil-2- (p-metoxi Bencil) -3- pirrolina es uno de los productos intermediarios obtenidos en la síntesis de la anisomicina⁶⁷. Entre las propiedades usadas para su caracterización, se utiliza el espectro de resonancia magnética nuclear, en el cual se hace evidente la presencia de dos rotámeros conformacionales⁶⁸; se observan dos señales simples del grupo metilo del acetilo sobre el átomo de nitrógeno en la región 1.98 - 2.2 ppm. La separación entre estas dos señales depende de la temperatura, mostrando así un impedimento a la libre rotación del grupo acetilo. Esta da origen al problema de encontrar una descripción teórica de la barrera de rotación.

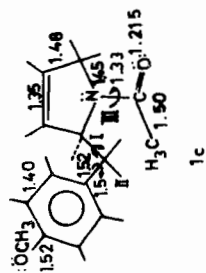
Además, esta N-acetil pirrolina sustituida presenta dos formas resultantes de la inversión de la configuración sobre el nitrógeno, que denominaremos forma cis y trans (figs. la y lb). El hecho que las aminas generalmente no son activas en lo que concierne a ondas de luz polarizada, está conectado con tal inversión.



1b



1a



1c

Las barreras de rotación se encontraron por medio del método PCILO. Las distancias interatómicas y los ángulos de enlace fueron tomados de la literatura²⁹ pero algunos, en particular los del anillo pirroliño, fueron obtenidos en este trabajo. Estos parámetros geométricos están reportados en la figura 1c. En lo que se refiere al anillo de benceno, se calculó la diferencia de energía entre las dos estructuras de Kekulé que fue de 0.6 Kcal. Se seleccionó como la función de onda de orden cero la de menor energía.

Para calcular las barreras de rotación se procedió primero a efectuar rotaciones de 30° en 30° del grupo anisilo alrededor del eje I de la figura 1c, manteniendo estático el grupo acetilo hasta alcanzar un valor mínimo de la energía de perturbación de tercer orden para el sistema. Después de completar estos pasos se procedió a rotar el anillo de benceno alrededor del eje II (fig. 1c) hasta alcanzar el mínimo de energía.

Entonces se efectuó la rotación del grupo acetilo por incrementos de 15° . El eje fue el III de la figura 1c y la posición inicial fue la que se indica en la figura 1a. Esto se efectuó para los dos isómeros.

En las tablas 1 y 2 se presentan las energías totales corre-

gidas hasta cero, segundo y tercer orden.

ISOMERO CIS. La energía ante el ángulo de rotación de III se trazó en la figura 2. Para la discusión de las barreras de rotación solamente se usó la energía que contiene la perturbación hasta tercer orden.

Tabla 1. Energía (en Kcal/mol) como una función del ángulo de rotación III para la forma cis.

| Angulo | Energía de Repul. Nuclear | Energía Total Localizada | Energía Total 2o. Orden | Energía Total 3er. Orden |
|--------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 0° | 393270.70 ^a | -100187.80 ^a | -101424.89 ^a | -101245.48 ^a |
| 345° | 4746.90 | 052.74 | 297.36 | 110.69 |
| 350° | 6032.88 | 052.10 | 318.40 | 123.29 |
| 315° | 7072.37 | - 99970.01 | 256.67 | 054.33 |
| 300° | 7639.12 | 809.36 | 083.26 | 877.70 |
| 285° | 7223.92 | 949.97 | 234.10 | 031.05 |
| 270° | 6287.52 | -100045.61 | 312.09 | 115.75 |
| 255° | 5114.28 | 041.87 | 281.36 | 093.12 |
| 240° | 3755.61 | 165.66 | 398.46 | 217.34 |
| 225° | 2676.24 | 261.43 | 486.47 | 310.08 |
| 210° | 2089.50 | 277.26 | 498.70 | 325.84 |
| 195° | 1919.41 | 277.09 | 498.08 | 327.82 |
| 180° | 2086.70 | 273.07 | 496.24 | 326.90 |
| 165° | 2493.94 | 262.52 | 489.93 | 319.14 |
| 150° | 2978.42 | 248.36 | 478.68 | 305.45 |
| 135° | 3333.26 | 238.77 | 471.45 | 296.76 |
| 120° | 3392.09 | 236.40 | 470.92 | 296.04 |
| 105° | 3095.33 | 241.30 | 470.04 | 296.82 |
| 90° | 2519.16 | 254.83 | 476.57 | 306.24 |
| 75° | 1861.10 | 271.85 | 487.50 | 321.01 |
| 60° | 1353.87 | 283.38 | 493.60 | 329.65 |
| 45° | 1169.89 | 287.59 | 497.95 | 333.02 |
| 30° | 1402.84 | 285.53 | 501.77 | 333.00 |
| 15° | 2096.59 | 268.50 | 494.10 | 320.29 |

^aKcal.

Tabla 2. Energía (en Kcal/mol) como una función del ángulo de rotación III para la forma trans.

| Angulo | Energía de Repul. Nuclear | Energía Total Localizada | Energía Total 2o. Orden | Energía Total 3er. Orden |
|--------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0° | 386267.71 ^a | -100290.17 ^a | -101499.12 ^a | -101335.58 ^a |
| 15° | 5786.78 | 92.01 | 97.73 | 35.43 |
| 30° | 5339.43 | 93.73 | 95.28 | 34.67 |
| 45° | 4998.07 | 94.93 | 93.03 | 33.88 |
| 60° | 4809.02 | 95.35 | 92.20 | 33.60 |
| 75° | 4781.39 | 94.98 | 93.23 | 34.07 |
| 90° | 4887.76 | 93.85 | 95.58 | 35.01 |
| 105° | 5073.95 | 92.19 | 97.99 | 35.83 |
| 120° | 5277.29 | 90.31 | 99.14 | 35.90 |
| 135° | 5447.82 | 87.63 | 97.91 | 34.32 |
| 150° | 5555.69 | 84.19 | 94.93 | 31.45 |
| 165° | 5590.94 | 83.13 | 93.85 | 30.50 |
| 180° | 5577.06 | 83.86 | 93.96 | 30.54 |
| 195° | 5557.69 | 84.18 | 92.51 | 28.82 |
| 210° | 5572.18 | 86.38 | 92.31 | 28.19 |
| 225° | 5663.47 | 90.79 | 94.68 | 30.06 |
| 240° | 5870.73 | 92.86 | 96.04 | 31.05 |
| 255° | 6189.52 | 90.82 | 94.93 | 29.86 |
| 270° | 6559.02 | 86.73 | 93.01 | 28.10 |
| 285° | 6888.41 | 84.82 | 93.49 | 28.84 |
| 300° | 7103.75 | 84.43 | 94.80 | 30.37 |
| 315° | 7156.51 ^a | 83.67 | 94.68 | 30.39 |
| 330° | 7018.28 | 84.71 | 95.81 | 31.58 |
| 345° | 6702.85 | 87.78 | 98.39 | 34.28 |

^a Kcal.

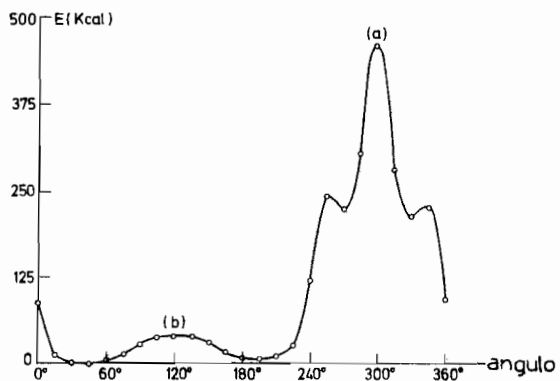


Figura 2. Barrera de energía para la rotación del acetilo en la forma cis. Solamente la energía de tercer orden dada en la tabla 1 se trazó ante el ángulo de rotación.

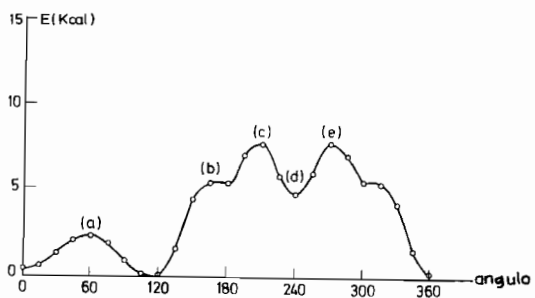


Figura 3. Barrera de energía para la rotación del acetilo en la forma trans.

Se observa una barrera desmesurada (455 Kcal/mol), provocada por repulsión nuclear excesiva generada por la proximidad del grupo metilo del acetilo con los protones bencílicos (posición a, de la figura 2). Una barrera, de magnitud 35 Kcal/mol (posición b, fig. 2) que es efecto de la aproximación del oxígeno carbonílico al grupo bencilo. Estas barreras también están condicionadas por las interacciones de los grupos rotando con los protones del anillo pirrolínico.

Esto conduce a la siguiente conclusión: en la configuración cis, el grupo acetilo no podría alcanzar una rotación libre porque éste no puede salvar la barrera antes mencionada; mejor el oxígeno carbonílico puede oscilar entre los dos mínimos de la figura 2. Sin embargo, ya que la barrera para la transición cis-trans es solamente 2.9 Kcal/mol, es evidente que al alcanzar energía suficiente, la molécula sufra antes, una inversión de la configuración en el nitrógeno y no la rotación tan impedida del grupo acetilo.

ISOMERO TRANS. En la figura 3 se presenta la rotación del acetilo para la forma denominada trans (ver fig. 1b).

El sentido de la rotación fué sinistrorsum, tomando como posición inicial, aquella en la que el nitrógeno, el carbono no sus-

tituido, el hidrógeno cis al acetilo, el carbono y el oxígeno del acetilo están en un plano. Esta posición coincidió con un valor mínimo de la energía.

A partir de esta configuración, a medida que prosigue la rotación, la energía crece hasta alcanzar un máximo de 2.3 Kcal/mol cuando el acetilo ha rotado 60° alrededor del enlace N-CO (ver posición (a) en la figura 3).

Hay que hacer notar que la posición (a) representa un mínimo respecto a la repulsión nuclear (ver tabla 2), porque el metilo está alejado del anillo pirrolínico y el oxígeno presenta menor interacción con los átomos vecinos. No obstante, el plano a partir del cual se inicia la rotación contiene un hidrógeno del carbono α , alílico respecto al doble enlace del anillo pirrolínico, en una posición y distancia (1.88 Å) adecuadas para la formación de puente de hidrógeno con el consiguiente abatimiento de la energía. La ruptura de este enlace intramolecular es responsable del incremento que conduce al máximo (a) el cual, por otra parte corresponda a una posición donde el oxígeno está próximo a las regiones ricas en electrones del doble enlace pirrolínico. El valor de esta barrera, que es casi simétrica entre 0° y 120° , es 2.3 Kcal/mol, un valor típico para un puente de hidrógeno.

Continuando la rotación, se encuentra una barrera del orden

de 7.7 Kcal/mol que corresponde a las interacciones del grupo metilo con los protones pirrolínicos. Se observan los siguientes puntos característicos.

Posición (b) (Fig. 3) corresponde a la proximidad de un protón del grupo metilo y el protón pirrolínico. En la posición (c) el protón pirrolínico interacciona simultáneamente con los tres protones del metilo ya que éste, está igualmente próximo a ellos. En posición (d), los protones del metilo logran pasar esa interacción. Finalmente (e) corresponde a la repulsión de un protón del grupo metilo con protones del bencilo y la pirrolina.

De los resultados se obtiene una entalpía de rotación del orden de 8 Kcal/mol. El valor de ΔH para este compuesto en particular no ha sido reportado en la literatura. No obstante, se ha obtenido experimentalmente muchos valores de ΔH para diferentes acetil amidas y derivados relacionados por varios autores⁷⁰⁻⁷². Muchos de los valores están en el intervalo de 6 a 7 Kcal/mol o de 10-12 Kcal/mol^{70,71}, aunque existen valores mayores (tan grandes como 19 Kcal/mol)⁷². Se considera el resultado obtenido por PCILO como un valor razonable de la barrera de la pirrolina.

Wong et al⁶⁸ estima como ΔG de rotación a 85°C un valor de 18 Kcal/mol. Nuestro cálculo da para la ΔH de rotación 8 Kcal/mol

que conduce a $-T\Delta S = 10$ Kcal/mol; podemos estimar pues, a grosso modo, que para la temperatura de coalescencia, 85°C , el valor resultante de ΔS es de -28 unidades de entropía.

Si se diese una interpretación a este resultado habría que pensar en que la rotación no depende únicamente de la entalpía, sino que también la entropía tiene un papel de cierta significación. Como es obvio el grupo p-metoxi bencilo tiene también rotación la cual originaría posiciones que harían imposible la rotación del acetilo. El valor de -28 u.e. puede estar relacionado con la coordinación de las dos rotaciones para que sea permisible la del acetilo.

Por otra parte puede contribuir a la entropía, la posibilidad de la inversión en el nitrógeno del grupo pirrolina, pues como hemos visto, la configuración trans resulta la más estable en nuestro cálculo y además la energía necesaria para dicha inversión (2.9 Kcal/mol) es mucho más accesible que las prohibitivas barreras rotatorias de la configuración cis.

- II. Salicilaldehido.
- III. Salicilato de metilo.
- IV. Salicilato de etilo.

El análisis de la estructura electrónica, barreras de rotación y estimación del puente de hidrógeno intramolecular en salicilaldehido y salicilatos de metilo y de etilo se desarrolló utilizando los métodos CNDO/2 y PCILO⁷³.

Salicilaldehido. Los parámetros geométricos⁷⁴ con los que se inició el cálculo son los que se muestran en la figura 4. Tal conformación, en la que se supone formado el puente de hidrógeno intramolecular, presenta la posición de los dobles enlaces como la que se indica y es la de mínima energía (se tomó como mejor función de onda de orden cero la de menor energía). Para la estimación del puente de hidrógeno intramolecular se recurrió a calcular la energía de rotación de los grupos funcionales alrededor de los ejes señalados como I y II en la figura 4. Se consideró dos casos: A. Disrotación y B. Conrotación de los grupos aldehido y oxhidrilo, incrementando el ángulo y de rotación en $\Delta\varphi=30^\circ$ hasta alcanzar 180° .

Salicilatos de metilo y de etilo. En estos casos se procedió a encontrar las conformaciones de mínima energía, figura 5, haciendo

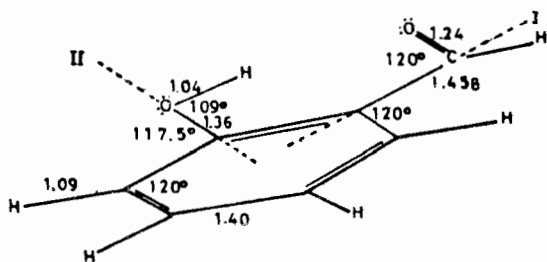


Fig. 4

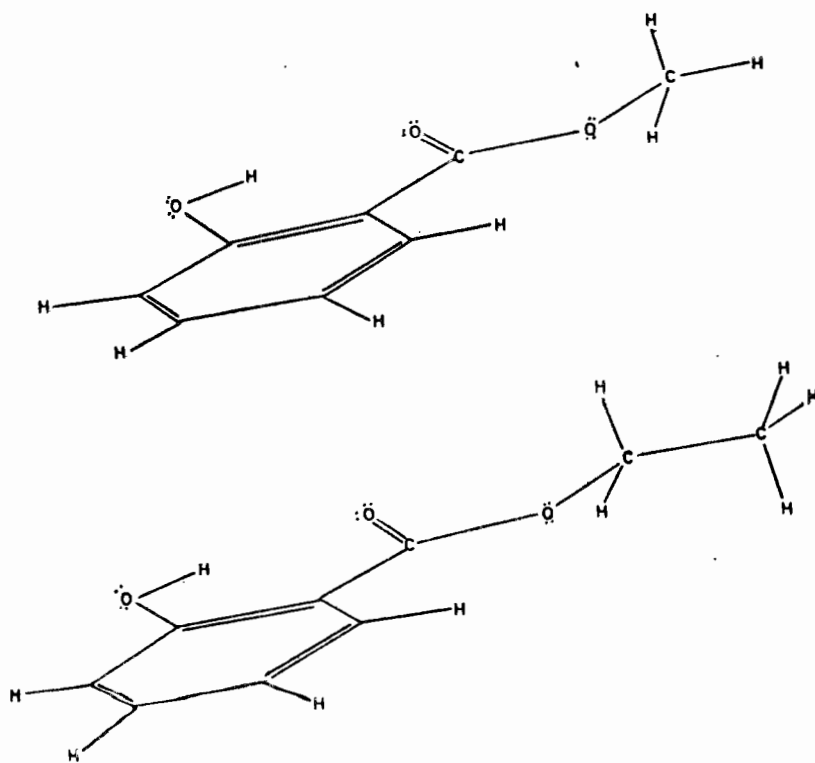


Fig. 5

rotar el metilo en los dos compuestos. Para el etilo se conservó inmóvil el metileno en la conformación que muestra la figura anterior. Posteriormente, de igual forma que en el salicilaldehído se seleccionó dos ejes de rotación que incluyen los grupos éster y oxhidrilo, efectuando los dos tipos de rotación A y B descritos antes.

Las diferencias entre la energía obtenida después de la corrección hasta tercer orden de perturbación en el método (PCILO), de un isómero rotatorio y de la de la respectiva molécula de menor energía calculada con el mismo método, en la que se supone formado el puente de hidrógeno, se trazaron ante el ángulo de rotación para salicilaldehído, salicilato de metilo y salicilato de etilo, Figs. 6, 7 y 8 respectivamente, en las que E_s se interpreta como la energía necesaria para la rotación de los grupos y alguna otra ajena al puente de hidrógeno más la energía necesaria para la ruptura de ese puente; E_r como la energía de rotación y $E_{p, a, H}$ como la energía por puente de hidrógeno. En la Tabla 3 se presentan los valores obtenidos teóricamente en los dos tipos de rotaciones (A y B) y los datos experimentales⁷⁵.

De forma similar se trazó la energía de deslocalización E_d (El método PCILO interpreta la energía de deslocalización como la transferencia de electrón: $i \rightarrow j^*$ en configuraciones monoexcitadas) ante el ángulo de rotación, Fig. 9, los resultados se muestran en la Tabla 4.

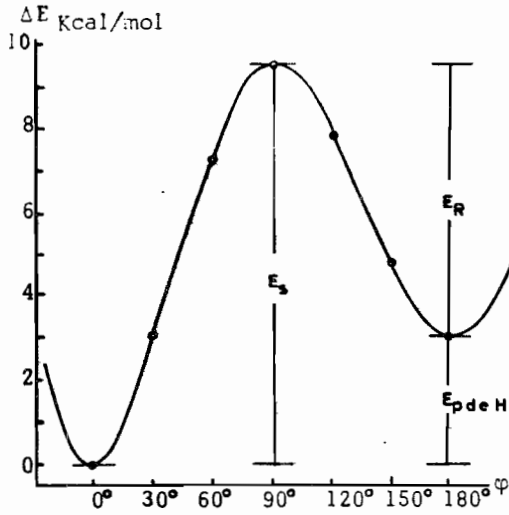


Fig. 6 Trazo de las diferencias entre la energía de un isómero rotatorio del Salicilaldehído y la de la respectiva molécula de menor energía formando puente de hidrógeno. Las diferencias se expresan en Kcal/mol.

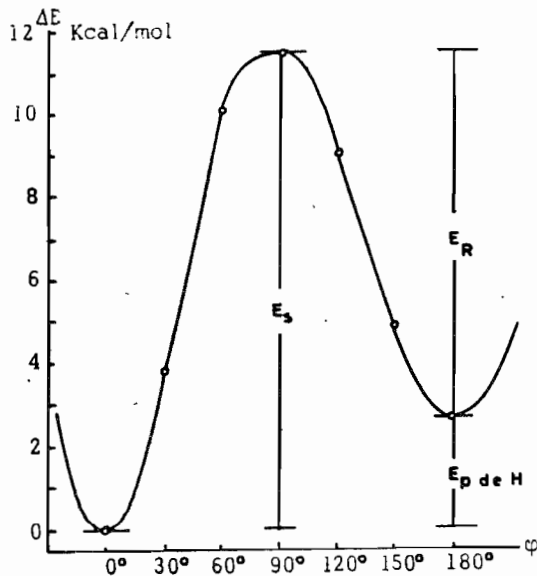


Fig. 7 Trazo de las diferencias entre la energía de un isómero rotatorio del Salicilato de metilo y de la respectiva molécula de menor energía formando puente de hidrógeno.

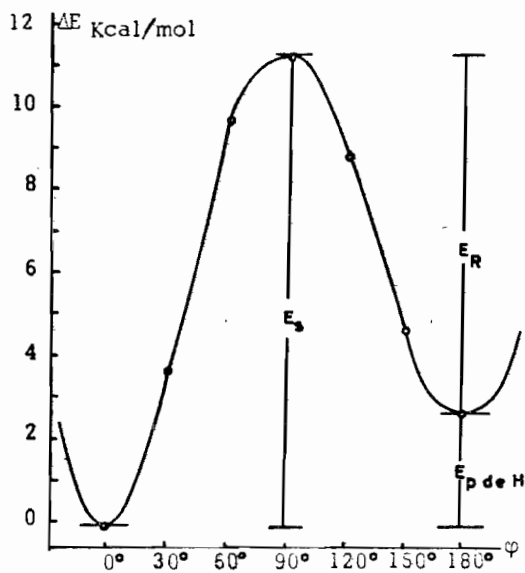


Fig. 8 Trazo de las diferencias entre la energía de un isómero rotatorio del Salicilato de etilo y la de la respectiva molécula de menor energía formando puente de hidrógeno.

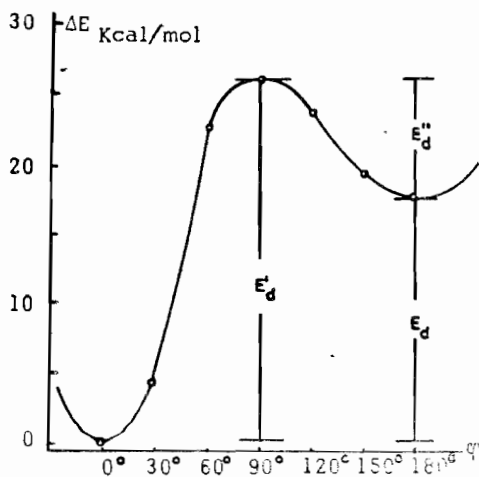


Fig. 9 Trazo de las diferencias entre la energía de deslocalización de un isómero rotatorio del Salicilaldehído y la de la respectiva molécula de menor energía formando puente de hidrógeno.

En tres conformaciones del salicilaldehído: (I). Puente de hidrógeno, (II). Grupos funcionales perpendiculares al plano del anillo y (III). Grupos funcionales a 180° de su posición original (I), se analizaron las densidades electrónicas (PCILO y CNDO/2) y los índices de unión (CNDO/2)⁷⁶ en cada uno de los átomos que participan en la formación del puente de hidrógeno intramolecular (Fig. 10, tabla 6). Las densidades electrónicas y los índices de unión para los salicilatos se dan en la tabla 7, Fig. 11.

Por último se muestran los diagramas de isodensidad electrónica⁷⁷ calculada con la función de onda total para el salicilaldehído formando puente de hidrógeno, Fig. 12, y los grupos funcionales a 180° de su posición original (I), Fig. 13.

Los resultados obtenidos con el método PCILO para la energía del puente de hidrógeno intramolecular, son bastante cercanos a los obtenidos experimentalmente por el método de absorción ultrasónica,⁷⁶ en tales condiciones que los autores suponen que eliminan la formación de puentes de hidrógenos intermoleculares y reducen al mínimo la energía de solvatación; en la tabla 3 aparecen en la columna encabezada con mínimos cuadrados, los valores obtenidos tratando por ese método los resultados experimentales de la ref. 75. Las rectas de regresión aplicando la ecuación de Arrhenius, de las cuales se obtiene las diferentes energías, se muestran en la tabla 5.

Con respecto a las energías de deslocalización, presentan

T A B L A 3

| Compuesto | Energía en Kcal/mol | Teórico | | Experimental | |
|----------------------------|------------------------|---------|-------|--------------|------------|
| | | A | B | Reportado | Min. Cuad. |
| Salicilaldehido | E_a | 9.71 | 9.89 | 9.0 | 9.51 |
| | E_p de H | 3.13 | 3.13 | 3.5 | 3.20 |
| | E_R | 6.58 | 6.76 | 5.6 | 6.31 |
| Salicilato de metilo | E_a | 11.65 | 12.16 | 8.0 | 8.85 |
| | E_p de H | 2.68 | 2.68 | 2.5 | 2.71 |
| | E_R | 8.97 | 9.18 | 5.8 | 6.14 |
| Salicilato de etilo | E_a | 11.66 | 12.20 | 9.0 | 9.91 |
| | E_p de H | 2.72 | 2.72 | 2.5 | 2.41 |
| | E_R | 8.94 | 9.48 | 6.8 | 7.50 |

T A B L A 4

| Compuesto | Energía de deslo- calización Kcal/mol | Tipo de rotación | |
|----------------------------|--|------------------|-------|
| | | A | B |
| Salicilaldehido | E'_d | 26.00 | 25.94 |
| | E_d | 18.82 | 18.82 |
| | E''_d | 7.18 | 7.12 |
| Salicilato de metilo | E'_d | 27.64 | 27.84 |
| | E_d | 17.99 | 17.99 |
| | E''_d | 9.65 | 9.85 |
| Salicilato de etilo | E'_d | 27.26 | 27.86 |
| | E_d | 18.02 | 18.02 |
| | E''_d | 9.24 | 9.84 |

T A B L A 5

| Compuesto | Ecuación de la recta | Coef. de correlación | E_{ss} Kcal/mol | E_{RR} Kcal/mol | $E_{ss} - E_{RR}$ Kcal/mol |
|----------------------------|--|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|
| Salicilaldehido | $\log K_s = - \frac{2.079}{2.303R} \frac{10^3}{T} + 2.456$ | 0.9998 | 9.51 | 6.31 | 3.20 |
| | $\log K_R = - \frac{1.378}{2.303R} \frac{10^3}{T} - 2.036$ | 0.9995 | | | |
| Salicilato de metilo | $\log K_s = - \frac{1.933}{2.303R} \frac{10^3}{T} + 2.456$ | 0.9993 | 8.85 | 6.14 | 2.71 |
| | $\log K_R = - \frac{1.342}{2.303R} \frac{10^3}{T} - 2.088$ | 0.9971 | | | |
| Salicilato de etilo | $\log K_s = - \frac{2.165}{2.303R} \frac{10^3}{T} + 2.821$ | 0.9999 | 9.91 | 7.50 | 2.41 |
| | $\log K_R = - \frac{1.639}{2.303R} \frac{10^3}{T} - 1.247$ | 0.9999 | | | |

La columna $E_{ss} - E_{RR}$, diferencia entre la energía total de rotación y la energía de rotación, además de cualquier otra, se toma como la del puente de hidrógeno, de acuerdo con Yasunaga, Tatsumoto, Inoue y Miura⁷⁶.

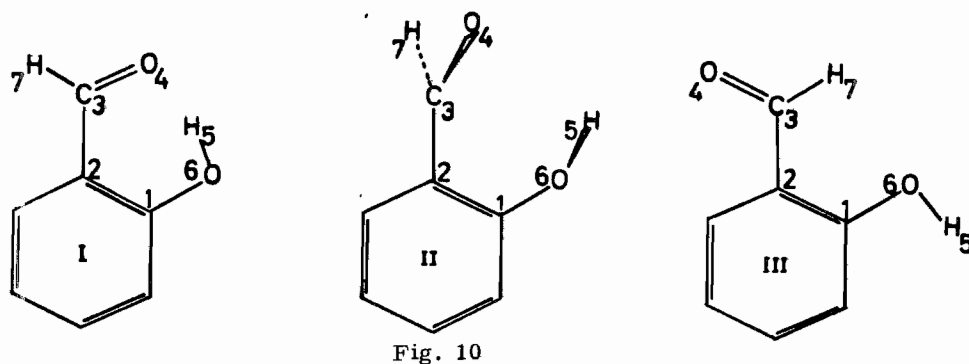
dos mínimos (Fig. 9, Tabla 4): el menor se encuentra en conformaciones en las que se forma el puente de hidrógeno intramolecular (I); el otro cuando los grupos funcionales se encuentran en el plano, pero sin formar ese puente (III) y un máximo cuando los sustituyentes están perpendiculares al plano del anillo (II), Fig. 10. Tal parece que la formación del puente de hidrógeno contribuye a decrecer la energía de deslocalización. Es posible que, como en la formación del puente de hidrógeno en estos compuestos se origina un nuevo anillo de seis miembros, este tipo de energía está relacionado con la llamada energía de resonancia, como la expresada en el método de Pariser Parr Pople⁷⁸ y la del método Hückel⁷⁹. El análisis de las densidades electrónicas (Tabla 6), indica que cuando está formado el puente de hidrógeno intramolecular, aumenta la densidad electrónica sobre los átomos de oxígeno y disminuye la del átomo de hidrógeno oxhidrónico. Este resultado concuerda con los de resonancia magnética nuclear; en efecto, el puente de hidrógeno redundaría en una desprotección del protón⁸⁰ que se percibe por el desplazamiento de su señal a menor frecuencia o intensidad del campo magnético. Los átomos restantes también presentan variación en su densidad electrónica, pero en menor magnitud.

El índice de unión (tabla 6, conformación I), disminuye en el doble enlace formado por los átomos $C_1=C_2$ (del anillo) y el de la ligadura sencilla O_3-H_5 , lo mismo se observa para el enlace $C_3=O_4$ con-

cordante con el corrimiento de la banda de infrarrojo por debilitamiento de la constante de fuerza de la unión cuando un carbonilo forma puente de hidrógeno⁸¹. En cambio aparece un índice, aunque pequeño entre O_4 y H_5 completamente nulo en ausencia del enlace de hidrógeno.

En la Tabla 7, de nuevo, se hace evidente las mismas características de redistribución electrónica en la formación del puente de hidrógeno intramolecular en salicilatos.

En los diagramas de isodensidad electrónica en el plano de la molécula se hace manifiesto el nuevo ciclo antes mencionado y es importante hacer notar la densidad (0.10 de electrón) envolvente de los átomos $O_4 \dots H_5 - O_6$ (Fig. 12), en la conformación en la cual se supone dicho puente y la ausencia de ésta cuando los grupos funcionales están opuestos, Fig. 13. Esta es una evidencia más de la formación del enlace de hidrógeno intramolecular.



T A B L A 6

DENSIDADES ELECTRONICAS: PCILO

| Fig. 10 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| I | 3.822 | 4.108 | 3.880 | 6.125 | 0.849 | 6.233 | 1.016 |
| II | 3.860 | 4.075 | 3.866 | 6.148 | 0.879 | 6.199 | 1.011 |
| III | 3.823 | 4.111 | 3.888 | 6.139 | 0.886 | 6.185 | 1.004 |

DENSIDADES ELECTRONICAS: CNDO/2

| Fig. 10 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| I | 3.788 | 4.075 | 3.747 | 6.273 | 0.809 | 6.278 | 1.031 |
| II | 3.825 | 4.047 | 3.756 | 6.246 | 0.855 | 6.251 | 1.027 |
| III | 3.810 | 4.063 | 3.770 | 6.241 | 0.860 | 6.239 | 1.032 |

INDICES DE UNION: CNDO/2

| Fig. 10 | 1-2 | 2-3 | 3-4 | 1-6 | 5-6 | 3-7 | 4-5 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| I | 1.248 | 1.085 | 1.863 | 1.048 | 0.910 | 0.946 | 0.038 |
| II | 1.365 | 1.041 | 1.928 | 1.003 | 0.942 | 0.934 | 0.004 |
| III | 1.349 | 1.070 | 1.901 | 1.010 | 0.962 | 0.944 | 0.000 |

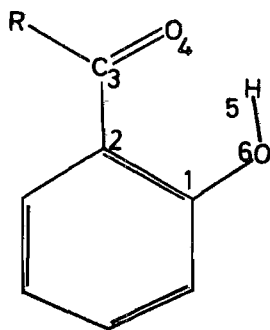


Fig. 11

SALICILALDEHIDO

A) R = H

SALICILATO DE METILO

B) R = O-CH₃

SALICILATO DE ETILO

C) R = O-CH₂-CH₃

T A B L A 7

DENSIDADES ELECTRONICAS: CNDO/2

| Fig. 11 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A | 3.788 | 4.075 | 3.747 | 6.273 | 0.809 | 6.278 |
| B | 3.784 | 4.105 | 3.802 | 6.348 | 0.803 | 6.280 |
| C | 3.784 | 4.105 | 3.605 | 6.350 | 0.803 | 6.281 |

INDICES DE UNION: CNDO/2

| Fig. 11 | 1-2 | 2-3 | 3-4 | 1-6 | 5-6 | 4-5 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A | 1.249 | 1.085 | 1.863 | 1.048 | 0.910 | 0.038 |
| B | 1.344 | 1.063 | 1.746 | 1.051 | 0.903 | 0.042 |
| C | 1.344 | 1.062 | 1.744 | 1.051 | 0.903 | 0.042 |

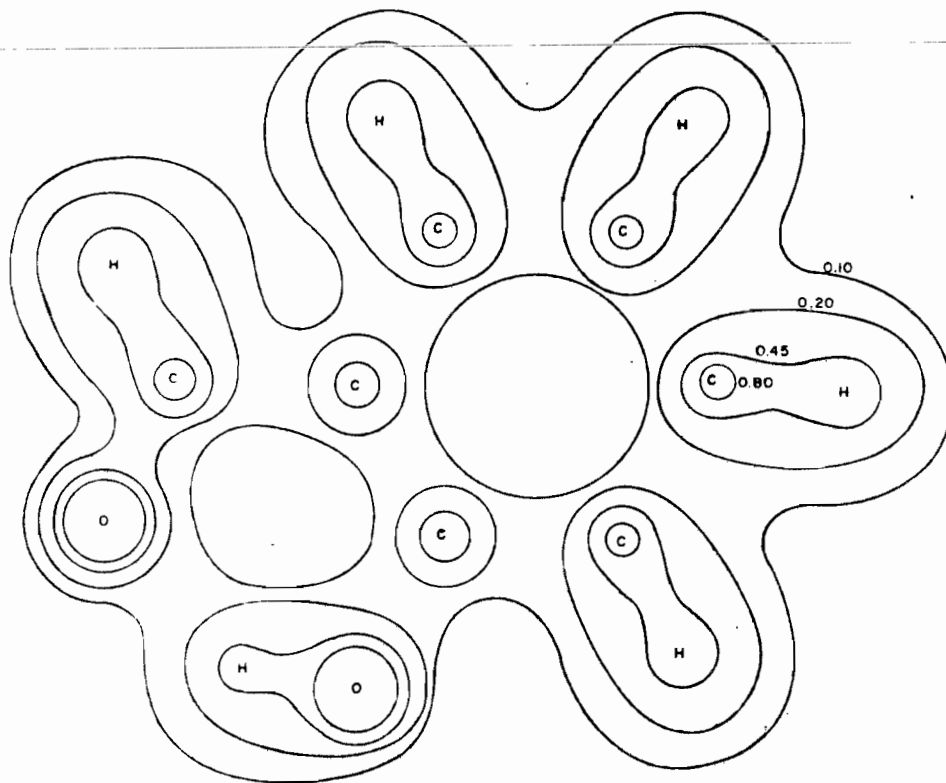


Fig. 12 SALICILALDEHIDO FORMANDO PUENTE DE HIDROGENO. ISODENSIDAD ELECTRONICA 0.10 0.20 0.45 0.80 DE ELECTRON.

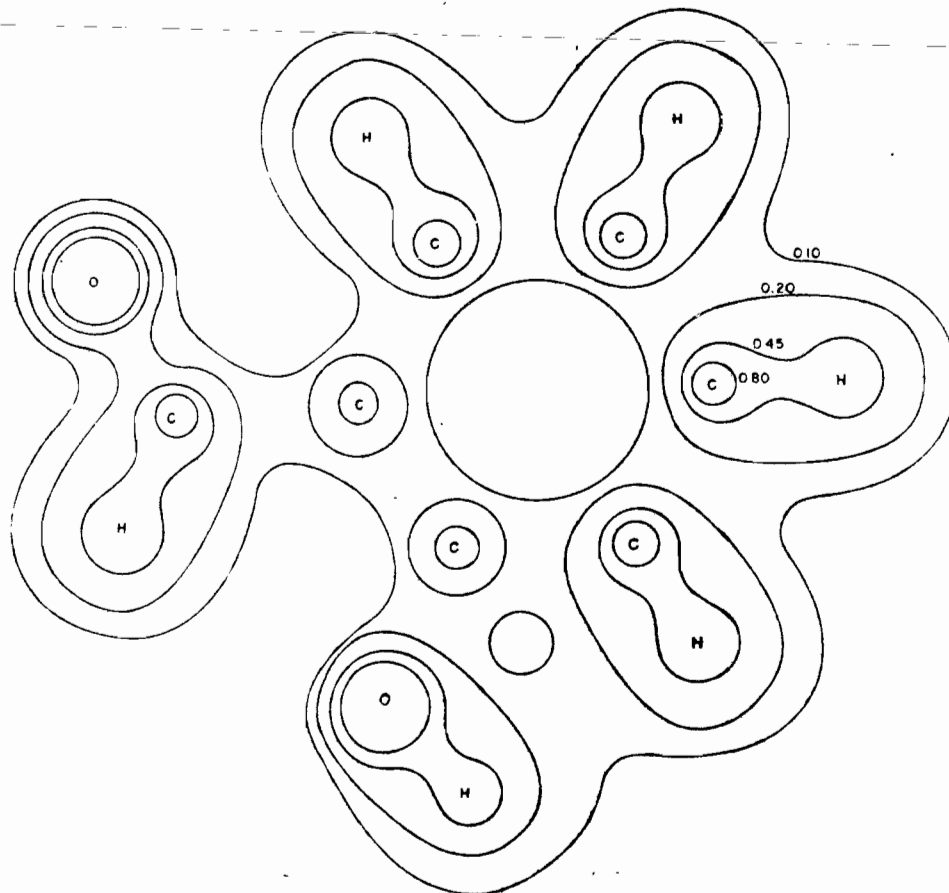


Fig. 13 SALICILALDEHIDO CON LOS GRUPOS FUNCIONALES GIRADOS 180° cA.
 ISODENSIDAD ELECTRONICA 0.10 0.20 0.45 0.80 DE ELECTRON.

V. Etileno - fluorhidrina.

En recientes investigaciones se ha discutido ampliamente la estabilización de la configuración gauche en etanoles monosustituidos por formación de un puente de hidrógeno intramolecular así como en el caso particular de la etileno-fluorhidrina, la existencia de la forma trans. Así el espectro de infrarrojo de la etileno-fluorhidrina se ha interpretado en función de un equilibrio gauche-trans⁸² y también en términos de una forma predominante, la gauche con trazas de la trans que aparece a temperaturas elevadas⁸³.

Por difracción electrónica se analiza ambas formas con resultados inciertos con respecto a la estabilidad; por espectroscopía de microondas se llega a la conclusión que la forma trans existe en un porcentaje despreciable predominando una de las formas, la gauche. Se estimó que la diferencia de energía entre estas formas es mayor que 2 Kcal/mol^{82, 84}.

En esta parte se efectuó la estimación de la energía de isomerización para la etileno-fluorhidrina, utilizando para tal efecto el método PCIIO; los parámetros geométricos usados para el cálculo se tomaron de

los valores reportados por Buckton y Azrak⁸⁵, Fig. 14.

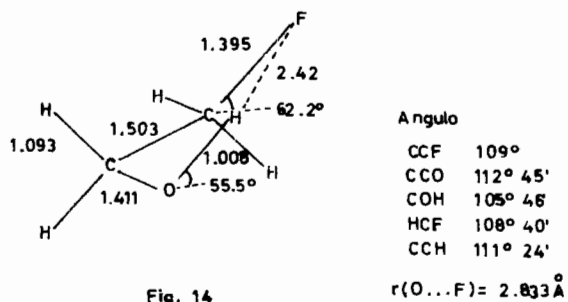


Fig. 14

Para la conformación gauche se consideró tres orientaciones no equivalentes de la unión O-H Fig. 15 (G_g' , G_g , G_t), siendo la conformación G_g' , la de menor energía, puede pensarse que tal abatimiento de la energía (Tabla 8) es provocado por la formación de un puente de hidrógeno intramolecular O - H.....F.

Para la forma trans se consideró dos orientaciones no equivalentes de la unión O-H Fig. 16 (T_t , T_g), Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8.

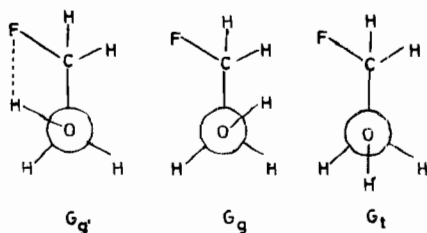


Fig. 15

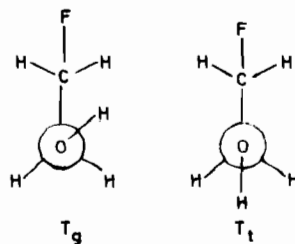


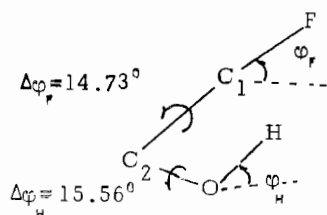
Fig. 16

TABLA 8

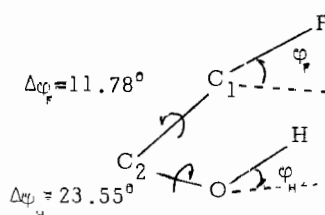
Energías relativas en Kcal/mol obtenidas para las diferentes conformaciones de la etileno-fluorhidrina por el método PCILO y las obtenidas en la Ref. 88.

| Rotámero | E (PCILO) | ΔE (PCILO) | ΔE (Ab-initio, ref. 88). |
|----------|------------|--------------------|----------------------------------|
| G_g' | -40 371.48 | 0 | 0 |
| G_g | -40 370.66 | 0.82 | 4.13 |
| G_t | -40 371.06 | 0.42 | 3.15 |
| T_t | -40 370.69 | 0.79 | 0.76 |
| T_g | -40 370.27 | 1.21 | 2.01 |

El cálculo de la barrera rotatoria consistió en efectuar rotaciones, seleccionando como ejes de rotación las uniones C_1-C_2 y C_2-O , y como conformación inicial la gauche. Sobre estos ejes se efectuaron dos tipos de rotación Fig. 17.



TIPO DE ROTACION I



TIPO DE ROTACION II

Fig. 17

Los resultados obtenidos para cada tipo de rotación se presentan en la Tabla 9, el trazo de la energía total de los rotámeros ante el ángulo de rotación en las Figs 18 y 19 respectivamente. El análisis detallado de dichas figuras muestra que en ausencia del puente de hidrógeno intramolecular la interacción de uniones polares vecinas incrementa la energía del sistema.

Los resultados aquí obtenidos concuerdan con estudios experimentales⁸²⁻⁸⁷ y con el análisis teórico efectuado por L. Radom y colaboradores⁸⁸ utilizando un método *Ab-initio* con un conjunto extenso de bases 4-31G^{88a}, los cuales concluyen que el rotámero más estable es el G₁, el cual involucra un puente de hidrógeno intramolecular O - H ...F y que todas las demás conformaciones son de mayor energía.

TABLA II

| TIPO DE ROTACION I | | | TIPO DE ROTACION II | | |
|--------------------|-------------|-------------|---------------------|-------------|-------------|
| φ_F | φ_H | E(Kcal/mol) | φ_F | φ_H | E(Kcal/mol) |
| 62.2 | 55.5 | -40 371.48 | 62.20 | 55.5 | -40 371.48 |
| 76.93 | 71.06 | -40 370.91 | 73.98 | 31.95 | -40 370.62 |
| 91.65 | 86.63 | -40 369.83 | 85.76 | 8.40 | -40 369.24 |
| 106.39 | 102.19 | -40 368.73 | 102.20 | -24.47 | -40 368.43 |
| 121.1 | 117.75 | -40 368.19 | 121.10 | -62.25 | -40 368.80 |
| 135.83 | 133.32 | -40 368.47 | 142.20 | -104.44 | -40 368.55 |
| 150.55 | 148.88 | -40 369.37 | 156.44 | -132.90 | -40 369.16 |
| 165.28 | 164.44 | -40 370.30 | 168.22 | -156.45 | -40 370.18 |
| 180.00 | 180.00 | -40 370.69 | 180.00 | -180.00 | -40 370.69 |

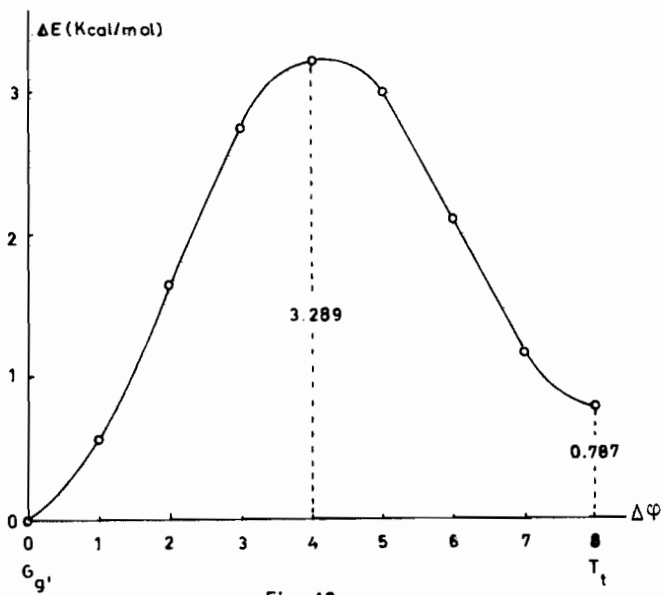


Fig. 18

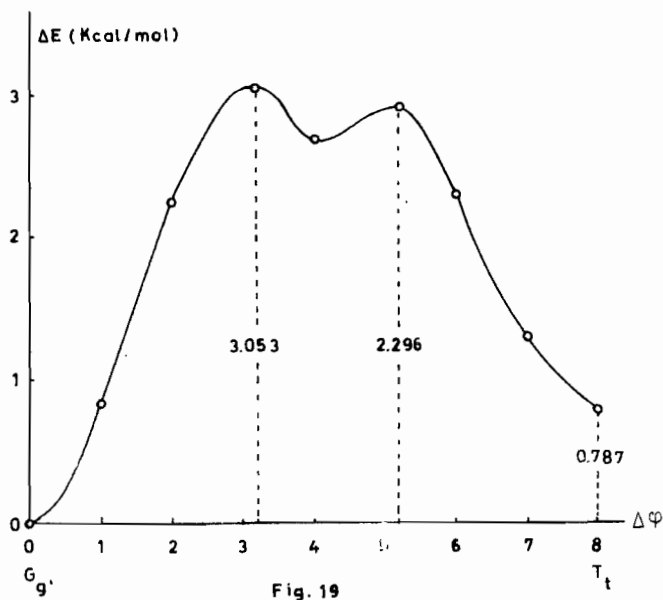


Fig. 19

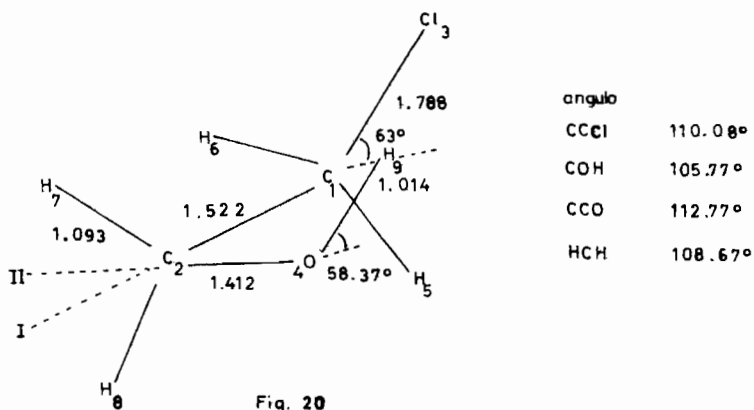
Por estudios experimentales se obtiene un valor de puente de hidrógeno que excede de 2 Kcal/mol, mayor que el valor teórico obtenido aquí de 0.79 Kcal/mol utilizando la geometría experimental de la conformación G_6' y que el obtenido en la ref. 88 de 0.76 Kcal/mol usando parámetros geométricos estandar. Por estudios de microondas⁸⁶ se llegó a la conclusión que existe, distorsión geométrica por la formación del puente de hidrógeno intramolecular, por lo tanto los resultados obtenidos teóricamente están sujetos a los errores inherentes a la geometría de los conformeros.

VI. ETILENO - CLORHIDRINA

En este caso se estimó la barrera a la rotación interna y la energía por puente de hidrógeno intramolecular por medio del método CNDO⁴. La geometría con la que se inició el cálculo es la que se muestra en la Fig. 20, que corresponde a la conformación gauche de la etileno-clorhidrina en la que se ha formado el puente de hidrógeno de acuerdo con Wilson y Azrak³⁹. En la figura 20, el enlace C₁-Cl₃ forma, con el plano que pasa por los átomos C₁-C₂-O₄ un ángulo de 63° y el enlace O₄-H₉ un ángulo de 59°. La distancia Cl₃ - - - H₉ es de 2.64Å muy adecuado como se sabe para la formación de un puente de hidrógeno. Esto le da estabilidad mayor a la forma gauche presentada en la Fig. 20 ante la completamente trans.

Esta geometría según el cálculo obtenido con el CNDO da un momento dipolar muy coincidente con el experimental $\mu_{\text{calc.}} = 1.73\text{D}$, $\mu_{\text{exp.}} = 1.77\text{D}^{30}$. Este hecho fué determinante para aceptar dicha geometría como la del estado fundamental pues se sabe que el método utilizado reproduce bastante fielmente esta propiedad molecular.

Para la estimación del valor de la energía por puente de hidró-



geno intramolecular, se efectuaron dos tipos de rotación del grupo oxhidrido ($O_4 - H_9$), seleccionando como ejes de rotación los señalados como I que va de C_1 a C_2 y el II que se extiende del O_4 al C_2 como aparece en la Fig. 20. El I se utilizó como eje de un sólo sentido de rotación, el dextrórsus y el otro dextrórsus y sinistrórsus. El incremento $\Delta\varphi$ del ángulo de rotación fué de 30° para ambos grupos en el primer caso y $\Delta\varphi=30^\circ$ para el grupo CH_2-Cl y $\Delta\varphi=60^\circ$ para el grupo oxhidrido en el segundo caso. La conformación inicial en los dos tipos de rotación fué la que se muestra en la Fig. 20.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10 los cuales se trazaron ante el ángulo de rotación Fig. 21 (tipo de rotación I) y Fig. 22 (tipo de rotación II).

La rotación alrededor de los ejes antes mencionados causa

el incremento de la energía del sistema, dicho incremento es provocado por factores de tipo estérico como en el caso del tipo de rotación I, en el que se alcanza un máximo a 60° (Figs. 20a y 21)

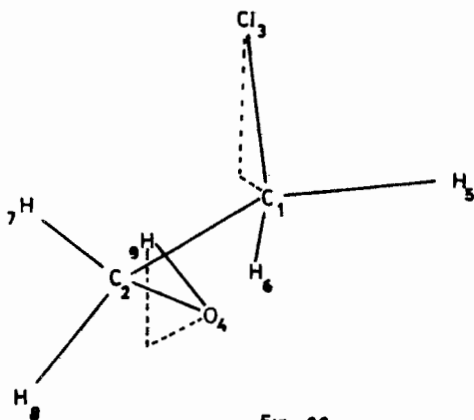


Fig. 20a

De manera similar en el tipo de rotación II, la interacción de uniones polares vecinas provoca el aumento de la energía del sistema (Figs. 20b y 22)

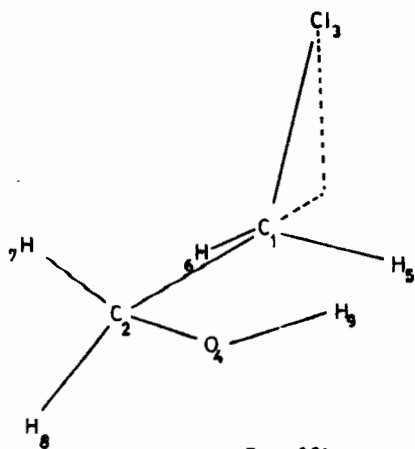


Fig. 20b

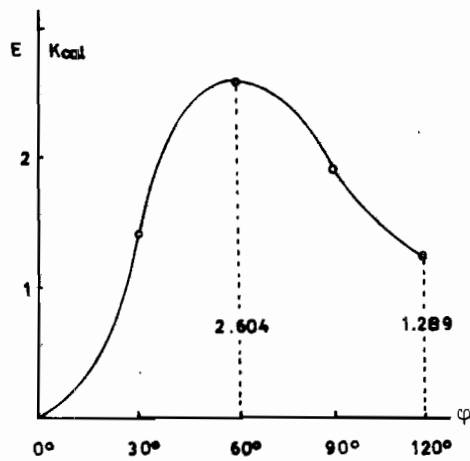


Fig. 21

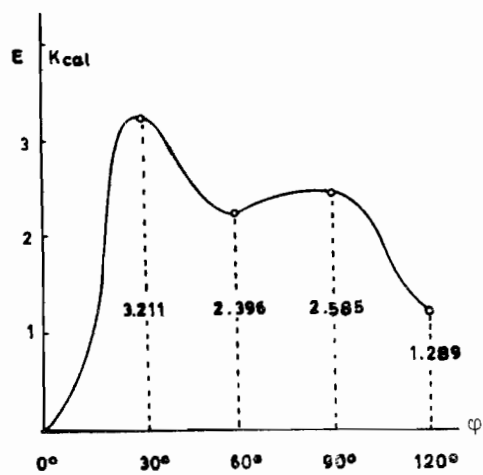


Fig. 22

TABLA 10

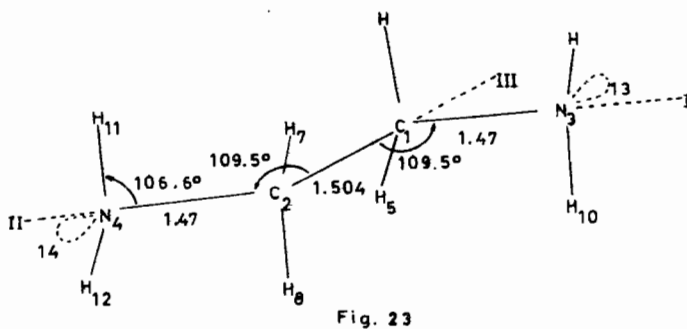
Energía total (E_T) y energía de enlace (E_B) en Kcal/mol.

| | TIPO DE ROTACION I | | TIPO DE ROTACION II | |
|--------|--------------------|------------|---------------------|------------|
| | E_T | E_B | E_T | E_B |
| Gauche | -30 249.839 | -1 038.598 | -30 249.839 | -1 038.598 |
| 30° | -30 248.358 | -1 037.118 | -30 246.628 | -1 035.388 |
| 60° | -30 247.236 | -1 035.994 | -30 247.442 | -1 036.202 |
| 90° | -30 247.809 | -1 036.569 | -30 247.253 | -1 036.013 |
| Trans | -30 248.549 | -1 037.309 | -30 248.549 | -1 037.309 |

Este aumento de energía incluye la energía por rotación y la necesaria para la ruptura del puente de hidrógeno. La diferencia de energía entre la forma G_g' y T_T es de 1.29 Kcal/mol, valor muy concordante con el reportado por Buckley, Giguere y Schneider⁹¹ de 1.20 - 1.65 Kcal/mol.

VII. Etilendiamina.

El estudio teórico de la barrera a la rotación interna y de puente de hidrógeno en etilendiamina se realizó utilizando el método PCILO; la geometría con la que se inició los cálculos fué seleccionada de la literatura^{92, 93, 94} y es la que se muestra en la Fig. 23. Se efectuó los cálculos iniciales con base en la conformación trans (Fig. 23), en la que los pares electrónicos libres de los nitrógenos y los átomos no-hidrógeno están colocados en el mismo plano. Para obtener la forma trans de menor energía es necesario considerar las diferentes orien-



taciones de los pares, de electrones no compartidos, para tal efecto se giró los grupos amino tomando como ejes de rotación los enlaces C-N (I y II en la Fig. 23), incrementando el ángulo de giro en 120°, de aquí se obtuvo 4 conformaciones trans no equivalentes de la etilendiamina, Figs.

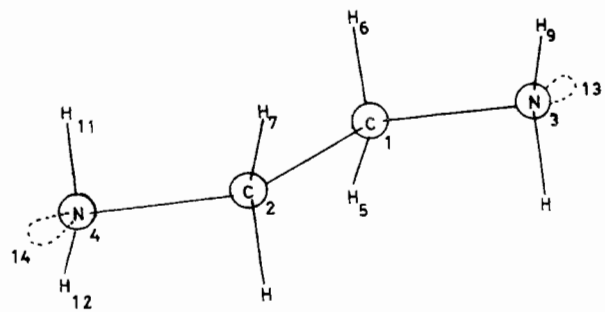


Fig. 24a

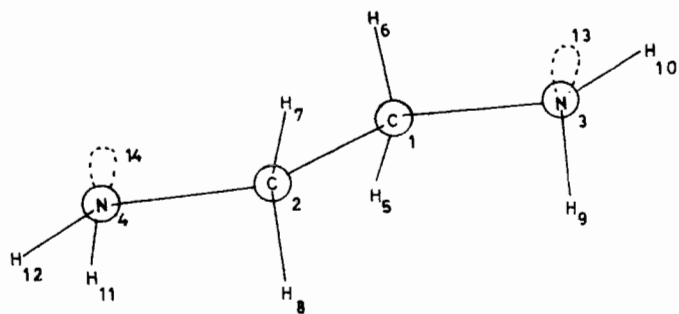


Fig. 24c

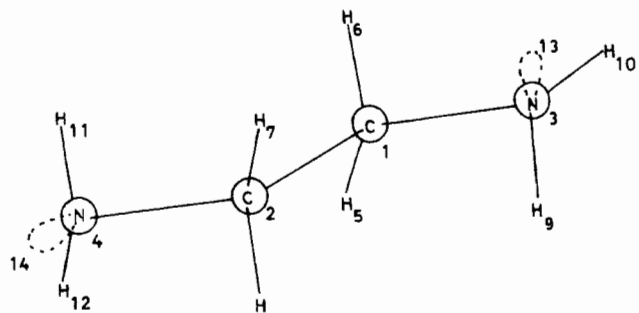


Fig. 24b

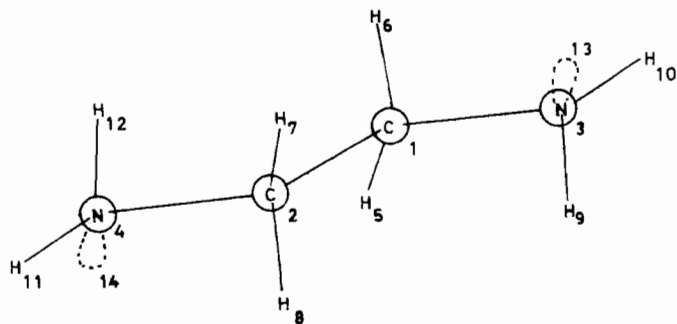


Fig. 24d

24a, 24b, 24c y 24d, siendo ésta última la de menor energía.

Con el propósito de pasar de la forma trans a la cis se hizo rotar la mitad de la molécula tomando como eje la unión carbono-carbono (eje III, Fig. 23), dicho movimiento se efectuó dando incrementos de 15° al ángulo de rotación hasta alcanzar 360° . Para localizar el mínimo de energía se disminuye dicho incremento en la zona cercana a éste.

Para las cuatro configuraciones 24a, 24b, 24c y 24d se obtuvo sus correspondientes formas gauche (Figs. 25a, 25b, 25c y 25d) resultando tener cada una de ellas menor energía que su correspondiente trans de la cual se originan.

De los cálculos efectuados (energía de 27 rotámetros) partiendo de 24a; la configuración de menor energía resultó ser la que se muestra en la Fig. 25c en la cual la unión C - N del grupo amino forma un ángulo de 117° con respecto al plano original, con una diferencia de ener-

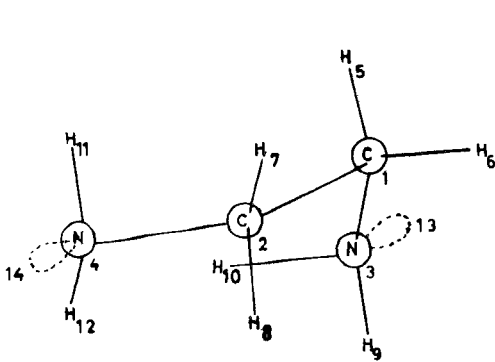


Fig. 25a

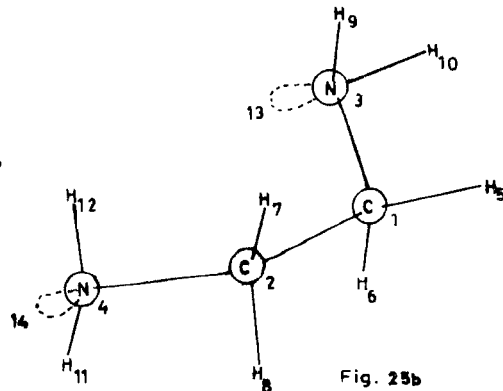
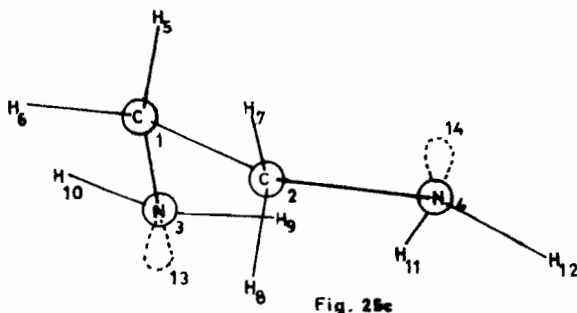


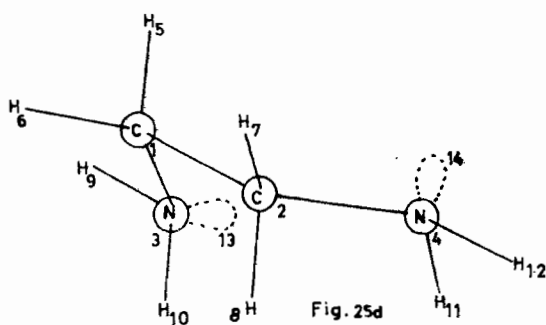
Fig. 25b

gía en relación a la trans de $\Delta E = 0.72$ Kcal.

En la configuración 25b ($\Delta E = 0.95$ Kcal) existe la posibilidad de la formación de un puente de hidrógeno intramolecular entre el par electrónico libre del nitrógeno 3 con uno de los hidrógenos del otro átomo de nitrógeno. Para llegar a esta configuración la unión C - C se giró 230° o sea que el grupo amino forma un ángulo de 130° con respecto al plano inicial.



Como se mencionó antes la configuración 25c es la que tiene menor energía de la serie completa de cálculos (más de 100 cálculos), esto se puede explicar en términos de la distribución espacial de sus átomos (Fig. 25c), ya que se aprecia que en tal conformación existe la posibilidad de formación de dos puentes de hidrógeno intramoleculares. Uno entre el par electrónico no compartido del átomo de nitrógeno 4 y el



átomo de hidrógeno 9; el otro estaría formado por el par electrónico del nitrógeno 3 y el átomo de hidrógeno 11.

A pesar de que los átomos participantes en los enlaces de hidrógeno aquí propuestos no son colineales, hay un descenso marcado de la energía que indujo a pensar en tales uniones.

Aún más, el hecho de que una configuración gauche sea la que presenta un valor de energía menor para toda la serie de cálculos está en discordancia con lo reportado hasta ahora por Mu Shik Jhon⁹³, pero concuerda con lo reportado por N. Hadjiliadis⁹⁵ ambos estudios efectuados por métodos teóricos. El resultado que aquí se presenta también es concordante con el trabajo de Akimichi Yokozeki⁹⁵ quien hizo el estudio por difracción electrónica.

En la Fig. 25d se muestra la configuración gauche correspondiente a la forma trans 24d, siendo la primera de menor energía en $\Delta E = 0.43$ Kcal, esta diferencia en energía se explica por la posibilidad de la existencia de un puente de hidrógeno intramolecular.

En la Tabla I se muestra los valores de la energía en Kcal/mol, para cada una de las configuraciones trans (24a, 24b, 24c y 24d) y la de las formas gauche (25a, 25b, 25c y 25d) y cis que se derivan de ellas. En dicha Tabla se puede observar que la energía por puente de hidrógeno en 25c es aproximadamente el doble de la energía por puente de hidrógeno en 25d, lo que es fácil de comprender ya que puede admitirse la existencia de dos puentes de hidrógeno en la primera, mientras que en la segunda sólo hay uno.

En las Figs. 26, 27, 28 y 29 se trazó la energía total obtenida hasta tercer orden de perturbación ante el ángulo de rotación para cada uno de los rotámeros.

TABLA II

Energía en Kcal/mol de las configuraciones Trans y de sus correspondientes Gauche y Cis⁹⁷.

| Configuración | Angulo Ψ | Energía (Kcal/mol) | $\Delta E = E_{\text{Trans}} - E_{\text{Gauche}}$ |
|---------------|---------------|--------------------|---|
| Trans 24a | 0.0 | -27 499.57 | |
| Trans 24b | 0.0 | -27 501.39 | |
| Trans 24c | 0.0 | -27 503.24 | |
| Trans 24d | 0.0 | -27 503.35 | |
| Gauche 25a | 117.0 | -27 500.24 | 0.67 |
| Gauche 25b | 230.0 | -27 502.35 | 0.95 |
| Gauche 25c | 117.0 | -27 503.96 | 0.72 |
| Gauche 25d | 125.0 | -27 503.78 | 0.43 |
| Cis | 180.0 | -27 495.32 | -4.26 |
| Cis | 180.0 | -27 496.22 | -2.17 |
| Cis | 180.0 | -27 502.26 | -0.88 |
| Cis | 180.0 | -27 503.70 | -2.65 |

En la Fig. 26 se parte de la forma trans (Fig. 24a) cuyo valor de energía es un mínimo debido a que solamente hay interacciones débiles entre los hidrógenos del carbono 1 con los hidrógenos del nitrógeno 4 y entre los hidrógenos del carbono 2 con los hidrógenos del nitrógeno 3 (interacción del tipo 1-3 de ciclohexano). Se puede observar que a partir del punto A el valor de la energía empieza a subir conforme gira el grupo amino hasta llegar a un máximo correspondiente a una forma gauche a 60° punto B, el aumento de la energía es resultado del incremento de la repulsión conforme los átomos de hidrógeno 7 y 6, nitrógeno 4 e hidrógeno 5 así como nitrógeno 3 e hidrógeno 8 se van aproximando. Esta interacción comienza a desaparecer después de 60° y la energía disminuye hasta llegar a un punto mínimo en 117° donde estas son mínimas, punto C. Pasando 117° se manifiesta la repulsión entre los átomos de nitrógeno y los hidrógenos 9 y 10 con 12 y 11 respectivamente, además de la repulsión entre los átomos de hidrógeno de los carbonos vecinos, lo que hace que la energía sea máxima en D que es una forma cis. A partir de este punto la curva es simétrica.

En la Fig. 27 se parte también de la forma trans (fig. 24b) y su valor de la energía es menor en este caso con respecto al de la Fig. 24a debido a que, aquí, una de las repulsiones se transforma en atracción entre el par electrónico número 13 y el hidrógeno número 7; punto A. El punto B se puede interpretar igual al de la Fig. 26. El punto C que corresponde a una rotación de 117° es un mínimo ya que desaparecen de hecho las interacciones del punto B. La situación en 180° punto D es se-

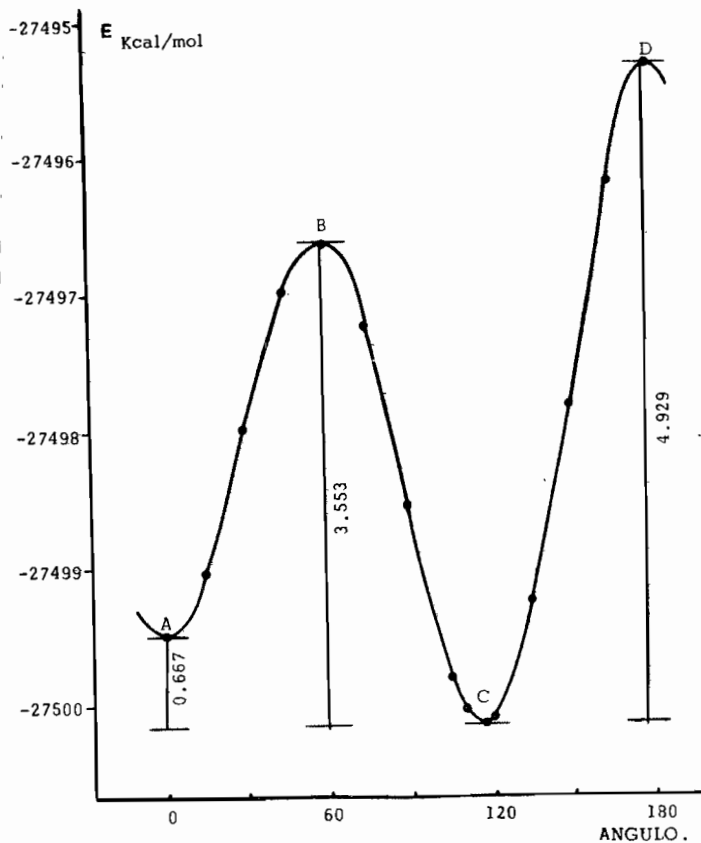


Fig. 26

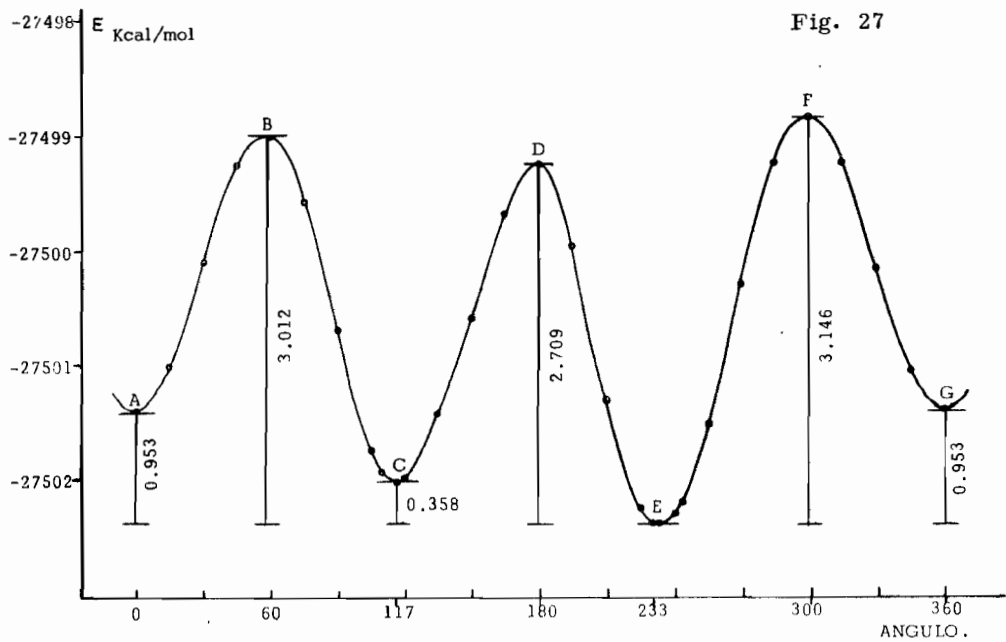


Fig. 27

jante al caso del punto B excepto por una atracción del par electrónico 13 con el hidrógeno 12, después de 180° la repulsión entre los átomos de nitrógeno disminuye y hace evidente la atracción entre el par electrónico número 13 y el hidrógeno 11, dicha atracción es máxima en 233° punto E en el cual se postula la formación del puente de hidrógeno. El valor de la energía en el punto F es idéntica al punto B, se ha vuelto a él después de una rotación de 300° . El G es idéntico al A. La diferencia de energías entre los puntos G y E es equivalente a A y E, son las interacciones 1-3 de ciclohexano ya discutidas para el caso de la Fig. 26, y además como energía de puente de hidrógeno.

En la Fig. 28 el cálculo de los diferentes rotámeros se inicia con la forma trans de la etilendiamina (Fig. 24c), su energía está representada en el punto A que muestra un mínimo, como consecuencia de un mínimo de interacciones acentuado por las posibles atracciones par 14 - hidrógeno 6 y el par 13 - hidrógeno 7 de mayor magnitud que las repulsiones 9 - 8 y 5 - 11 estas cuatro interacciones son del tipo 1-3 de ciclohexano. Después de este punto la rotación hace crecer el valor de la energía hasta alcanzar un máximo en B, crecimiento que se explica por las repulsiones 6-7, 5-4 y 3-8. La distancia de los pares de electrones 13 y 14 de los protones más próximos es muy grande para que existan atracciones, las cuales se entorpecen más porque se trata de hidrógenos sobre carbonos. Enseguida empieza a disminuir la energía debido a que las repulsiones que existían en B desaparecen pero se empieza a manifestar la

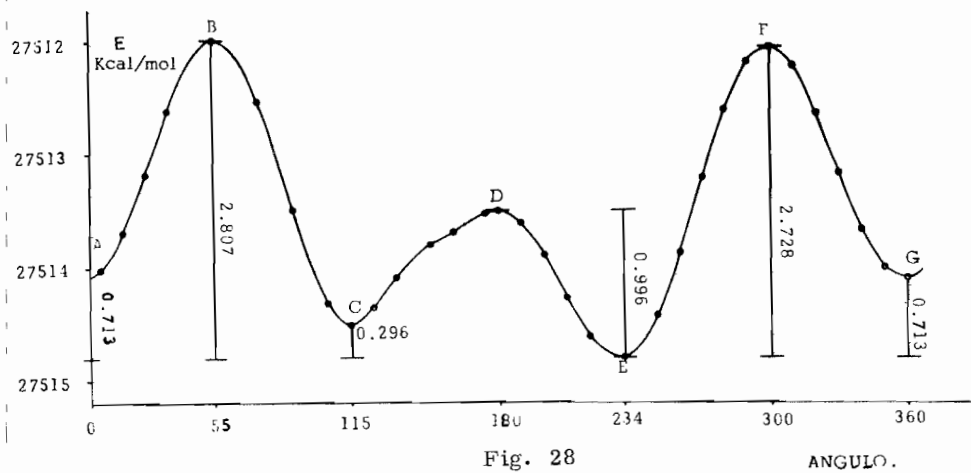


Fig. 28

ANGULO.

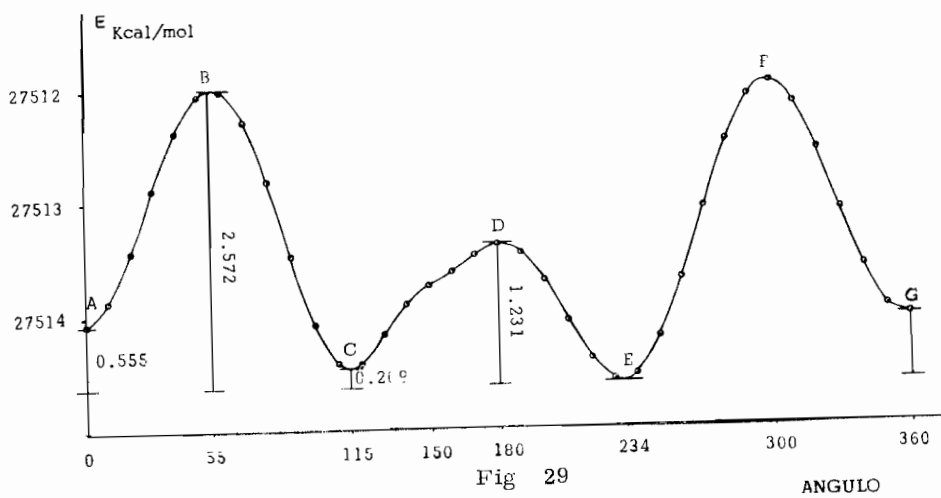


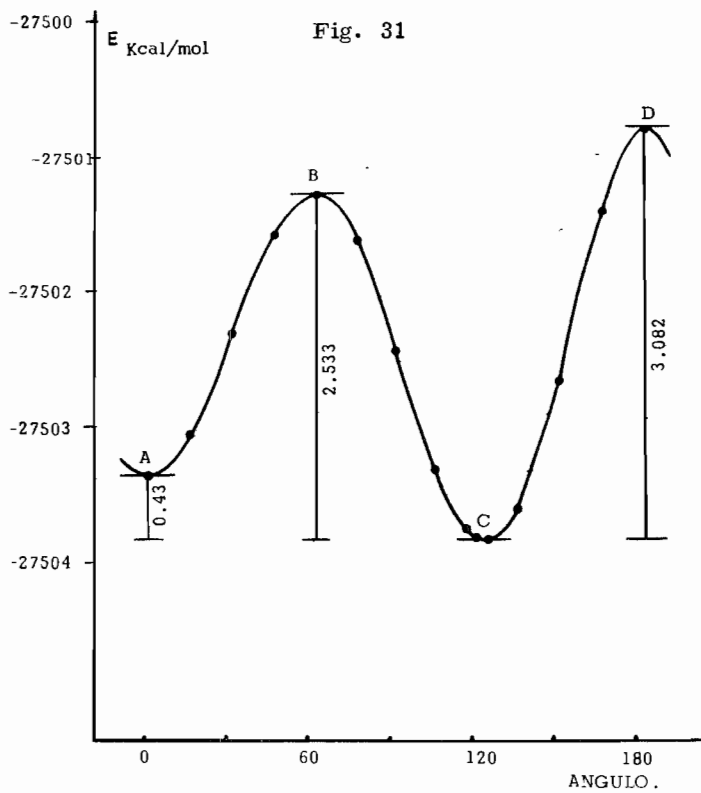
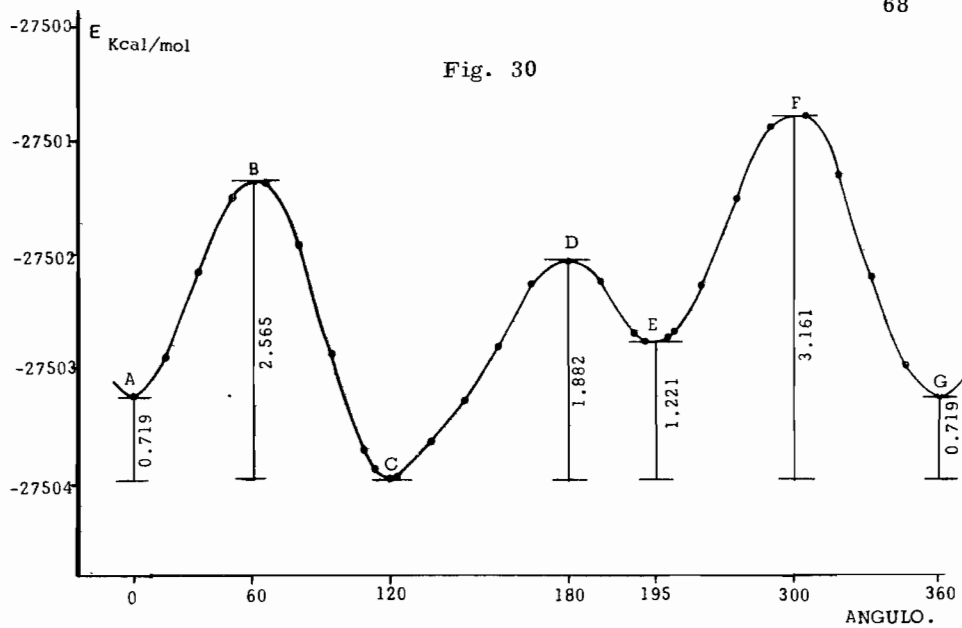
Fig 29

ANGULO

repulsión entre los protones 9 y 11, punto C, después del cual se hace evidente este tipo de interacción. Cuando el ángulo de rotación llega a ser de 150° , la curva presenta un punto de inflexión, ésto se puede explicar como un leve predominio de las atracciones 9-14 y 11-13 (puentes de hidrógeno) sobre las repulsiones 5-7 y 8-6. En el intervalo comprendido entre 170 y 180° las repulsiones crecen de tal forma que son mayores que las atracciones 9-14 y 11-13 lo que se reflejó en la curva como un máximo, punto D, después del cual las repulsiones disminuyen, observándose un descenso notable en la energía que se puede atribuir a la formación de los dos puentes de hidrógenos lo que justifica el punto E de mínima energía, a pesar de la pequeña distancia de separación entre los pares de electrones no compartidos de los nitrógenos. Parece ser que esta distancia no influye grandemente en la energía del sistema, ya que cabe señalar que la interacción de atracción de hidrógeno por electrónico se pone de manifiesto desde que la rotación ha alcanzado 150° .

Después del punto E, la energía aumenta debido a las repulsiones similares a las del punto B pero en este caso son 4-6, 3-7 y 8-5 (punto F). La única diferencia entre el punto B y el punto F es la orientación de los pares electrónicos libres, lo que implica una pequeña diferencia en la energía entre estos dos puntos.

Este cálculo se efectuó utilizando la subrutina POLO del método PCILO, la cual calcula los valores de energía haciendo una optimi-



zación de las polaridades en los enlaces para la primera configuración. El uso de la misma para obtener la polaridad óptima después de cada rotación no hizo cambiar la estructura detallada de la curva de la Fig. 28 como se aprecia en la Fig. 29 y las diferencias de energía son insignificantes.

En la Fig. 30 se ve la curva originada por el cálculo sin optimización. En ella no se nota la inflexión en 150° de rotación, excepto por una deformación de la cual se sospechó, junto con el modelo molecular, la peculiaridad ya discutida.

La forma trans de la Fig. 31 (Fig. 24d), punto A, representa un mínimo en donde tan sólo existen atracciones y repulsiones del tipo 1 - 3 de ciclohexano. Al comenzar a girar la mitad de la molécula los átomos de hidrógeno de los carbonos vecinos se aproximan y cuando se llega a la conformación gauche 60° la distancia entre tales átomos es muy corta lo que se traduce en un incremento de la energía del sistema (punto B). Esta interacción se destruye por rotación de lo cual la energía empieza a decrecer hasta llegar a un mínimo en 125° donde hay una fuerte atracción entre el par número 14 y el hidrógeno 9 (puente de hidrógeno). Esta figura presenta otro máximo en 180° donde hay repulsión entre pares electrónicos libres, hidrógenos de carbonos vecinos e hidrógenos de los nitrógenos. Esta curva es simétrica a partir de 180° .

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. D. Kemp y K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 4, 749 (1936);
J. Am. Chem. Soc., 59, 53 (1937).
- 2.- E.B. Wilson, Jr. *Advances in Chemical Physics Vol. II, I.*
Prigogine, Ed., Interscience, New York, 1959, Pág. 367.
- 3.- QCPE 91, Indiana University.
- 4.- CNDOMEX, Programa proporcionado por los Doctores Sara Meza
y Germund Höjer.
- 5.- PCILO, Programa Proporcionado por el Prof. J. P. Malrieu.
- 6.- J. A. Pople, D. P. Santry y G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43,
S129 (1965), J. A. Pople y G. A. Segal, *Ibid.*, 43, S136
(1965), J. A. Pople y G.A. Segal, *Ibid.* 44, 3289 (1966).
- 7.- G. Höjer y S. Meza, *Acta Chem. Scand.*, 26, 3723 (1972).
- 8.- S. Diner, J. P. Malrieu y P. Claverie, *Theoret. Chim. Acta*
13, (1969).
- 9.- J. P. Malrieu, P. Claverie y S. Diner, *Ibid.*, 13, 18 (1969).
- 10.- S. Diner, J. P. Malrieu, J. P. Jordan y M. Gilbert, *Ibid.*, 15,
100 (1969).
- 11.- F. Jordan, M. Gilbert, J. P. Malrieu y V. Pincelli, *Ibid.*, 15,
211 (1969).
- 12.- A. Streitwieser, Jr. y R. W. Taft, *Progress in Physical Organic
Chemistry*, Interscience Publishers. 6, 1 (1968).
- 13.- E. Gorin, J. Walter y H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1876
(1939).
- 14.- A. Eucken y K. Schaffer, *Naturwiss.*, 8, 122 (1959); A. Lang-
seth, H. J. Bernstein y B. Bak, *J. Chem. Phys.*, 8, 713 (1940).

- 15.- K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2140 (1948)
- 16.- J. Dale, *Tetrahedron*, 22, 3373 (1966).
- 17.- J. D. Kemp y K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 4, 749 (1936);
J. Am. Chem. Soc., 59, 53 (1937).
- 18.- M. Cignitto y T. Allen, *J. Phys. Chem.*, 68, 1292 (1964).
- 19.- J. G. Aston, S. Iserow, G. J. Szasz y R. M. Kennedy, *J. Chem. Phys.*, 12, 336 (1944).
- 20.- F. A. French y R. S. Rasmussen, *J. Chem. Phys.*, 14, 389 (1946).
- 21.- H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 17, 262 (1949).
- 22.- W. H. Kirchoff y D. R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.*, 43, 2203 (1965).
- 23.- E. N. Lassetre y L. B. Dean, *J. Chem. Phys.*, 16, 151, 553 (1948); 17, 317 (1949).
- 24.- G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher y W. W. Ransom, *J. Chem. Phys.* 6, 900 (1938).
- 25.- L. Oosterhoff, Tesis, University of Leiden, 1949; *Discussions Faraday Soc.*, 10, 79 (1951).
- 26.- L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci U. S.*, 44, 211 (1958); *The Nature of the Chemical Bond*, 3a. Ed., Cornell University Press Ithaca, New York, 1960, p. 130.
- 27.- R. M. Pitzer y W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 39, 1995 (1963).
- 28.- W. H. Fink y L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, 46, 2261 (1967); 46, 2285 (1967); 47, 895 (1967).
- 29.- L. Pedersen y K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 46, 3941 (1967).
- 30.- L. S. Bartell y J. P. Gullory, *J. Chem. Phys.*, 43, 647 (1965).
- 31.- W. G. Fately y F. A. Miller, *Spectrochim. Acta*, 19, 611 (1963).
- 32.- J. B. Pedley, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1492 (1961); 58, 23 (1962).
- 33.- H. E. Simmons y J. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3222 (1964).

- 34.- R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 56, 295 (1952).
- 35.- H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3191 (1932).
- 36.- F. J. Adrian, *J. Chem. Phys.*, 28, 608 (1958).
- 37.- C. A. Coulson y D. Stocker, *Mol. Phys.*, 2, 397 (1959).
- 38.- E. A. Mason y M.M. Kreevoy, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5808 (1955).
- 39.- V. Magnasco, *Nuovo Cimento*, 24, 425 (1962).
- 40.- W. F. Libby, *J. Chem. Phys.*, 35, 1527 (1961).
- 41.- G. Dellepiane y G. Zerbi, *J. Mol. Spectry*, 24, 62 (1967).
- 42.- Y. Amako y P. A. Giguere, *Can. J. Chem.*, 40, 765 (1965).
- 43.- G. B. Penney y G. B. B. M. Sutherland, *Trans. Faraday Soc.*, 30, 898 (1954); *J. Chem. Phys.*, 2, 492 (1934).
- 44.- R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39, 1397 (1963).
- 45.- H. Cambron-Bruderlein y C. Sandorfy, *Theoret. Chim. Acta*, 4, 224 (1966).
- 46.- B. L. Trus y L. C. Cusachs, Trabajo presentado en el Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Columbus, Ohio, B-10 (1966).
- 47.- B. P. Van Eijck, *Rec. Trav. Chim.*, 85, 1129 (1966).
- 48.- J. A. Pople y D. P. Santry, *Mol. Phys.*, 7, 269 (1963-1964).
- 49.- R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 41, 2216 (1964).
- 50.- E. Clementi y D. R. Davis, *J. Chem. Phys.*, 45, 2593 (1966).
- 51.- W. E. Palke y R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 46, 3498 (1967).
- 52.- L. Jones, R. Badger y G. Moore, *J. Chem. Phys.*, 19, 1599 (1951).
- 53.- B. Bak, *J. Chem. Phys.*, 24, 918 (1956).
- 54.- J. R. Hoyland, *Chem. Phys. Letters*, 1, 247 (1967).

- 55.- R. E. Wyatt y R. G. Parr, J. Chem. Phys., 41, 3262 (1964);
43, 5217 (1965); 44, 1529 (1966).
- 56.- R. G. Parr, J. Chem. Phys., 40, 3726 (1964).
- 57.- H. J. Kim y R. G. Parr, J. Chem. Phys., 41, 2892 (1964).
- 58.- J. P. Lowe y R. G. Parr, J. Chem. Phys., 43, 2565 (1965);
44, 3001 (1966).
- 59.- J. P. Lowe, J. Chem. Phys., 45, 3059 (1966).
- 60.- W. L. Clinton, J. Chem. Phys., 33, 632 (1960).
- 61.- M. Karplus y R. G. Parr, J. Chem. Phys., 38, 1547 (1963).
- 62.- J. Goodisman, J. Chem. Phys., 44, 2085 (1966).
- 63.- R. P. Feynman, Phys. Rev., 56, 340 (1939).
- 64.- J. Goodisman, J. Chem. Phys., 45, 4689 (1966).
- 65.- K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys., 34, 326 (1962).
- 66.- R. Cetina, M. Rubio y O. A. Novaro, Theoret. Chim. Acta 32,
81 (1973).
- 67.- C. M. Wong, J. Buccini, I. Chang, J. TeRaa y R. Schwenk,
Can. J. Chem. 47, 2421 (1969).
- 68.- C. M. Wong, J. Buccini, R. Schwenk y J. TeRaa, Can. J.
Chem., 49, 639 (1971).
- 69.- Interatomic Distances Supplement, Special Publications No. 18
London: The Chemical Society 1968.
- 70.- M. F. Rogers y J. C. Woodbury, J. Phys. Chem., 66, 540 (1962).
- 71.- O. Buchardt, D. L. Kumbler y C. Lohse, Acta Chem. Scand.
23, 1155 (1969).
- 72.- D. R. Dalton, K. C. Ramey, H. J. Gisler Jr., L. J. Lendvay y
A. Abraham, J. Am. Chem. Soc. 91, 6367 (1967).
- 73.- R. Cetina, M. Rubio y A. Sigrist, Rev. Latinoamericana de Quí-
mica, 6, 25 (1975).
- 74.- W. Cochran, Acta Crystallographica, 6, 260 (1953).

- 75.- T. Yasunaga, M. Tatsumoto, H. Inoue y M. Miura, *J. Phys. Chem.*, 73, 477 (1969).
- 76.- K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, 24, 1083 (1968).
- 77.- Subrutina Escrita por B. Mely.
- 78.- R. Pariser y R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 466 (1953).
R. Pariser y R. G. Parr, *Ibid*, 21, 763 (1953). J. A. Pople
Trans. Faraday Soc., 49, 1375 (1953).
- 79.- A. Streitwieser, Jr., *MO Theory for Organic Chemists*, Wiley,
New York, 1961.
- 80.- L. M. Jackman y S. Sternhell. *Application of Nuclear Magnetic
Resonance in Organic Chemistry*, 2a. Ed. Pergamon Press (1969)
y Referencias Citadas.
- 81.- J. L. Mateos, R. Cetina, S. Meza y E. Olivera, *J. Org. Chem.*,
26, 2494 (1961).
- 82.- P. J. Krueger y H. D. Mettee, *Can. J. Chem.* 42, 326 (1964).
- 82a.- R. Ditchfield, W.J. Hehre y J. A. Pople., *J. Chem. Phys.*,
54, 724 (1971).
- 83.- E. Wyn-Jones y W. Orville-Thomas, *J. Mol. Struct.*, 1, 79
(1967).
- 84.- P. Buckley, P.A. Giguere y D. Yamamoto, *Can. J. Chem.* 46,
2917 (1968).
- 85.- K. S. Buckton y R. G. Azrak, *J. Chem. Phys.* 52, 5652 (1970).
- 86.- M. Igarashi y M. Yamaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 871
(1956).
- 87.- M. Kuhn, W. Luttke y R. Macke, *J. Anal. Chem. USSR* 170,
196 (1959).
- 88.- L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre y J. Pople, *J. Amer.
Chem. Soc.* 95 (3), 693 (1973).
- 89.- R. G. Azrak y E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* 52, 5299 (1970).
- 90.- O. W. León y J. C. Warner, *J. Amer. Chem. Soc.* 61, 1205
(1939).

- 91.- P. Buckley, P. Giguere y M. Schneider, *Can. J. Chem.*, 47, 901 (1969).
- 92.- Solange Jamet-Delcroix, *Acta Cryst.* B29, 977 (1973).
- 93.- Mu Shik Jhon, Ung-LnCho, L. B. Kier y H. Eyring, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 69 (1), 121 (1972).
- 94.- Tamaichi Ashida y Sakutarō Hirokawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 36, 704 (1963).
- 95.- N. Hadkiliadis, A. Diot y T. Theopanides, *Can. J. Chem.* 50, 1005 (1972).
- 96.- Akimichi Yokozeki y Kozo Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43, 2664 (1970).
- 97.- R. Cetina, M. Rubio y M. A. Mora, Resultados no publicados.