

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Química

Escuela de Graduados

Dureza Absoluta y Aromaticidad. La Dureza de Activación
Como Índice de Reactividad en la Nitración Electrófila Aromática.

T E S I S

*como requisito parcial para obtener el
Grado de Maestro en Ciencias*

PRESENTA

Gerardo Martínez Guajardo

Abril de 1995

51947

TM
QD3331
M3
c.1



1080074561

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
COORDINACION CIENCIAS

Dureza Absoluta y Aromaticidad.
La Dureza de Activación Como Índice
de Reactividad en la
Nitración Electrónica Aromática.

Tesis

que presenta

Gerardo Martínez Guajardo

como requisito parcial para obtener el
Grado de Maestro en Ciencias

Abril de 1995

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Química

Escuela de Graduados

TM
90331

M3



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

ENERO DE 1995

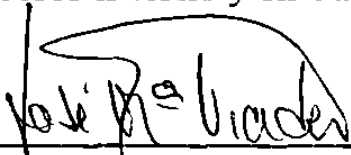
Q. I. ANDRES CERDA ONOFRE.
DIRECTOR DE LA FACULTAD
DE CIENCIAS QUIMICAS.
P R E S E N T E:

La tesis elaborada por el I. Q. Gerardo Martínez guajardo titulada:

"DUREZA ABSOLUTA Y AROMATICIDAD. LA DUREZA DE ACTIVACION
COMO INDICE DE REACTIVIDAD EN LA NITRACION ELECTROFILA
AROMATICA"

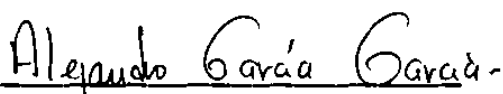
Ha sido aceptada como requisito parcial para obtener el grado de
Maestro en Ciencias Químicas, con la especialidad de Química Orgánica.

Dr. Gabriel Gojon Zorrilla
Asesor interno y sinodal.



Dr. José María Viader Saladó
Revisor y sinodal.

Dr. Alberto Vela Amieva
Asesor externo.



M. Jen C. Alejandro García G.
Revisor y sinodal.



Vo. Bo.

Dra. Maribel Suárez Cárdenas
Coordinadora de la E. G. C.

A Eumir,
lo mas bonito
que la vida me ha dado, y
cuya existencia
desborda mi entusiasmo
por vivir.

AGRADECIMIENTOS

"La motivación generada por el afán de trascender los límites de lo aparentemente estático y permanente, provoca que el trabajo creador, llevado por caminos repletos de sensibilidad, talento y, hasta audacia, produzca dividendos de incalculable valor, lo cual, aunado al factor suerte, constituye en sí una gran conquista, que resalta una de las mas elevadas virtudes del ser humano: el pensamiento."

S. P.

Agradezco al Dr. Alberto Vela A. por haberme dado un espacio en el universo de sus incontables actividades, y por su conducción en mi trabajo de tesis.

Agradezco al Dr. Gabriel Gojon Z. por su paciencia, por su confianza en mí, por sus sabias recomendaciones, por su aportación como maestro, que ha contribuido con mucho para mi formación académica, y por rescatarme de padecer la pérdida de la esperanza.

Agradezco a la Dra. Maribel Suárez C., sin cuya valiosísima ayuda hubiese sido imposible concluir la presentación de este trabajo de tesis, asimismo, deseo que lo que le está por llegar llene aún mas de felicidad la paz de su hogar.

Agradezco al Dr. Juan Manuel Barbarín C., por su indispensable colaboración en la culminación de este trabajo de tesis.

Agradezco al area de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UAM-I, y en particular al grupo de investigadores de la Cuántica, cuya ayuda ha sido de incalculable valor para el desempeño de mi trabajo de tesis.

Agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas de la UAZ, y en particular al M. en C. Manuel Macías P., por concederme la confianza y apoyo para desarrollar este trabajo de tesis a la par con mi trabajo académico.

Agradezco, en dondequiera que se encuentre, al Dr. Lothar Krause S. por la transmisión de sus motivaciones y conocimientos, y por haberme puesto por los senderos de la química teórica.

Agradezco al Dr. José María Viader S. y al M. en C. Alejandro García C. por sus valiosísimos comentarios y sugerencias para el presente trabajo de tesis.

Indice	Pag.
Capítulo I.- Introducción	4
1.- La aromaticidad.	4
a) Criterios geométricos.	7
b) Criterios energéticos.	8
c) Criterios magnéticos.	12
2.- La dureza en química.	16
3.- La nitración aromática.	21
4.- MOPAC.	31
Capítulo II.- Objetivos.	34
Capítulo III.- Material y métodos.	36
Capítulo IV.- Resultados y discusión.	37
1.- En este trabajo.....	37
2.- Dureza absoluta y aromaticidad.	41
3.- Dureza de activación y nitración aromática.	52
Capítulo V.- Conclusiones.	66
Capítulo VI.- Referencias.	68

Resumen corto.

En este trabajo se estudia el uso del parámetro llamado dureza absoluta como índice cuantificador del grado de aromaticidad de los compuestos aromáticos bencenoides, utilizando a la energía de resonancia como índice auxiliar, en virtud de que es el parámetro de reactividad del cual se tiene más información. Asimismo se lleva a cabo la determinación de las posiciones más susceptibles a la nitración electrófila aromática, también en compuestos aromáticos bencenoides, utilizando el concepto de dureza de activación. Tanto en el análisis de la aromaticidad como en el de la reactividad de los compuestos bencenoides, se utiliza el paquete de cálculos semiempíricos MOPAC con las parametrizaciones AM1, MINDO/3 y MNDO.

Los resultados obtenidos mediante el uso de la dureza absoluta indican que este parámetro sí puede, de una manera confiable, ayudar a la cuantificación de la aromaticidad de los compuestos bencenoides y que además, para las durezas de activación, que son cantidades que dependen de las durezas absolutas de las moléculas bencenoides estables, al ser utilizadas para predecir las posiciones más reactivas frente a la nitración electrófila, se tiene también un grado aceptable de confiabilidad, dada la concordancia con los datos experimentales reportados.

Capítulo I.

Introducción

1.- La aromaticidad

La aromaticidad es uno de los ejemplos más finos del desarrollo científico que la Química Orgánica ofrece¹, y que ha evolucionado tan dramáticamente a lo largo de los últimos dos siglos, que se ha convertido en una piedra angular para las teorías de estructura química y reactividad.² Aunque el significado de este concepto es frecuentemente cuestionado, de cualquier forma, tiene su lugar dentro de la Química, y una definición apropiada de aromaticidad ayudaría a clasificar y entender diversos fenómenos.³

Kekulé introdujo las palabras aromático y aromaticidad para describir características estructurales de compuestos relacionados con el benceno;⁴ dado que este último es el prototipo de un compuesto aromático, se ha dado por buscar similitudes entre éste y otros compuestos para establecer si una sustancia es aromática o no.⁵

En la Química Orgánica, el término es utilizado para la descripción de aquellos compuestos que exhiben ciertas propiedades físicas y químicas, no todas muy claramente definidas; así, se dice que el benceno es aromático porque combina un alto grado de aparente insaturación con un alto grado de estabilidad termoquímica y una relativamente pequeña tendencia a participar en reacciones de adición.⁶

El fenómeno de la aromaticidad ha sido siempre uno de los problemas más fascinantes de la Química.^{7, 8} Manejada básicamente dentro de la Química Orgánica, ha tenido repercusiones dentro del ámbito de la Química en general, habiéndose manifestado hasta la fecha, como algo que no se ha podido definir en términos precisos puesto que el comportamiento de los compuestos que presentan

este fenómeno, no es del todo uniforme, y el único modelo idóneo para representar a la familia especial de aromáticos es el benceno.⁹

Se puede argumentar que la distinción entre compuestos aromáticos y compuestos que no lo son, es una práctica conveniente, y que el concepto de aromaticidad es tan vago que no sirve para propósitos útiles. Reconociendo los problemas involucrados se tendrá la idea de que algunos compuestos tienen estabilidad inesperada que se origina de una propiedad común que ha sido valorada históricamente por el avance de la Química, y fue una de las primeras áreas de la Química Orgánica en la cual una interacción fructífera entre los químicos teóricos y experimentales ocurrió. Aunque algunas de las ideas originales han sido modificadas, muchas permanecen generalmente aceptadas, y el efecto de la observación experimental y la deducción teórica continúan siendo fructíferas en esta área, llevando a la síntesis de nuevos compuestos no naturales y a la generación de nuevos conceptos teóricos.⁹

La aromaticidad es, indiscutiblemente, el concepto general más importante para el entendimiento de la Química Orgánica.^{7, 10} Su influencia es permanente en la determinación de estabilidad y reactividad, la naturaleza de los productos esperados en una reacción, la simetría y geometría de las moléculas y numerosas propiedades fisicoquímicas. Es inconcebible intentar enseñar o practicar la Química Orgánica sin referirnos al concepto de aromaticidad, y la sugerencia de que este concepto sea abandonado está absolutamente fuera de la realidad.¹⁰ Así pues, lejos de ser peligrosa, antipedagógica y no científica, la noción de aromaticidad continuará para servir a un propósito útil, puesto que refleja un fenómeno real.⁴ Siendo la aromaticidad un concepto muy controvertido, un gran número de artículos, textos y simposias dedicados a la clarificación de su definición pueden ser citados.¹¹

La idea general de aromaticidad parte de la consideración de sistemas cíclicos en los cuales existe una deslocalización completa de electrones π ; ^{12, 13} dicha deslocalización se presenta muy comunmente en compuestos conjugados. ¹⁴

Uno de los primeros criterios que involucran a la aromaticidad de los compuestos es el que se relaciona con la regla de Hückel, regla que muestra la aromaticidad de los compuestos vía deslocalización cíclica de electrones π ; ⁵ esta regla constituye la primera incursión de la teoría en el criterio energético de la aromaticidad. ⁸ La regla de Hückel establece que todo sistema monocíclico y planar que posea un total de $(4n+2)$ electrones π en deslocalización, será un sistema aromático y, por lo tanto, tendrá estabilidad electrónica relativa con respecto a un compuesto hipotético con sus dobles enlaces localizados. Si el sistema tiene un total de $4n$ electrones π en deslocalización, será antiaromático e inestable electrónicamente. ^{2, 5, 9, 15, 16}

El fundamento básico de la regla de Hückel involucra expresamente la deslocalización de electrones π en moléculas monocíclicas no heterocíclicas, ¹⁷ por lo que se deduce que no se admite aromaticidad en compuestos clásicamente aromáticos tales como naftaleno, fenantreno, furano, tiofeno, etc., pues los rasgos estructurales de estos compuestos caen fuera de los lineamientos teóricos establecidos por esta regla; ⁹ aún incluso para monociclos no heterocíclicos, existen dificultades de tipo geométrico para la estabilidad de algunos anulenos mayores. ¹⁸

El benceno es el prototipo de Hückel para sistemas de $(4n+2)$ electrones π en deslocalización de moléculas aromáticas, y el ciclobutadieno es el ejemplo típico de moléculas antiaromáticas por tener $4n$ electrones π en deslocalización. ⁹ Analizando estas dos moléculas encontramos una completa concordancia con las predicciones de la regla de Hückel, puesto que se conoce ampliamente la gran estabilidad del benceno, así como la extremada dificultad para la preparación del ciclobutadieno, pues es un dirradical triplete.

Así pues, el análisis de los electrones π propuesto por Hückel permite predicciones de comportamiento físico y químico de sistemas conjugados. Este criterio de Hückel es tan ampliamente aceptado que ha alcanzado el nivel de dogma dentro de la Química Orgánica moderna.²

Correspondiendo a la importancia del concepto de aromaticidad, se han propuesto diversos índices para tratar de cuantificar esta propiedad,¹⁹ y la búsqueda de escalas numéricas adecuadas es un propósito que comparten tanto químicos teóricos como experimentales.⁵ A lo largo de la historia, muchos métodos teóricos y experimentales fueron creados para dar un cariz cuantitativo al concepto de aromaticidad, y un gran número de ellos han perdido interés con el tiempo. Sin embargo, nuevos criterios se han sugerido, y el fin de esta diversificación no está a la vista.⁵ Es claro que la aromaticidad no es simplemente una decisión de sí o no; mientras que algunos compuestos son de manera indiscutiblemente aromáticos o no, persisten siempre casos dudosos.

Por otro lado, ha sido imposible separar cualquier parámetro bien definido, medible o calculable, que caracterice cuantitativamente el grado de aromaticidad de una molécula, ion o radical.¹⁰ Asimismo, son también muy claros los compromisos contraídos al utilizar cualquiera de los criterios de aromaticidad. El concepto puede ser vago, pero ello no es necesariamente una desventaja. Ciertos tipos de sistemas aromáticos pueden ahora ser definidos por criterios que son generalmente aceptados. Aplicar las mismas definiciones a sistemas más complejos es más difícil.⁹ Se considera relevante la clasificación de los criterios de aromaticidad en tres clases: geométricos, energéticos y magnéticos.^{5, 10, 19}

a) Criterios geométricos

Podríamos también llamarlos criterios estructurales, dado que involucran rasgos de la geometría del estado basal. Incluimos aquí longitudes de enlace,

órdenes de enlace y planaridad del anillo.^{5,11,19} La conjugación cíclica lleva a una eliminación de las diferencias en longitudes de enlace entre dobles enlaces y enlaces sencillos. Una molécula carbocíclica es considerada como aromática cuando las longitudes de los enlaces carbono-carbono están en el intervalo de 1.36-1.43 Å, es decir, están cerca del valor de 1.397Å encontrado para el benceno. La desviación de las longitudes de los enlaces en el anillo de los valores medios puede, en principio, ser usada para calcular la aromaticidad, aunque en algunos casos, como por ejemplo en heterociclos y policiclos, afloran algunas dificultades;^{9,10} tales dificultades podrían ser resueltas tomando en cuenta los órdenes de enlace.¹⁰ Aunque éstos pueden relacionarse aproximadamente con las longitudes de enlace,⁵ el uso de este último índice es menos difundido.

Existen algunos rasgos geométricos o estructurales que conducen a clasificar a los compuestos en aromáticos o no aromáticos, tales como la geometría planar,² el criterio conformacional,² ausencia de la fijación de enlace de primero y segundo orden,⁹ etc.; sin embargo, sólo podemos derivar información cualitativa que no lleva a una cuantificación real del fenómeno de aromaticidad.

b) Criterios energéticos

Las descripciones cuantitativas de aromaticidad usualmente parten de consideraciones de estabilidad termodinámica de compuestos aromáticos. La energía de resonancia ha sido ampliamente utilizada como una medida cuantitativa de aromaticidad,^{7, 9, 10, 20} y se define como la diferencia entre la energía total electrónica π de una molécula conjugada y la energía total electrónica π de la estructura hipotética correspondiente; clásicamente, la estructura de referencia es la misma que la estructura original, excepto que los dobles enlaces en la estructura de referencia están localizados.^{7, 10, 21} Dado que esta estructura de referencia es hipotética y no existe, su elección es en cierta forma arbitraria.^{10, 22}

Es posible determinar la energía de resonancia a partir de los calores de hidrogenación.^{6, 21} Los datos termodinámicos más exactos disponibles para la determinación de energías de resonancia son los calores de hidrogenación de ciertos compuestos insaturados,⁶ aunque estos calores de hidrogenación proveen los datos disponibles más exactos para la determinación de energías de resonancia.

Se debería, por lo tanto, buscar otro tipo de datos termodinámicos. Atendiendo a esto, los calores de combustión son particularmente útiles, dado que existen mediciones para un gran número de compuestos. Sin embargo, tienen como desventaja el estar sujetos a errores experimentales relativamente altos.⁶ Asumiendo el notable avance de la Química de nuestros días, añadimos también la desventaja de no disponer de información suficientemente amplia para cubrir la determinación de la energía de resonancia de todos los compuestos aromáticos conocidos.

Además de los calores de hidrogenación y de combustión, para la determinación de energías de resonancia se han tomado en cuenta a los calores de atomización, los cuales se definen como las cantidades de calor requeridas para fragmentar a un compuesto en los átomos que lo integran. La energía de resonancia de un compuesto puede ser considerada como la diferencia existente entre el calor de atomización de dicho compuesto y el calor de atomización de la estructura de referencia, que corresponderá al polieno acíclico con el mismo número de dobles enlaces que el compuesto cíclico considerado. Aunque podría cuestionarse la utilización de estructuras de referencia acíclicas debido a que ni siquiera son isómeros de los ciclos correspondientes, pues siempre habrá más átomos de hidrógeno en el polieno acíclico, esto trae consigo la ventaja de que son moléculas reales y, por lo tanto, se le podrán hacer determinaciones experimentales que son directamente observables, lo cual no ocurre con el polieno cíclico con sus dobles enlaces localizados.^{22b}

La implementación de sistemas de referencia acíclicos fue hecha por Dewar y Gleicher,^{22c} cambiando los patrones y modelos ya establecidos. La comparación de esta molécula acíclica con el polieno cíclico ha traído consigo una mejora en los resultados obtenidos utilizando cálculos con la teoría de Orbitales Moleculares de Huckel (HMO), llevados a cabo por Hess y Schaad.²⁵

A lo largo del desenvolvimiento del concepto de energía de resonancia se han propuesto un gran número de variantes, de entre las cuales destacan la energía de resonancia empírica (ERE),¹⁰ la energía de resonancia de Dewar (DRE),⁴⁷ la energía de resonancia de Hess y Schaad (HSRE)^{25, 46} y la energía de resonancia topológica (TRE).¹⁰

La ERE se define como la diferencia de energías entre la calculada de las energías de enlace empíricas y el calor de formación observado. La DRE puede ser aproximada por la diferencia entre los calores de formación (ΔH_F) de un compuesto y de su estructura de referencia, o por la diferencia en los correspondientes calores de atomización (ΔH_A). La HSRE es la diferencia entre el ΔH_A y las energías de enlace empíricas calculadas. Finalmente, la definición de la TRE se basó en la teoría de Hückel y en la teoría de gráficas introducida en la década de los 70. En la actualidad estas cuatro energías de resonancia se utilizan haciendo referencia al número total de electrones π que se deslocalizan en el sistema, calculando la llamada energía de resonancia por electrón π (REPE). De esta forma, los parámetros de la energía de resonancia adquieren una precisión de estimación mayor al describir cuantitativamente la estabilidad de una molécula con criterios más firmes, pues se hace referencia al número total de electrones π que se encuentran involucrados en la deslocalización del sistema conjugado considerado como aromático. Las energías de resonancia por electrón π mayormente utilizadas son la de Hess y Schaad (REPE-HS), la de Dewar (REPE-D) y la topológica (REPE-T), y la estimación de la precisión con la cual

cuantifican el grado de aromaticidad de un compuesto está a la consideración del criterio científico de cada quien.

Se dispone en la literatura de una gran cantidad de información acerca de los diferentes métodos para la determinación de las energías de resonancia anteriormente citadas. La concordancia de la energía de resonancia calculada por los diferentes métodos y modelos es buena, y las energías calculadas proporcionan un índice confiable de la estabilidad y reactividad, y por lo tanto, de la aromaticidad de los compuestos para los cuales se han hecho los cálculos. La obtención de una cierta energía de resonancia en el cálculo, presumiblemente arriba de un límite preestablecido, podría ser usada para definir si un compuesto es aromático o no,⁹ y cuantitativamente establecer valores numéricos comparativos en una escala de aromaticidades.

Finalmente se asume que existe una correspondencia uno a uno entre los criterios termodinámico y cinético del carácter aromático, esto es, las energías de resonancia proveen una medida de la estabilidad química y de la reactividad; aunque la relación no ha sido demostrada en forma rigurosa, la evidencia experimental soporta una conexión cuantitativa.²³ Los resultados han demostrado que la energía originada por la deslocalización de electrones π es inesperadamente grande,²¹ y esto ha sido manejado durante muchos años por la teoría de Hückel de orbitales moleculares como base para la explicación de la extraordinaria estabilidad en sistemas aromáticos. Así, los sistemas bencenoides deberían de tener energías de resonancia muy significativas, de acuerdo con su alto grado de estabilidad,^{20, 24, 25} y comportamiento químico poco común.²⁵

Aunque la aromaticidad aún no está bien definida, y el concepto ha sido usado por más de un siglo, las propiedades típicas de los compuestos aromáticos son bien conocidas. Como ya se comentó, en la teoría de Hückel de orbitales moleculares la aromaticidad está relacionada con la estabilidad química por medio de la energía de resonancia,²⁶ y los métodos teóricos y experimentales para su

estimación, conjuntamente con la aromaticidad, han sido ya muy trabajados.¹³ Cualquier propiedad que pueda ser medida con mayor precisión y que muestre una conexión con la energía de resonancia mejorará nuestro conocimiento sobre aromaticidad.²⁶

c) Criterios magnéticos

Las propiedades magnéticas de las moléculas pueden ser determinadas con cierta facilidad. Se ha establecido que existen al menos dos tipos de aromaticidad; la clásica, que involucra parámetros geométricos y energéticos, y la magnética, que incluye parámetros magnéticos. De aquí que se crea que existen al menos dos escalas cuantitativas de aromaticidad. Las características que dependen de la aromaticidad pueden ser determinadas por cualquiera de ambas escalas.¹⁰

En sistemas aromáticos la susceptibilidad diamagnética es la más fácilmente investigada y puede ser observada de tres formas:

- i) Midiendo la anisotropía de un monocristal,
- ii) por la determinación de la exaltación de la susceptibilidad diamagnética y
- iii) por su efecto sobre el espectro de resonancia magnética nuclear de protones.

Cada medición presenta tanto ventajas como desventajas sobre las demás. La medición de la anisotropía diamagnética demanda la preparación de un cristal único y la correlación de los ejes magnéticos del cristal con los ejes de las moléculas constituyentes. Sin embargo, la medición de la anisotropía debida a la circulación de los electrones π a través del ciclo se constituye como la observación más fundamental de las consecuencias de la aromaticidad de los tres tipos de mediciones. La exaltación diamagnética es más fácilmente obtenida y no requiere de la formación de un cristal, ni de un conocimiento sobre la orientación de las moléculas; requiere, sin embargo, de muestras muy grandes y, lo que es

más importante, depende del conocimiento de la anisotropía diamagnética calculada de una molécula hipotética. El espectro de resonancia magnética nuclear de protones es mucho más fácil de observar, requiere una menor cantidad de muestra, y la orientación de las moléculas no es importante.^{9, 10} Este último es el parámetro que más comúnmente se ha obtenido, y los argumentos basados en desplazamientos químicos de protones son muy susceptibles de probar y pueden llevar al establecimiento cuantitativo de la aromaticidad para todos los tipos de sistemas cíclicos.^{8, 12, 15, 27}

A través de los últimos años los compuestos han sido considerados como aromáticos cuando en sus moléculas se induce una corriente anular de electrones π en deslocalización, provocando una desprotección diamagnética.^{8, 10, 12, 15, 27} La magnitud de la corriente anular estará en función de la deslocalización de electrones π en torno al anillo y, por lo tanto, es una medida de aromaticidad.¹² Así pues, sería poco aconsejable descartar el modelo de corriente anular, que ha trabajado muy bien en numerosísimos casos, a menos que un nuevo modelo pueda llevar a predicciones más exactas. Las corrientes anulares continúan dando la única explicación satisfactoria para desplazamientos grandes de protones dentro o fuera de un anillo aromático.²⁷

Por lo anterior, la aromaticidad de una molécula puede ser considerada como el complejo de propiedades asociadas con la conjugación cíclica existente en ella. Entre las muchas facetas de la aromaticidad, alta estabilidad, baja reactividad e inducción de corriente anular son las características más importantes de los compuestos aromáticos.^{28a} Se puede considerar que ha sido posible cuantificar la aromaticidad enfatizando uno u otro de estos tres aspectos fundamentales.^{7, 28a} Sin embargo, los intentos de relacionar los fenómenos magnéticos con el grado de aromaticidad están cargados de dificultad.⁹ En respuesta a esta discusión se opta por dar dos interpretaciones:

i) Definimos a una molécula como aromática si tiene una corriente anular diamagnética.

ii) El punto relevante es si todas las moléculas descritas como aromáticas con base en la definición anterior podrían también ser declaradas como aromáticas cuando son juzgadas por algunos otros criterios físicos o químicos, tales como la predisposición a la nitración y sulfonación, una alta energía de resonancia/estabilización, una igualdad aproximada de longitudes de enlace, absorción UV-visible característica, etc.^{28b}

Por un lado se debe tomar en cuenta que las corrientes anulares no son físicamente observables,¹⁰ y la primera barrera a superar en una discusión de si la corriente anular está relacionada con la aromaticidad, es meramente semántica.

Cualquiera que intente una definición de aromaticidad que justifique el uso de parámetros para su cuantificación, deberá tomar en cuenta que las dificultades por las cuales el concepto ha permanecido en tan insatisfactorio estado son:

i) Las mediciones experimentales de cualquier parámetro no están frecuentemente disponibles para un número grande de compuestos.

ii) Los errores en las mediciones experimentales se originan de la necesidad de utilizar datos obtenidos por diferentes investigadores en distintos lugares, o del hecho de que ellos representan pequeñas diferencias entre grandes valores medidos.

iii) Para algunos casos los parámetros teóricos de orbitales moleculares han quedado en el pasado, y en algunos son aún polémicos.

iv) Una incertidumbre particular, que afecta del mismo modo tanto a los métodos teóricos como experimentales, es la necesidad de comparar los compuestos aromáticos reales con modelos hipotéticos no aromáticos, y la definición precisa de esos modelos no es sencilla.¹⁰

Tal vez la principal fuente de todas las dificultades en la definición de aromaticidad es el hecho de que los químicos experimentales han utilizado

diferentes propiedades tales como rasgos geométricos, calores de formación, corrientes anulares, reactividad química, para ser tomadas como medidas del carácter aromático en las moléculas. La gran variedad de interpretaciones teóricas del mismo problema ha contribuido al empañamiento de nuestra visión sobre el tema.¹¹ Aun así, y tratando de ser congruentes con la idea original de que los diversos criterios sobre aromaticidad se complementan y no se contraponen, se comparte la idea de Dewar al definir a las moléculas aromáticas como sistemas cíclicos que poseen una gran energía de resonancia, en los cuales todos los átomos del anillo toman parte en un solo sistema conjugado. Esta definición, muy satisfactoria en principio, es difícil de aplicar en la práctica. Aunque se sabe que el benceno presenta una alta energía de resonancia y el ciclooctatetraeno no, cuando se visualizan sistemas más complejos la interpretación del término "alta" frecuentemente depende de la idea preconcebida del investigador. El establecimiento de las energías de resonancia calculadas, el concepto de energía de resonancia por electrón π , y la posibilidad de relacionar las propiedades magnéticas con la energía de resonancia, sugiere una definición que incorpore este fenómeno. Los compuestos aromáticos podrían luego ser definidos como sistemas cíclicos con una energía de resonancia positiva calculada y en los cuales todos los átomos del anillo están involucrados en un solo sistema conjugado. Aunque esta descripción se abre a la crítica, permite una definición formal de un sistema aromático y provee parámetros que el experimentador puede determinar.⁹

Recientemente se ha dado por considerar a la aromaticidad como un fenómeno complejo que podría ser expresado con base en la combinación de varios índices,^{10,18, 28a} ya que hasta la fecha ha sido imposible encontrar un parámetro único medible o calculable que produzca una estimación cuantitativa del grado de aromaticidad.^{5,10,19} Así, la aromaticidad sería un fenómeno al menos bidimensional, donde los criterios dominantes serían los energéticos y los magnéticos.⁵ Del mismo modo, la falta de alternación de longitudes de enlace no

es una condición única y suficiente para la aromaticidad en un sistema conjugado cíclico, por lo que este índice geométrico, a pesar de su considerable atractivo, necesita, para ser tomado en cuenta, estar de acuerdo con otro criterio de aromaticidad.¹⁰

La controversia desatada por la propuesta hecha en el sentido de que la aromaticidad es un fenómeno multidimensional está siendo objeto del estudio de muchos químicos teóricos y experimentales.^{5, 10} La consideración de esta propuesta nos llevará hacia una definición más clara del fenómeno de la aromaticidad, definición que arrojará un mejor entendimiento de las características que se derivan de ella.

2.- La dureza en química

En los últimos 25 años, la teoría de funcionales de la densidad (TFD) ha demostrado ser un recurso muy útil para estudiar la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos. Sus principios fundamentales están muy bien establecidos y sus problemas básicos, aunque aún no están del todo resueltos, son muy claros.²⁹ Después del trabajo teórico de algunos investigadores, se ha mostrado que a través de la TFD es posible justificar un buen número de conceptos químicos y principios que inicialmente fueron establecidos de manera empírica. Por ejemplo, ha sido posible dar una definición rigurosa de conceptos tales como la electronegatividad, dureza y aromaticidad, y retomar algunos principios tales como dureza y blandura de ácidos y bases.^{29, 30} La TFD se enfoca sobre la densidad electrónica en lugar de la función de onda convencional.³¹ Los detalles de la TFD no serán abordados por ahora, solo serán visualizadas a lo largo del presente trabajo algunas conclusiones fáciles de aplicar.

Dentro del esquema teórico de la TFD, para todo sistema químico existe una cantidad μ llamada potencial químico.³² Un sistema químico puede ser un átomo, molécula, ion o radical. El potencial químico está definido por^{32, 33a}

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad (1)$$

donde E es la energía electrónica, N es el número de electrones y v es el potencial externo debido a los núcleos.

La electronegatividad χ de un sistema está dada por^{33b}

$$\chi = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad (2)$$

de donde llegamos a establecer que, de acuerdo con la ecuación (1),

$$\chi = -\mu \quad (3)$$

Para una molécula, χ mide la habilidad para atraer electrones hacia sí misma.^{34a} Si dos moléculas se acercan, los electrones fluirán desde la de χ más baja hacia la de χ más alta; en el equilibrio un solo valor se dará en ambas.³¹ Este significado de electronegatividad establece la diferencia con respecto al concepto original de la electronegatividad de Pauling, que es una propiedad de un átomo en la molécula. Ahora χ es una propiedad de la molécula, ión o radical tomados como un todo. Dentro del mismo esquema de la TFD, cualquier sistema químico está caracterizado por su dureza absoluta η . La definición exacta de esta cantidad está dada por³⁰

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v \quad (4)$$

Tomando en cuenta que μ está dada por la ecuación (1) tenemos que

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \quad (5)$$

donde la diferenciación es llevada a cabo para posiciones nucleares constantes.³²

Las fórmulas operacionales de las ecuaciones (1) y (5) están dadas, dentro de la aproximación de diferencias finitas por^{33a}

$$\mu \approx -\frac{I + A}{2} \quad (6)$$

$$\eta \approx \frac{I - A}{2} \quad (7)$$

donde I es el potencial de ionización y A la afinidad electrónica. De la ecuación (6) reconocemos la equivalencia que corresponde a la definición de electronegatividad de Mulliken,^{32, 34b, 35a} que está dada por

$$\mu = \frac{I + A}{2} \quad (8)$$

Tanto χ como η son propiedades globales, pues caracterizan a las especies como un todo.^{34a} Para el cálculo de estas cantidades, dentro de el esquema de orbitales moleculares, recurrimos al teorema de Koopmans,^{35b} el cual establece que

$$I \approx -\epsilon_{\text{HOMO}} \quad (9)$$

$$A \approx -\epsilon_{\text{LUMO}} \quad (10)$$

donde ϵ_{HOMO} corresponde a la energía del orbital molecular más alto ocupado y ϵ_{LUMO} a la energía del orbital molecular más bajo desocupado.

Haciendo las sustituciones en (6) y (7), utilizando los valores de las ecuaciones (9) y (10) se tiene que

$$\mu \approx \frac{\epsilon_{\text{LUMO}} + \epsilon_{\text{HOMO}}}{2} \quad (11)$$

$$\eta \approx \frac{\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}}{2} \quad (12)$$

por lo que, consecuentemente, la electronegatividad de Mulliken χ tendrá una equivalencia aproximada a

$$\chi \approx -\frac{\epsilon_{\text{LUMO}} + \epsilon_{\text{HOMO}}}{2} \quad (13)$$

Recientemente, se ha propuesto la definición de un índice llamado dureza de activación,³⁷ que se utiliza para la descripción del ataque preferencial en reacciones de sustitución electrófila aromática. Esta cantidad está dada por

$$\Delta\eta^\ddagger = \eta_{\text{R}} - \eta_{\text{T}} \quad (14)$$

donde η_{R} se refiere a la dureza del reactivo y η_{T} a la dureza del estado de transición. Para el caso particular que se maneja en este trabajo de reacciones de sustitución electrófila aromática, R es el reactivo, es decir, el sistema aromático y T es el intermediario, el cual es considerado, para este tipo de reacciones, como el complejo- σ o de Wheland,³⁶ donde el carbono que es atacado pasa de una coordinación trigonal plana en el reactivo, a la coordinación casi tetraédrica en dicho intermediario.

La importancia de la dureza de activación como un índice adecuado para determinar la susceptibilidad de una posición frente a un ataque electrófilo, se pone de manifiesto con la relación aproximada entre la energía de activación ΔE^\ddagger y la dureza de activación³⁷

$$\Delta E^\ddagger \cong -\Delta\eta^\ddagger \quad (15)$$

expresión que establece que el camino preferido para una reacción de sustitución electrófila aromática podría ser aquel donde la dureza de activación sea la mínima, por lo que, en términos de la posición preferencial de ataque, la ecuación (15) implica que la posición con la menor dureza de activación es favorecida.

3.- La nitración aromática

La reacción central de los compuestos aromáticos es la sustitución electrófila, reacción en la cual se da la sustitución de átomos de hidrógeno en el anillo aromático por otros grupos, cuya naturaleza depende del proceso y de los reactivos utilizados. Esta ha sido una de las reacciones orgánicas más estudiadas, ubicándose como el centro de atracción de intensos trabajos en el siglo XIX.^{38,39}

La sustitución electrófila aromática constituye en sí un comportamiento químico general que identifica a los compuestos aromáticos y que incluso los caracteriza y diferencia del resto de los compuestos orgánicos. Esta capacidad para reaccionar químicamente permite introducir al anillo aromático prácticamente cualquier radical o sustituyente que se desee, siguiendo la ruta establecida para los diferentes procedimientos básicos que son: la nitración, la sulfonación, la halogenación, la alquilación y la acilación.

La nitración es una de las reacciones de sustitución electrófila aromática más importante. Existen muchas razones por las cuales esta reacción es comúnmente utilizada para describir el comportamiento químico de los sistemas aromáticos. Algunas de estas razones son las siguientes:

- a) Es el proceso más general para la preparación de nitrocompuestos aromáticos.^{40,41a}
- b) Ha tenido un papel muy importante en el desarrollo de la Química Orgánica teórica.⁴⁰
- c) En el terreno de la pedagogía resulta ser una herramienta muy útil en el entendimiento de algunos principios de la Fisicoquímica Orgánica.^{41a}

La nitración se define como la reacción entre un agente nitrante y un compuesto orgánico; el agente nitrante generalmente es el ácido nítrico o alguno de sus derivados, y sirve para introducir un grupo nitro (NO_2) sobre un átomo de carbono. Más de 6000 estudios sobre nitración fueron reportados en el Chemical Abstracts en el período comprendido entre 1970 y 1985, indicando esto el gran interés que se ha tenido por la nitración.^{41a}

Existe un caso muy especial que merece ser mencionado, ya que puede formar parte de un proceso de nitración electrófila, y es aquel que se refiere a la ipso-nitración. La nitración de compuestos aromáticos sustituidos puede dar lugar no solo a la sustitución de los hidrógenos sobre el anillo, sino también a la sustitución en la posición en la cual se encuentra el grupo sustituyente; a este fenómeno se le conoce con el nombre de ataque ipso (ataque a la misma posición), y se lleva a cabo comúnmente en compuestos aromáticos con sustituyentes alquil tales como el tolueno, cumeno, propilbenceno, etc.^{41a} Así, la nitración de bencenos monosustituidos puede generar no solo a los isómeros orto, meta y para, sino también afectar a la posición que ocupa el sustituyente. Esta nitración, llamada también ipso-sustitución, ha sido considerada como una reacción no convencional, o bien, como una nitración anómala,⁴⁰ y fue reconocida y caracterizada por Perrin y Skinner en 1971.

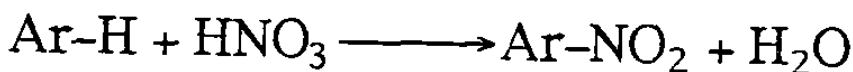
La ipso-nitración no ha sido contemplada en el desarrollo de este trabajo, pues los compuestos aromáticos manejados en la muestra no presentan grupos sustituyentes sobre los anillos, a excepción del bifenilo, que puede ser considerado como un benceno monosustituido, pero como ya se mencionó, no se consideró este tipo de interacción al llevar a cabo los cálculos, aunque este tema abriría la posibilidad de efectuar una investigación teórica al respecto.

Las definiciones manejadas aquí sobre la nitración no involucran a la ipso-sustitución, solamente se aborda la definición de los conceptos y procedimientos que se implican en la nitración convencional de un compuesto aromático bencenoide no sustituido.

Los primeros indicios sobre la nitración del benceno se remontan hasta Faraday que, habiendo llevado a cabo la reacción con ácido nítrico, aunque no lo reconoció en sus notas, obtuvo una sustancia con fragancia a almendras

(nitrobenceno). El primero en reportar al nitrobenceno fue Mitscherlich en 1834, habiéndolo obtenido mediante la reacción del benceno con ácido nítrico fumante. De aquí se siguió un gran número de nitraciones de compuestos aromáticos.^{41a}

La reacción general que describe a la nitración de un compuesto aromático por ácido nítrico es



y pertenece a las reacciones de nitración iónica, pues procede por medio de la formación del ion nitronio ${}^+\text{NO}_2$ o bien, de alguna de sus especies polarizadas $\delta^+\text{NO}_2 - \delta^-\text{X}$.^{41a}

Los compuestos aromáticos son nitrados principalmente por el ácido nítrico en una gran variedad de medios. El ácido nítrico puede ser utilizado tal cual, en solventes orgánicos, en medio acuoso o bien, en otros ácidos. Las cinéticas de reacción para cada uno de estos medios han sido ampliamente estudiadas tomando en cuenta un gran número de sustratos. En la Tabla 3.1 se incluyen algunos de los principales agentes nitrantes existentes, así como de los catalizadores con los cuales se lleva a cabo la nitración.^{41a}

El medio más común en el cual se lleva a cabo la nitración es en ácidos minerales, de los cuales destaca considerablemente el ácido sulfúrico. Tanto en ácido sulfúrico como en otros ácidos minerales fuertes se ha encontrado que la nitración de los compuestos aromáticos sigue un comportamiento cinético de segundo orden, descrito por medio de la ecuación:^{41a-f}

$$\text{velocidad} = k [\text{Ar-H}] [\text{HNO}_3]$$

donde Ar-H corresponde al compuesto aromático que se somete a la nitración.

La nitración a través del grupo nitro fue propuesta originalmente por H. Von Euler en 1903, pero la existencia del ion fue demostrada hasta 1946. Ingold

Tabla 3.1. Agentes de nitración electrofílica. 41a

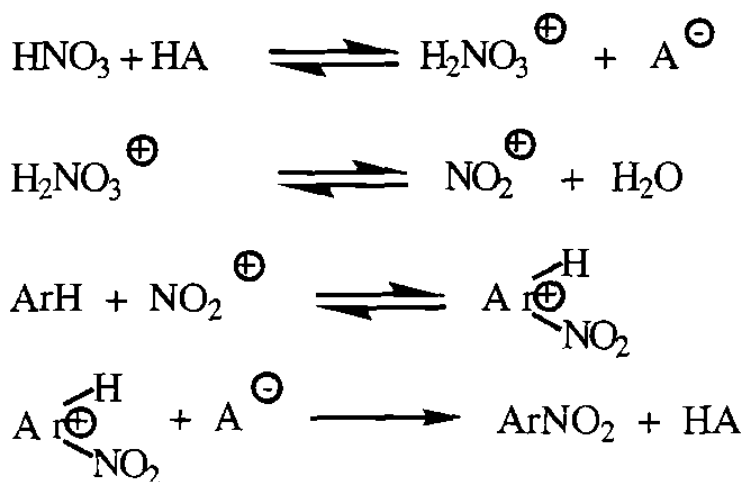
Agente nitrante	Acido catalizador	Agente nitrante	Acido catalizador
HNO ₃	H ₂ SO ₄	(CH ₃)SiONO ₂	
	H ₂ SO ₄ /SO ₃	RC(O)ONO ₂	
	H ₃ PO ₄	NO ₂ F	BF ₃
	HClO ₄	NO ₂ F	BF ₃ , PF ₅ , AsF ₅
	HF	NO ₂ Cl	HF, AlCl ₃
	HF-BF ₃		TiCl ₄
	BF ₃	N ₂ O ₃	BF ₃
	CH ₃ SO ₃ H	N ₂ O ₄	H ₂ SO ₄
	CF ₃ SO ₃ H		AlCl ₃ , FeCl ₃
	FSO ₃ H		BF ₃
	Ac. sólidos (Nafión-H, ac. poliestireno-sulfónico)		SbF ₅ , AsF ₅ , IF ₅
AgNO ₃ , NaNO ₃	FeCl ₃ , BF ₃ , AlCl ₃ , CF ₃ CO ₂ H, CF ₃ CO ₂ H	N ₂ O ₅	BF ₃
KNO ₃ , NH ₄ NO ₃ , Ti(NO ₃) ₄		NO ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ , NO ₂ ⁺ PF ₆ ⁻ y otras sales	
RONO ₂		Sales de N-Nitropiridinio	
C ₂ H ₅ ONO ₂	H ₂ SO ₄ , BF ₃	N-Nitropirazol	
CH ₃ ONO ₂	AlCl ₃ , SnCl ₄ , SbCl ₅ , FeCl ₃	9-Nitroantraceno	HF-TaF ₅ , Nafión-H
(CH ₃)C(CN)ONO ₂	BF ₃	C ₆ (CH ₃) ₆ NO ₂ ⁺	
		HNO ₃	PPA (ac. polifosfórico)

mostró que la expresión de velocidad toma diferentes formas bajo diferentes condiciones de reacción, y para todos los casos que se han estudiado, la reacción procede a través de la formación del ion ${}^+\text{NO}_2$ ^{41a} ya mencionado, y 40 años de subsecuentes estudios no han cambiado esta imagen.^{41a}

Probablemente la nitración ha recibido el estudio más cuidadoso desde el punto de vista mecanístico, que cualquier reacción de sustitución aromática. La naturaleza exacta del mecanismo varía considerablemente con el agente nitrante utilizado y con las características del compuesto que se va a nitrar.

La nitración aromática es de una importancia excepcional en la teoría de la reactividad orgánica. A pesar de la gran cantidad de datos acumulados, el mecanismo de la nitración aromática continúa siendo objeto de actividad científica y aún genera controversia.⁴²

El mecanismo propuesto por Ingold, y que ha sido formalmente aceptado para la nitración electrófila aromática empleando ácido nítrico consiste en cuatro etapas:⁴³



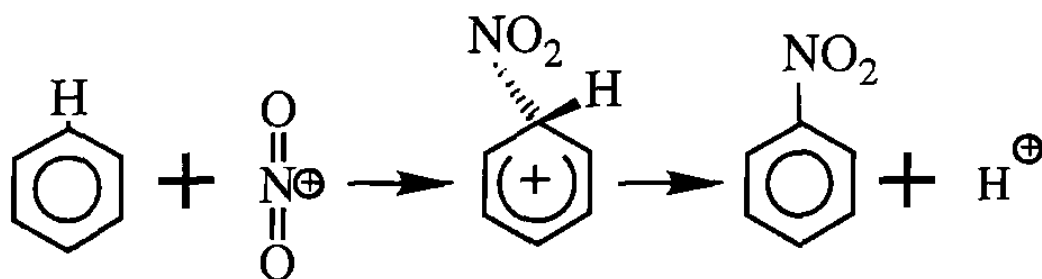
Las primeras dos etapas involucran la transformación, catalizada por ácidos, de HNO_3 en el ion ${}^+\text{NO}_2$, que es el agente electrófilo. Luego, el grupo ${}^+\text{NO}_2$ interactúa con el compuesto aromático para formar el complejo σ o de

Wheland.³⁶ La desprotonación del complejo σ completa la nitración general regenerando la aromaticidad del sistema, restituyendo también en esta última etapa al ácido catalizador.^{41a}

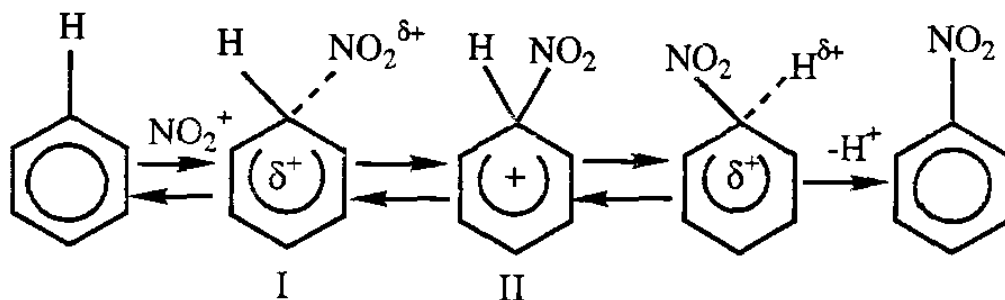
Sin inportar cuál es la etapa más lenta, que sería aquella que determinaría la velocidad de la reacción, la etapa más importante que determina la selectividad en la reacción es la etapa 3, pues en ella se forma el complejo en el cual el grupo nitro se acomoda en la posición o posiciones que ocupará en el producto final de la reacción.

La cuarta y última etapa, que constituye la desprotonación del complejo σ , es irreversible en la gran mayoría de los casos, aunque existen situaciones en las que dicha irreversibilidad no se da debido a la inestabilidad del producto, pues existen impedimentos principalmente de tipo estérico.

El procedimiento a través del cual se lleva a cabo la reacción entre el grupo nitro y el sistema aromático puede ser descrito de la siguiente manera:



Si se incluyen a los estados de transición, la reacción sería descrita mediante el siguiente esquema:



Donde la estructura II no es un estado de transición, sino un intermediario estable, el complejo σ o de Wheland, que posee una carga positiva en el sistema

convirtiéndolo en un catión con dos grupos fuera del plano, que son el grupo nitro o agente electrófilo entrante y el átomo de hidrógeno que será sustituido (figura 3.1).

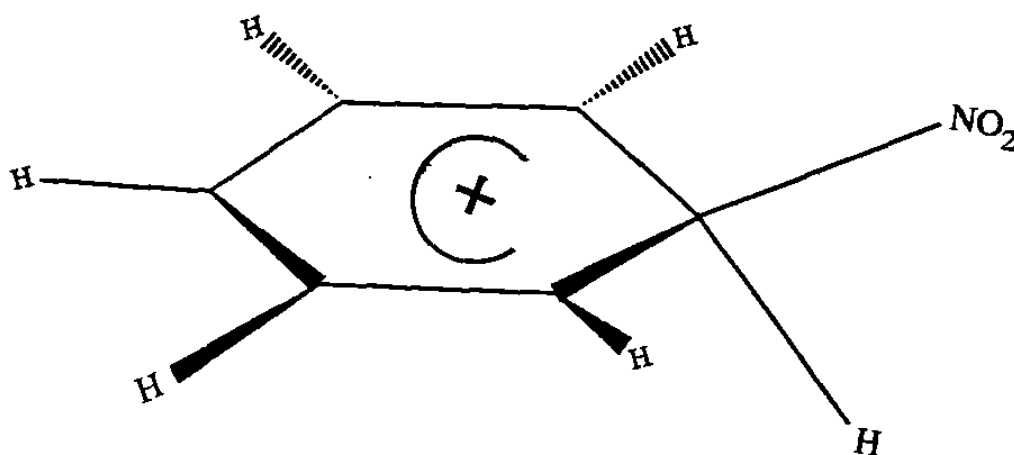


Figura 3.1. Complejo de Wheland.

Aunque en el sentido químico clásico, un intermediario debe ser visualizado como una especie muy inestable (el concepto de estabilidad química depende de si la especie puede ser o no aislada o detectada por medios químicos), es estable de acuerdo con la definición termodinámica porque corresponde a un mínimo de energía. Es así un intermediario y no un estado de transición. La obtención de complejos bencenoides estables prueba este punto muy convincentemente.^{41g}

Utilizando un diagrama de energías, tendríamos la siguiente descripción de los estados de transición e intermediario de la reacción de nitración:^{41h}

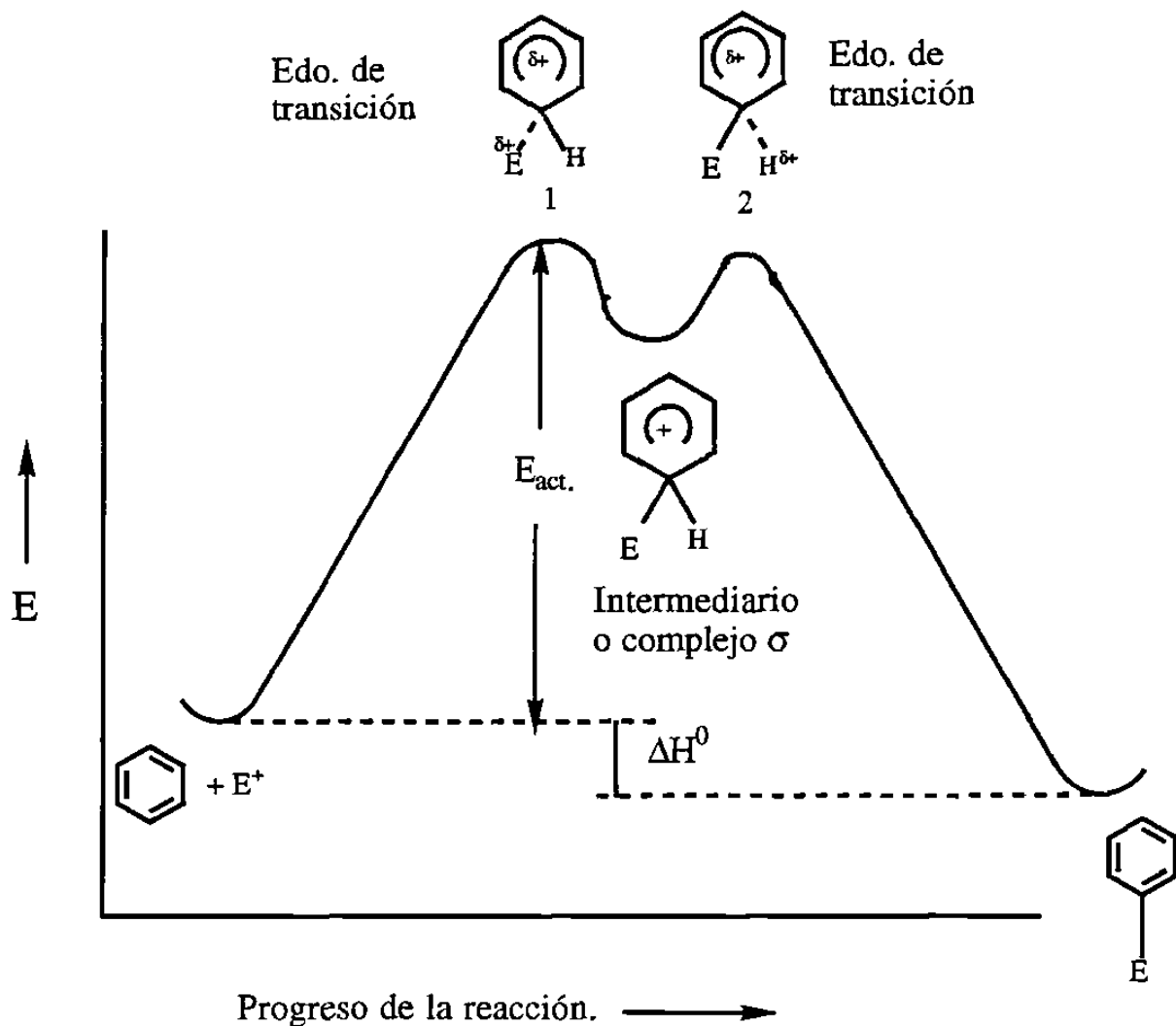
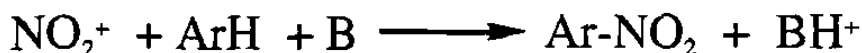


Figura 3.2. Intermediario y estados de transición en la nitración.

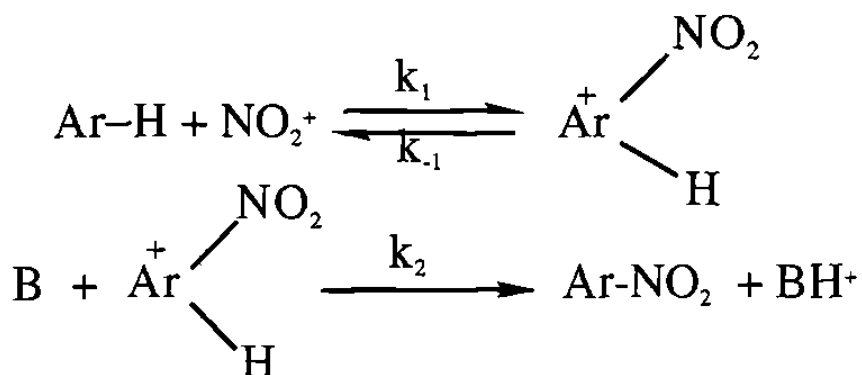
La decisión de tomar para los cálculos a la estructura del intermediario representado por el el complejo σ o de Wheland podría parecer un poco arbitrario, pero como se ilustra en el digrama anterior, tanto los estados de transición 1 y 2 como el intermediario presentan estructuras muy cercanas y, por lo tanto, la diferencia de energías no es muy grande, así que se podría utilizar al intermediario con una aproximación aceptable. Además, el postulado de Hammond⁴¹ⁱ permite, de algún modo, y con una muy buena aceptación, utilizar al intermediario estable en lugar de los estados de transición, pues analizando el significado de dicho postulado, se concluye que si un estado de transición y un intermediario estable ocurren consecutivamente en una reacción, y tienen

energías cercanas, su interconversión solo involucrará una pequeña reorganización de la estructura molecular.

Existe la propuesta^{41b} de que el reemplazo de protones aromáticos por grupos NO_2^+ podría ser descrito como un proceso concertado, con la introducción del grupo NO_2^+ y la eliminación de un protón ocurriendo en una sola etapa:



Aunque parece ser, como ya se mencionó, que en el transcurso de la reacción se obtiene un intermediario, donde su formación puede constituir la etapa determinante de la velocidad de reacción, y luego ser rápidamente desprotonada^{41b}; esto puede expresarse de la siguiente manera



donde se tiene que, de acuerdo con los resultados experimentales, $k_2 \gg k_1$, y por lo tanto la etapa 1, siendo la más lenta, es la etapa determinante de la velocidad de la nitración.^{41b}

En algunas estructuras policíclicas, los requerimientos geométricos de los anillos fusionados llevan a un excesivo acercamiento de átomos de hidrógeno o bien, de otros sustituyentes, de tal forma que caen dentro de una situación de repulsión, lo cual provoca que las moléculas en sus estados basales estén estéricamente forzadas. En casos especiales esta deformación puede ser tan grande

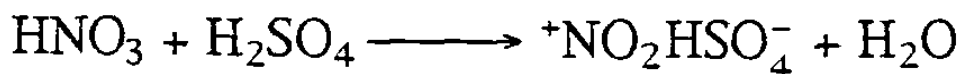
que la molécula está seriamente distorsionada de la planaridad, llevando esto a una disminución en su energía de resonancia.⁴⁴

Este tipo de interacciones estéricas trae consecuencias sobre las reacciones que estos compuestos llevan a cabo; tales consecuencias dependerán de si los estados de transición para las reacciones que se llevan a cabo por el compuesto son más o menos deformados que el estado inicial. Ambas situaciones podrían ser interpretadas, pues en el primero de los casos, la reacción sería estéricamente impedida.⁴⁴

Algunos casos que merecen mención especial, son la sustitución en la posición 1 del naftaleno, la posición 4 del fenantreno⁴⁴ y la posición 9 del antraceno^{41a}, pues en todas ellas la posición mencionada se encuentra en seria cercanía con átomos de hidrógeno vecinos, ubicados en carbonos de anillos fusionados en la misma molécula.

La existencia de un impedimento estérico provocado por el acercamiento de átomos de hidrógeno o de radicales puede llevar también a situaciones de debilitamiento de enlaces con sustituyentes que son obligados a salir fuera del plano, tal es el caso del 9-nitroantraceno, en el cual se debilita mucho el enlace carbono-nitrógeno debido a una inclinación del grupo nitro fuera del plano del anillo aromático, conduciendo esto a facilitar el desplazamiento del grupo nitro en reacciones de protonación en condiciones superácidas.^{41a} Otro caso de desplazamiento por impedimento estérico se da en la protodestrimetil sililación del 4-trimetilsililfenantreno, también en condiciones ácidas.⁴⁴

El catalizador más utilizado para llevar a cabo la nitración de un compuesto aromático es el ácido sulfúrico, y el problema clave aquí, concierne a la naturaleza de las soluciones de HNO_3 en H_2SO_4 , las cuales se sugiere que contienen al sulfato ácido de nitronio de acuerdo con la ecuación⁴⁴



Toda discusión del mecanismo de la nitración con un mezcla $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ debe incluir una consideración acerca de la acidez del sistema, es decir, de la concentración del H_2SO_4 .^{41a} Un cierto número de técnicas espectroscópicas tales como UV-visible, Raman y de Resonancia Magnética Nuclear han sido utilizadas para determinar la conversión fraccional de HNO_3 en ${}^+\text{NO}_2$ como una función de la acidez del medio. Se han efectuado extensos estudios espectroscópicos a través de un amplio intervalo de concentraciones de H_2SO_4 .

De esta forma, podemos notar que la nitración por medio del ion nitronio domina cualquier discusión mecanística de la reacción, dado que es un ion efectivo en un amplísimo intervalo de condiciones.^{43,44}

Finalmente, cabe mencionar que la nitración ha sido un área muy activa de la química industrial por más de un siglo. El continuo interés es un testimonio de la importancia de la nitración como un proceso químico. Para la industria, la nitración más importante es aquella que se lleva a cabo utilizando ácido sulfúrico como catalizador y ácido nítrico como agente nitrante.

Este proceso de nitración es utilizado para la fabricación de un gran número de productos químicos tales como nitrobenzono, el cual es utilizado como solvente y para la producción de anilina; dinitrobenzono, nitrotoluenos y nitroclorobenzenos, los cuales son materia prima para las tintas, fármacos y perfumería; y dinitro toluenos, que son convertidos en toluendiisocianatos (TDI) para la fabricación de poliuretanos. Además, las nitraciones bajo este régimen son también útiles para la manufactura de explosivos fuertes tales como el T.N.T..^{41a}

4.- MOPAC

MOPAC es un programa semiempírico de orbitales moleculares cuyo propósito general es el estudio de reacciones químicas que involucren moléculas, iones y polímeros lineales. Se implementan en el MOPAC las parametrizaciones semiempíricas AM1 (Austin Model 1), MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) y MINDO/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap, version 3). También se implementan en el programa la combinación de los cálculos de espectro vibracional, valores termodinámicos, efectos de sustitución isotópica y constantes de fuerza . Dentro de la parte electrónica de los cálculos, están considerados orbitales moleculares, orbitales localizados, estados excitados , índices de enlace químico, cargas, etc.; se dispone también de una rutina para la localización de estados de transición en reacciones químicas.

MOPAC constituye un solo programa que incorpora funciones separadas, que fueron previamente desarrolladas por grupos especialistas en cada rubro. Aunque es la formulación de un autor, representa el esfuerzo acumulado de un gran número de individuos. Cada algoritmo por separado representa muchos años-hombre de esfuerzo. Sin embargo, aún con la complicada combinación de las aportaciones de los diferentes grupos que contribuyen, y apegándose a las actuales y depuradas técnicas computacionales, es impresionantemente fácil de usar.^{45a}

El lenguaje original en el cual ha sido escrito el MOPAC es Fortran 77, por lo que puede usarse en cualquier computadora con compilador Fortran 77. Además MOPAC es completamente de dominio público, y tanto la documentación como el código fuente pueden ser obtenidos del QCPE (Quantum Chemistry Program Exchange). En los últimos cinco años ha sido desarrollado en el Frank J. Seiler Research Laboratory de la Air Force Academy y, como un producto del trabajo gubernamental, no puede ser copiado para reproducirse en forma directa y sin los correspondientes códigos de protección.

Con el fin de mantenerse actualizado, cada año se produce una nueva modalidad de MOPAC, y en cada nueva versión se hacen correcciones, mejoras y aumentos, de acuerdo con los errores e imprecisiones observados en el transcurso de su aplicación. Se han publicado a la fecha seis versiones, las cuales han sido adaptadas a cerca de veinte tipos de computadoras.^{45a}

La mayoría de los usuarios del MOPAC sólo utilizan una pequeña parte de la capacidad total de éste, sin embargo, una vez que se ha aprendido cómo plantear ciertas funciones y cómo interpretar los resultados, el usuario puede incursionar en aspectos menos familiares para él. Los parámetros más importantes que se pueden calcular en el MOPAC se dan a continuación:

Parámetros

Cargas atómicas
Velocidades atómicas
Ordenes de enlace y valencias
Matrices de densidad
Momentos dipolares
Masas efectivas
Entropía
Energías de excitación
Constantes de fuerza
Capacidades caloríficas
Calores de formación
Energías internas
Potenciales de ionización
Orbitales localizados
Geometrías moleculares
Orbitales moleculares
Polarizabilidades moleculares
Momentos de inercia
Poblaciones de Mulliken
Geometrías Optimizadas
Funciones de partición
Coordenadas de reacción
Matrices de spin
Eigenvectores de estado
Estados de spin totales
Momentos dipolares de transición
Densidades de spin desapareado
Frecuencias vibracionales
Energías de punto cero

Capítulo II

Objetivos

Se intenta, en el desarrollo del presente trabajo, cumplir con los siguientes objetivos:

1.- En primer término, se pretende validar el uso de la dureza absoluta como parámetro cuantificador del grado de aromaticidad de los compuestos bencenoides, haciendo uso de la energía de resonancia como parámetro adicional a manera de "control", dado que es el parámetro del que se tiene una mayor cantidad de información, y debido también a que es un índice generalmente aceptado.

2.-Determinar cuáles son las posiciones más susceptibles a la nitración electrófila aromática en los compuestos aromáticos bencenoides utilizados, haciendo uso del concepto de dureza de activación como índice de reactividad. Los resultados aquí obtenidos se cotejarán con los experimentalmente reportados a lo largo de la historia.

3.- Comprobar que el paquete de cálculos semiempíricos MOPAC sí puede ser utilizado en casos de cuantificación de la aromaticidad de los compuestos policíclicos bencenoides, y que además, este mismo paquete puede también ser utilizado en casos de reactividad de sistemas aromáticos, particularmente en la nitración. Esto nos posibilitará para poder aplicarlo en situaciones similares. Lo anterior solo podrá ser juzgado hasta el final del presente trabajo, pues la concordancia de los resultados aquí obtenidos con los datos experimentales reportados será el mejor argumento de comprobación.

4.- Verificar cuál es la parametrización, de las aquí manejadas (AM1,MINDO/3 y MNDO), que concuerda mejor con los resultados

experimentales ya conocidos, tanto para el caso de la dureza absoluta y la aromaticidad, como para el de la dureza de activación y la reactividad.

Capítulo III

Material y métodos

Tanto los cálculos de dureza absoluta como los de dureza de activación se llevaron a cabo utilizando las parametrizaciones AM1, MNDO y MINDO/3. En el caso de la dureza absoluta para cuantificar a la aromaticidad se han hecho las determinaciones en las tres parametrizaciones, constituyendo un total de 45 cálculos. Con respecto a la dureza de activación también se han hecho las determinaciones en las tres parametrizaciones para todas las posiciones de cada molécula, considerando las posiciones que se corresponden por simetría, además los cálculos incluyen a los reactivos y a los estados de transición, todo lo cual arroja un total de 264 cálculos, aunque en algunos casos no se obtuvieron resultados de las parametrizaciones MINDO/3. En todos los casos se efectuaron optimizaciones completas de geometría sin restricciones de simetría.

Además de la dureza absoluta y de activación, se han calculado también electronegatividades, calores de formación, energía electrónica, momentos dipolares y potenciales de ionización.

Para la realización de los cálculos descritos anteriormente se utilizó el paquete de cálculos moleculares de estructura electrónica conocido con el nombre de MOPAC (versión 4.01). Este paquete de cálculos se ha instalado y probado en las computadoras CDC 930-11 y Stardent-P2 ubicadas en el Centro de Cómputo de la UAM-Iztapalapa y en la computadora IBM RS 6000-320 ubicada en el área de Fisicoquímica Teórica de la UAM-Iztapalapa. Se ha utilizado además, como auxiliar en el diseño de las moléculas aromáticas con que se alimenta el MOPAC, el paquete de cálculos de Mecánica Molecular conocido como Biograf, instalado también en la computadora IBM RS 6000-320 del área de Fisicoquímica Teórica.

Capítulo IV

Resultados y discusión

1.- En este trabajo.....

El presente trabajo contempla una visualización del fenómeno de aromaticidad desde un punto de vista multidimensional, tomando en cuenta un nuevo concepto que en los últimos años ha sido relacionado con la aromaticidad: la dureza. Recientemente la dureza, conocida ya como índice de estabilidad y reactividad, ha mostrado ser una buena medida de la aromaticidad.⁷

Se pretende, en primer lugar, manejar la idea central propuesta por Jug y Köster⁵, y por Katritzky y colaboradores¹⁰ en el sentido de considerar a la aromaticidad como un fenómeno multidimensional, es decir, que su cuantificación solo puede expresarse en términos de la combinación de varios índices o parámetros. Desde luego, al abordar esta idea, se está de acuerdo con la tendencia a considerar que la aromaticidad, como fenómeno complejo, sí se puede cuantificar, pues de acuerdo con los resultados obtenidos con los diversos índices de aromaticidad ya comentados, encontramos una muy buena concordancia con los hechos experimentales reportados en la extensa literatura que sobre este caso particular existe. A la par con la idea de la aromaticidad como fenómeno multidimensional, se maneja también el concepto de dureza absoluta como índice cuantificador de la aromaticidad, propuesto por Zhou y Parr⁷, y aplicado por Zhou y Navangul^{28a} a hidrocarburos bencenoides. Al realizar los cálculos de dureza absoluta presentados en el trabajo de Zhou y Navangul^{28a} y contrastar con las energías de resonancia manejadas (REPE-HS, REPE-T Y REPE-D) encontramos que existe concordancia con la idea propuesta de que a mayor dureza absoluta, mayor energía de resonancia y, por lo tanto, existe una mayor

estabilidad. Al aumentar la estabilidad, aumenta también la aromaticidad por lo que, a mayor dureza absoluta, mayor aromaticidad. Al aumentar la muestra y extender las parametrizaciones a AM1 y MINDO/3 con respecto al trabajo de Zhou y Navangul, encontramos que la correlación de las durezas absolutas con las correspondientes energías de resonancia continúa siendo muy aceptable. Esto es precisamente uno de los objetivos del presente trabajo, mostrar que la dureza absoluta sí puede cuantificar a la aromaticidad. Se toma como parámetro auxiliar a la energía de resonancia en tres modalidades de cálculo que son REPE-HS, REPE-D y REPE-T, sin importar el número de moléculas que se incluyan en la muestra, pues la correlación es muy aceptable. Esto no invalida la idea de que la aromaticidad puede ser un fenómeno multidimensional que para ser descrito cuantitativamente, y de una manera correcta, requiere de la combinación de al menos dos índices, donde uno de ellos puede ser la dureza absoluta.

Así pues, concretamente se apoya la propuesta de considerar a la aromaticidad como fenómeno multidimensional, cuya descripción cuantitativa puede darse utilizando a la dureza absoluta y a la energía de resonancia de una manera conjunta. La energía de resonancia es utilizada en las tres modalidades de cálculo mencionadas. Los resultados de los cálculos se presentan en el transcurso del desarrollo del presente trabajo, así como el análisis y conclusiones de los mismos.

Se ha manejado ya que la aromaticidad es un comportamiento que identifica a cierto tipo de compuestos que exhiben una conjugación cíclica de electrones π ; esta conjugación ha sido ampliamente utilizada para etiquetar a algunas moléculas en el contexto general de la Química de los compuestos aromáticos. Sin embargo, existe un gran número de casos en los cuales resulta difícil señalar la existencia de este fenómeno, pues de los parámetros existentes para la "etiquetación" de estas moléculas, solamente puede ser tomada en cuenta una parte de ellas, y el resto de parámetros no aplicables nos señalan que esos

casos particulares corresponden a situaciones de excepción. La existencia de casos de excepción limita la contundencia de los lineamientos de este comportamiento, lo cual lleva a aceptar que en este caso, como en otros, el fenómeno no es definitivamente identificable de una manera directa y sencilla.

En este caso, la aromaticidad convertida en un problema de decidir, no encuentra una solución directa con un sí o un no, pues la existencia de casos que sólo cumplen con una parte de las condiciones para la aromaticidad nos obliga a establecer limitantes o situaciones intermedias, o bien, casos de excepción, sobre la validez de la aromaticidad como comportamiento general en cierto tipo de moléculas. Sin embargo, a la luz del entendimiento de un comportamiento general de las moléculas que cumplen con ciertas condiciones mínimas como son conjugación cíclica de electrones π , planaridad, alta energía de resonancia, corriente anular, regla de Hückel y, muy recientemente, dureza absoluta, nos concretaremos a decir que la aromaticidad sí es un fenómeno real que nos muestra y describe la forma de comportarse de algunas moléculas.

El problema de la aromaticidad se agudiza un poco más cuando se habla en términos de su cuantificación, pues experimentalmente no existen métodos directos para medirla, y casi todos los parámetros o índices conocidos son de índole teórica. Hasta la fecha, uno de los índices más aceptados es el que corresponde a la energía de resonancia, la cual, en sus diferentes modalidades, nos describe cuantitativamente el grado de aromaticidad y, por lo tanto, de estabilidad de un compuesto con conjugación cíclica de electrones π .

En la primera parte de este trabajo, como ya se mencionó, se intenta dar alguna claridad a la aplicación del concepto de dureza absoluta al fenómeno de la aromaticidad. No se ha pretendido definir a la aromaticidad en términos cuantitativos utilizando a la dureza absoluta como parámetro único, sino que, siguiendo la congruencia con la idea de la multidimensionalidad, se incluye a otro índice. Se utilizan tres tipos de energía de resonancia, con el fin de demostrar de

una manera más amplia la cercanía del concepto de dureza con los índices más confiables y generalizados de la aromaticidad. Se adopta como parámetro de comparación auxiliar a la energía de resonancia debido también a que existe un consenso sobre sus diferentes valores numéricos, y además se dispone de valores para una gama muy amplia de compuestos, incluyendo los considerados en este trabajo.

Así pues, se maneja como parámetro indicador del grado de aromaticidad a la dureza absoluta, contribuyendo así con nuevos índices a la cuantificación del fenómeno complejo llamado aromaticidad. La conceptualización del término aromaticidad ha sido, y seguirá siendo, uno de los grandes problemas que la Química Orgánica y la Química Teórica tienen por resolver.

Aunque en este caso particular se trabajan exclusivamente hidrocarburos bencenoides, el estudio puede ser ampliado a una muestra aún mayor de casos, tales como compuestos aromáticos no bencenoides, compuestos heterocíclicos e incluso compuestos inorgánicos aromáticos. Esto abre una puerta a un gran número de posibilidades por estudiar, lo cual generaría la apertura de nuevas fuentes de investigación donde se continúe utilizando la dureza absoluta.

La segunda parte de este trabajo la constituye el uso de la dureza de activación propuesta por Zhou y Parr³⁷ para predecir la reactividad de las especies aromáticas. Se aplica el concepto de dureza de activación a los cálculos de la reactividad relativa, por sitio, de los compuestos aromáticos bencenoides. La reacción que se maneja como prototipo o modelo de las reacciones de sustitución electrófila es la nitración, llevada a cabo en los compuestos ya mencionados; se hacen también las comparaciones de los resultados de los cálculos con los disponibles experimentalmente que se encuentran en la literatura especializada. Se ha seleccionado a la nitración para mostrar la susceptibilidad a reaccionar químicamente por cada sitio molecular, debido a que ésta constituye el proceso de sustitución electrófila aromática más importante. Aunque los resultados son muy

alentadores, como se podrá observar más adelante, nos limitan a aceptar que esta determinación es meramente de tipo cualitativo, es decir, sólo podemos predecir cuáles son los sitios activos sin que por el momento se puedan establecer porcentajes numéricos de producto obtenido. Sin duda que esto último sería un paso posterior que constituye el tema de otro estudio teórico-experimental.

Así pues, estaremos en condiciones de visualizar si la dureza de activación es útil para predecir la reactividad de las diferentes posiciones de los compuestos aromáticos bencenoides y, por consiguiente, podremos predecir el orden de rendimientos de los diferentes productos al llevar a cabo la nitración de los compuestos aromáticos policíclicos y bencenoides.

Es muy importante señalar que el tratamiento teórico que aquí se aplica al proceso de reacción de nitración, considera la formación del complejo σ o complejo de Wheland,³⁶ en el cual la posición que es atacada por el electrófilo (grupo nitro) presenta momentáneamente una hibridación sp^3 tetraédrica, lo que provoca la pérdida de la planaridad, y con ello también de la aromaticidad de la especie química en que se lleva a cabo el proceso de nitración. Esta es la primera ocasión en que en la aplicación del concepto de dureza se toma en cuenta explícitamente la formación de un enlace σ entre el agente electrófilo y la molécula aromática.

2.- Dureza absoluta y aromaticidad

La dureza absoluta, la cual ya hemos propuesto como índice confiable del grado de aromaticidad, es un concepto reciente que engloba a la aplicación de la teoría como una aportación muy importante para la Química Orgánica. Su aceptación, como ya ha sido comentado, se ha debido a la concordancia con diversos resultados entre los cuales se encuentran los presentados por Zhou y Navangul.^{28a} Los resultados dados a continuación intentan apoyar y enriquecer las aportaciones antes mencionadas.

En la Tabla 2.1 se muestra los valores numéricos obtenidos mediante los cálculos AM1, MINDO/3 y MNDO del paquete de cálculos semiempíricos MOPAC. Los resultados, como se puede apreciar, incluyen a la dureza absoluta y a los calores de formación. La dureza absoluta ha sido calculada mediante el uso de la ecuación (12), donde tanto $\mathcal{E}_{\text{LUMO}}$ como $\mathcal{E}_{\text{HOMO}}$ son también obtenidas de los cálculos realizados. Son incluidas también las correspondientes energías de resonancia por electrón π (REPE) en tres modalidades diferentes que son REPE-HS,⁴⁶ REPE-D⁴⁷ y REPE-T.¹⁴ Se incluyen en la muestra un total de 15 compuestos, de los cuales sólo el benceno y el bifenilo no son policíclos fusionados. La forma estructural de cada una de las moléculas incluidas en la tabla 2.1 se da en la figura 2.1.

Tabla 2.1. Dureza absoluta y aromaticidad.

No.	Compuesto.	Dureza absoluta en eV. ^a			Valores de Formación en KJ/mol.			Energía de resonancia por electrón π .		
		AM1.	MINDO/3.	MNDO.	AM1.	MINDO/3.	MNDO.	H.S. en β . ^b	Dewar en eV. ^c	Topológica en β . ^d
1	Benceno	5.103	5.214	4.879	92.273	119.116	89.348	0.065	0.145	0.045
2	Naftaleno	4.222	4.345	4.121	170.028	273.202	160.599	0.055	0.132	0.035
3	Antraceno	3.641	3.765	3.603	263.631	360.558	246.599	0.047	0.114	0.035
4	Naftaceno	3.256	3.393	3.268	364.287	495.491	338.981	0.042	0.101	0.030
5	Bifenilo	4.442	4.964	4.793	199.446	273.006	193.053	0.06	0.142	0.041
6	Fenantreno	4.104	4.199	3.998	240.672	345.721	233.286	0.055	0.138	0.037
7	Pireno	3.621	3.736	3.568	282.172	406.871	254.33	0.051	0.131	0.037
8	Benzo(a)antraceno	3.696	3.804	3.641	327.842	467.384	313.73	0.05	0.127	0.035
9	Criseno	3.848	3.94	3.77	319.316	466.887	313.878	0.053	0.138	0.038
10	Trifenileno	4.102	4.166	3.974	316.319	472.22	321.9	0.056	0.147	0.041
11	Perileno	3.35	3.479	3.347	374.185	548.91	354.142	0.048	0.131	0.03
12	Coroneno	3.604	3.668	3.532	403.193	620.6	384.036	0.053	0.147	0.039
13	Benzo(a)pireno	3.405	3.527	3.386	366.372	533.556	339.34	0.049	0.129	0.036
14	Antantreno	3.126	3.273	3.143	416.563	602.538	367.624	0.045	0.121	0.034
15	Dibenzof(a,h)antraceno	3.725	3.82	3.659	394.684	576.849	282.987	0.051	0.134	0.036

a) Valores calculados por medio de la ecuación (12).

b) Valores obtenidos de la referencia [46].

c) Valores obtenidos de la referencia [47].

d) Valores obtenidos de la referencia [14].

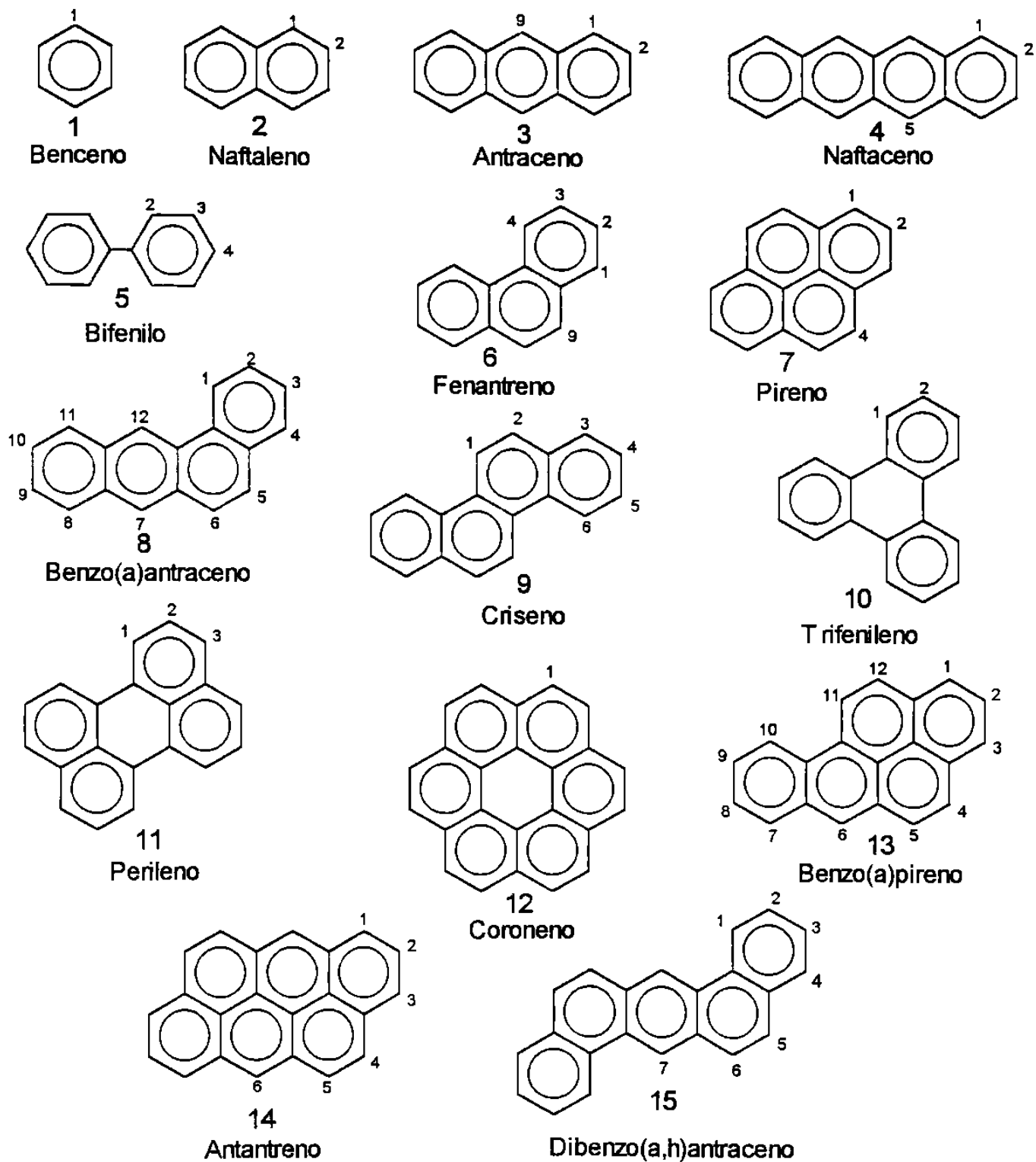


Figura 2.1. Fórmula estructural de los compuestos aromáticos estudiados.

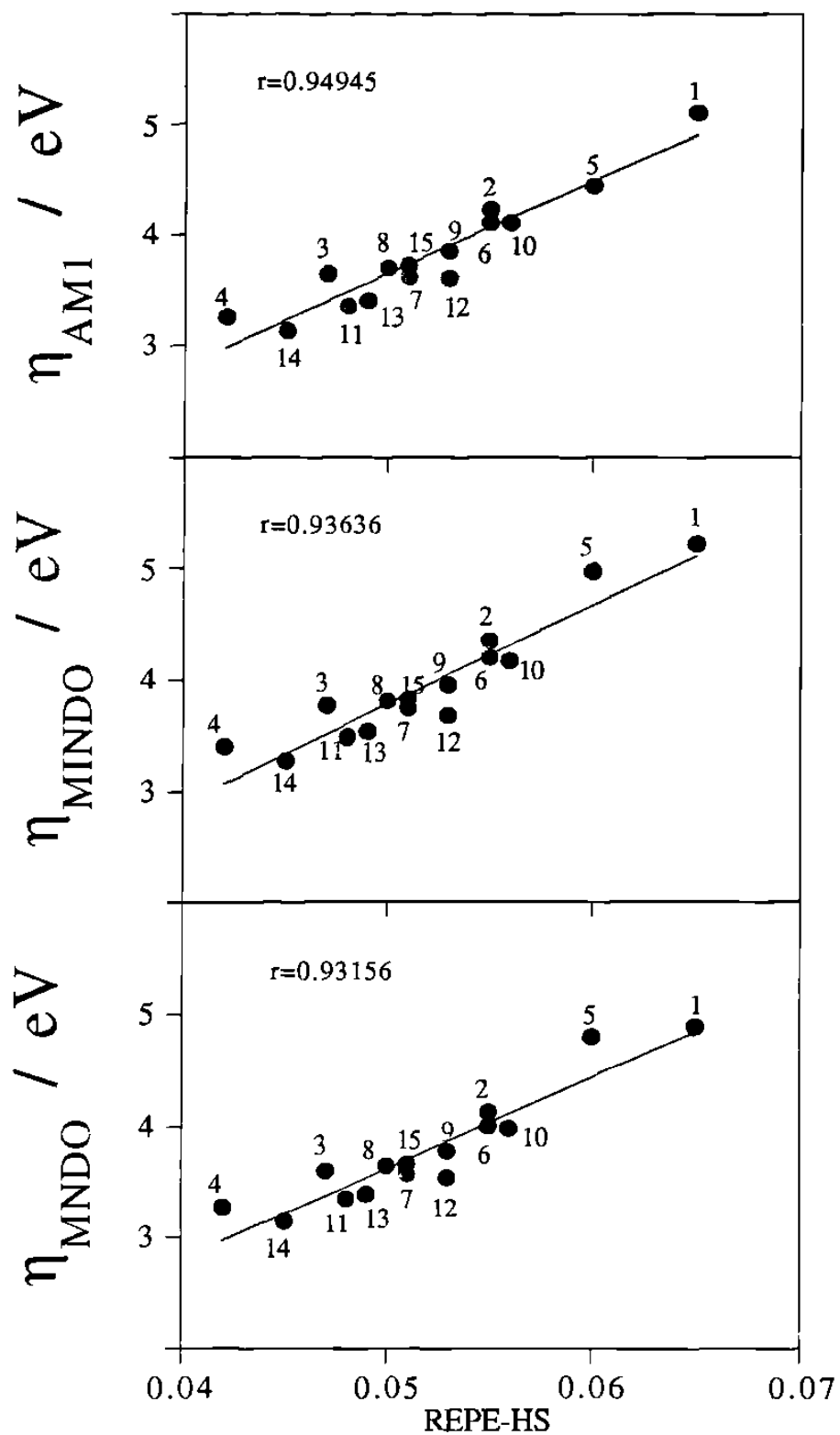


Figura 2.2. Dureza absoluta (en eV) contra energía de resonancia por electrón según Hess y Schaad.^{25,46} La línea corresponde al ajuste por mínimos cuadrados y r es el coeficiente de correlación.

Del análisis comparativo de la Figura 2.2, que involucra a la dureza vs. REPE-HS, la descripción más acertada de la cuantificación de la aromaticidad se da en la parametrización AM1.

Las gráficas que describen la correlación dureza vs. REPE-D en las tres parametrizaciones se muestra en la Figura 2.3. Se puede apreciar en estas gráficas, aún a simple vista, que existe un alejamiento de la correlación. La mejor correlación en estos tres casos se da nuevamente en la parametrización AM1, aunque, como ya se indicó, no es tan alta como en los primeros casos.

La Figura 2.4 muestra la correlación dureza vs. REPE-T también en las tres parametrizaciones. Aunque a simple vista las parametrizaciones AM1 y MNDO son muy similares, como se puede apreciar en la Tabla 2.2, con la parametrización AM1 se obtiene la mejor correlación, seguida por MINDO/3.

Tabla 2.2. Coeficientes de Correlación Dureza-Energía de Resonancia por Electrón π .

Parametrización	REPE-HS	REPE-D	REPE-T
AM1	0.94945	0.62107	0.86449
MINDO/3	0.93636	0.58885	0.8438
MNDO	0.93156	0.59151	0.83817

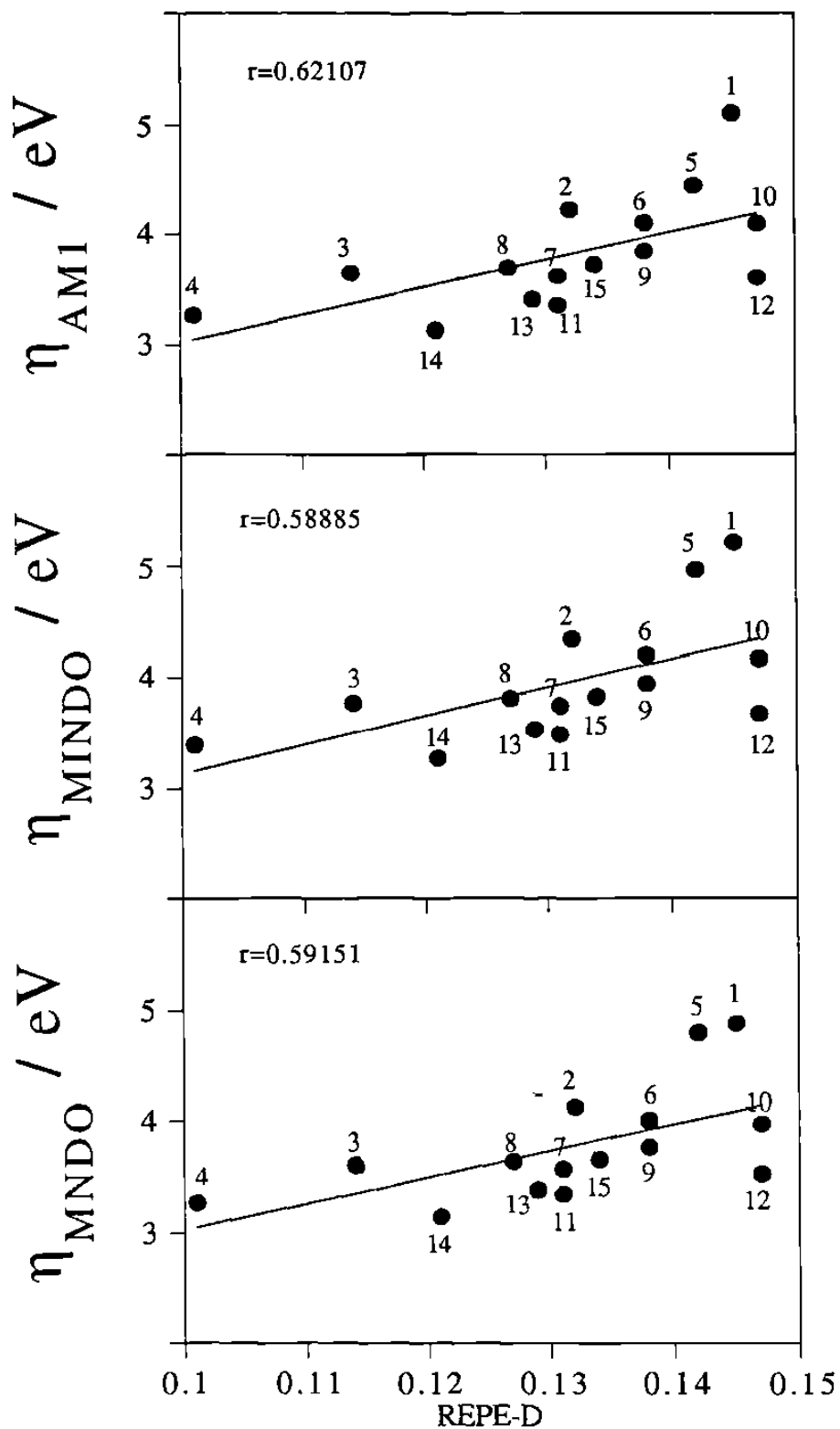


Figura 2.3. Dureza absoluta (en eV) contra energía de resonancia por electrón según Dewar.⁴⁷ La línea corresponde al ajuste por mínimos cuadrados y r es el coeficiente de correlación.

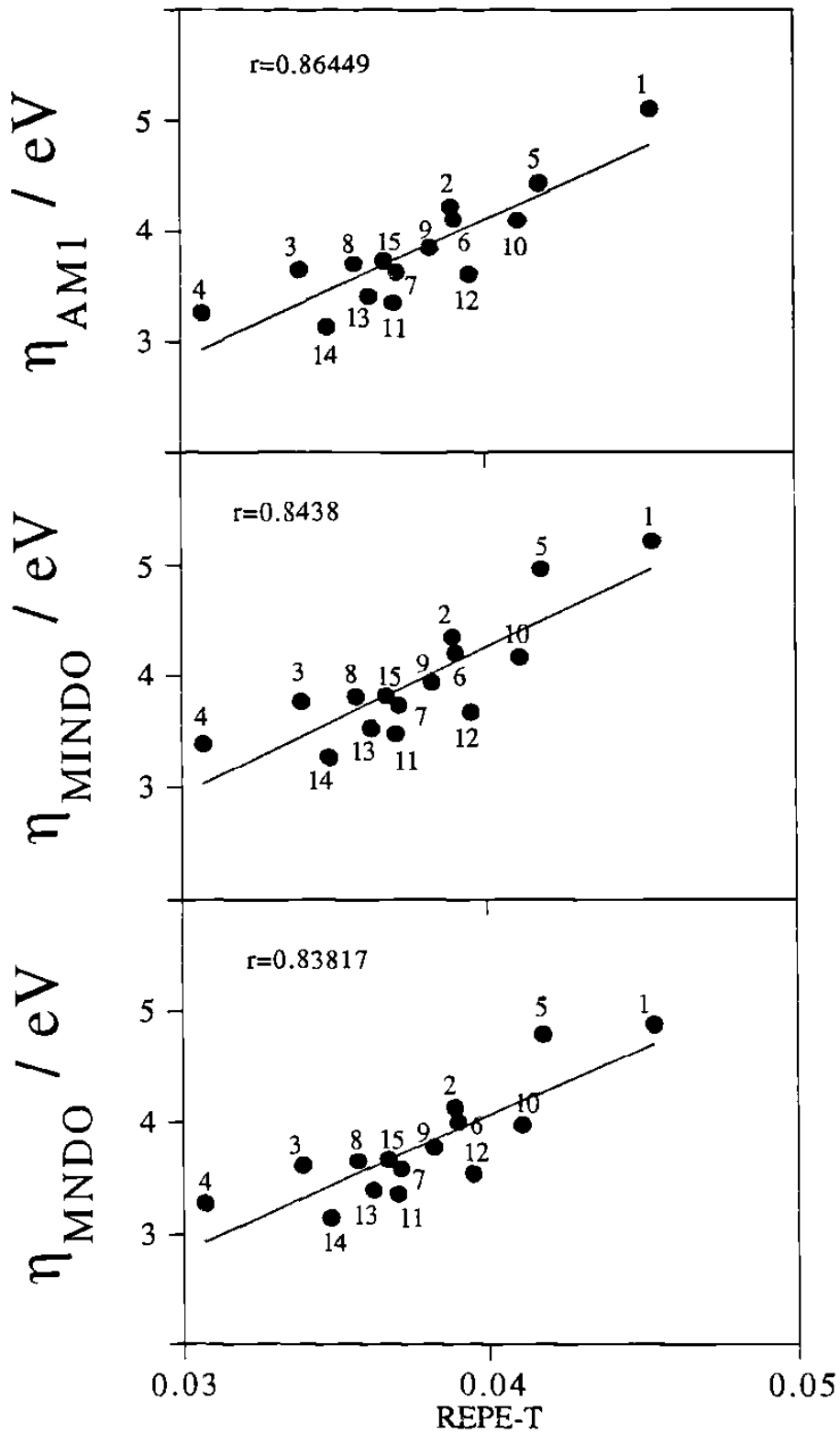


Figura 2.4. Dureza absoluta (en eV) contra energía de resonancia topológica por electrón.¹⁴ La línea corresponde al ajuste por mínimos cuadrados y r es el coeficiente de correlación.

Al aplicar una prueba sencilla de hipótesis nula a los datos anteriores, utilizando como referencia una pendiente de cero, la hipótesis de pendiente nula mostraría que la variación de la energía de resonancia no registraría cambio significativo con los cambios en la dureza absoluta, y que, de mantenerse una pendiente de cero, solo algunos puntos en la gráfica quedarían incluidos. Se intenta demostrar que esta hipótesis, a la que será llamada hipótesis de pendiente nula, no es aceptable, con lo cual se concluiría que en las gráficas sí existe una pendiente que señala una variación real de la dureza absoluta con cualquier variación en la energía de resonancia.

La hipótesis de pendiente nula deberá caer dentro de lo que se conoce en estadística matemática como región de rechazo.^{45b} Considerando una probabilidad de error α del 5%, se tendría un valor para $\alpha=0.05$, lo que llevaría, de acuerdo con las tablas de valores correspondientes a los puntos porcentuales de las distribuciones t (parámetro estimado), y de acuerdo también con el número total de puntos, que es 15 (en las tablas se toman en cuenta los llamados grados de libertad, donde éstos son iguales al número total de puntos menos el número de parámetros, lo cual da 13 como resultado), a la región comprendida entre -2.160 y 2.160,^{45b} que son los límites de aceptación que determinarían que todo aquel resultado que caiga dentro de ellos es válido, lo cual significa que si la hipótesis de pendiente nula invade estos límites, será verdadera, y la hipótesis contraria, llamada hipótesis alternativa, es rechazada.

El parámetro estimado t se calcula mediante la aplicación de la siguiente fórmula:^{45b}

$$t = \frac{\hat{\beta}_1 - \beta_{10}}{\sqrt{C_{11} S_y}} \quad (1)$$

donde β_{10} es la hipótesis nula, que para este caso tendría un valor de cero. Los valores de $\hat{\beta}_1$ se calculan mediante la ecuación:

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

siendo \bar{x} y \bar{y} las medias aritméticas de las abscisas y las ordenadas, respectivamente, y x_i e y_i los valores particulares para cada par en las gráficas. La raíz cuadrada de C_{11} se calcula mediante la ecuación:

$$\sqrt{C_{11}} = \left[\frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Finalmente, se calcula S_y utilizando la ecuación:

$$S_y = \left[\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Mediante el seguimiento de la metodología anteriormente descrita, se obtienen los siguientes resultados para los valores de los parámetros estimados t:

Tabla 2.3. Valores de los parámetros t.

	REPE-HS	REPE-D	REPE-T
η AM1	3.87	3.85	3.96
η MINDO/3	3.73	3.82	3.93
η MNDO	3.74	3.85	3.96

Donde se puede apreciar que en ninguno de los resultados se cae dentro de la región establecida por los límites -2.160 y 2.160, que es la región dentro de la cual aceptaríamos que nuestra hipótesis nula es cierta. Así pues, la hipótesis alternativa, que contempla que la pendiente no es de valor cero, lleva a concluir que la variación de la energía de resonancia trae consigo una variación real en la dureza absoluta, y que en cada gráfica de correlación se describe un comportamiento de correspondencia ascendente que señala un alto nivel de aceptación.

Se grafica también la relación dureza vs. calores de formación en las tres parametrizaciones, lo cual se muestra en la Figura 3.5, donde se aprecia una relación lineal decreciente entre ambos índices, pues a mayor dureza se tiene un menor calor de formación. Nuevamente se advierte una mejor correlación en la parametrización AM1 al comparar las tres gráficas correspondientes.

Tomando en cuenta que la parametrización AM1 es la que da la correlación mas alta, en la Figura 3.6 se grafican las energías de resonancia contra los calores de formación (AM1), calculados con esta parametrización. Se observa también aquí una relación lineal decreciente entre estos dos parámetros, teniendo un aumento en el calor de formación con la disminución de la energía de resonancia en los tres tipos que se analizan. En la gráfica correspondiente a la relación REPE-D vs. calor de formación (AM1) se dista mucho de una correlación aceptable; sin embargo, encontramos una correlación mucho mejor entre REPE-HS y REPE-T. De una comparación de estas últimas dos gráficas se concluye que la mejor correlación, con no mucho margen de diferencia, es la que involucra a REPE-HS con los calores de formación (AM1).

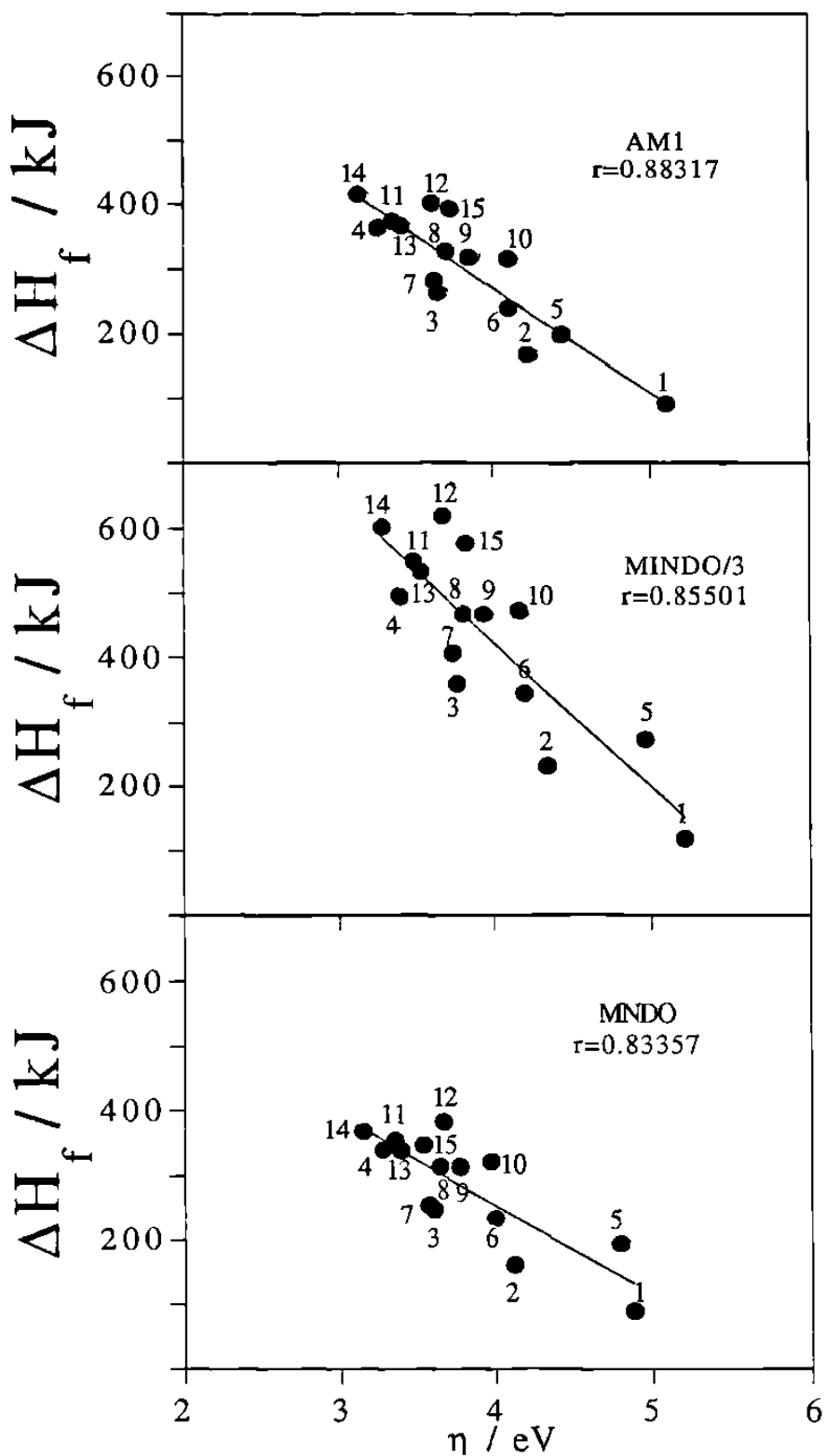


Figura 2.5. Dureza absoluta (en eV) contra calores de formación (en kJ/mol) para las tres parametrizaciones. La línea recta corresponde al ajuste por mínimos cuadrados y r es el coeficiente de correlación.

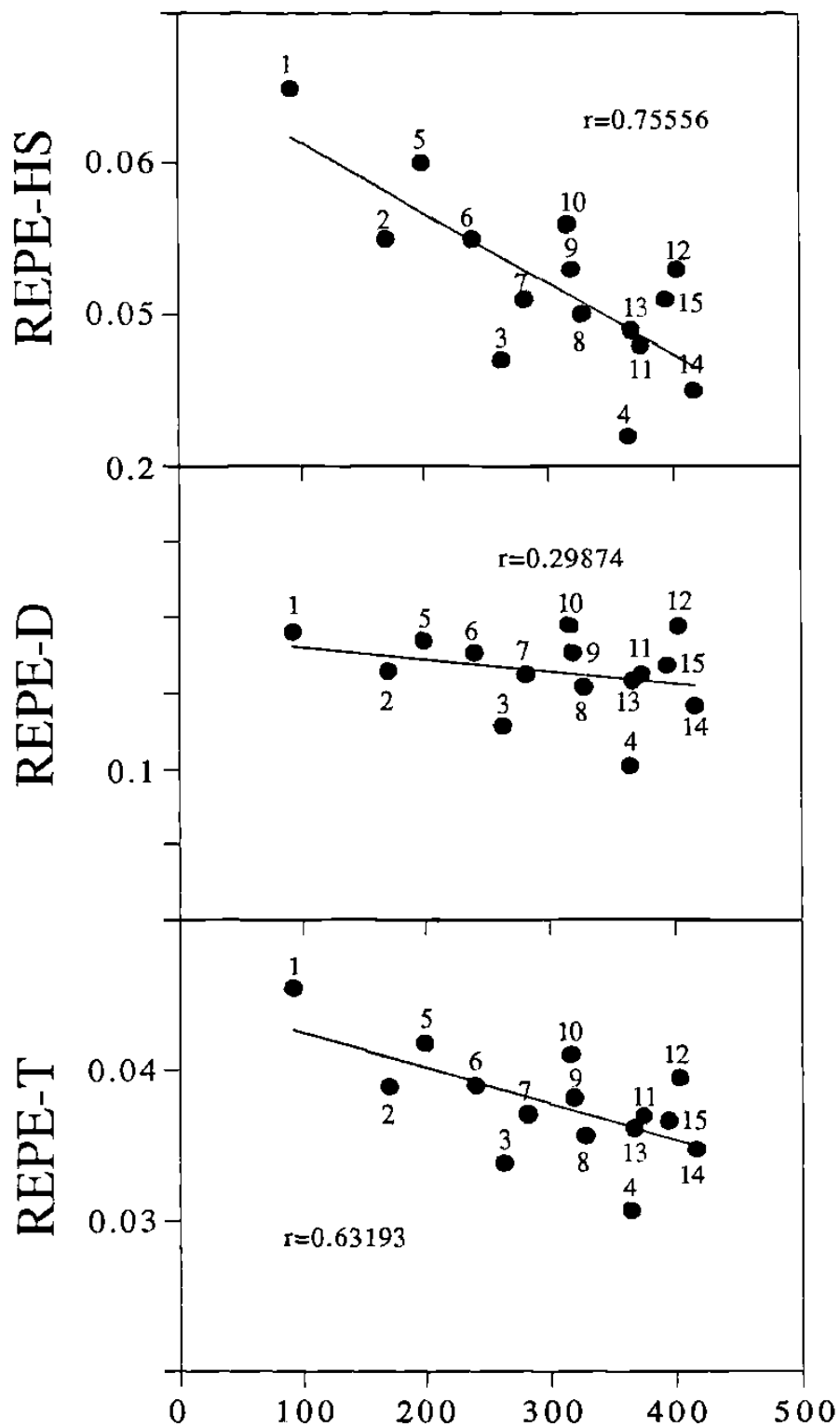


Figura 2.6. Energía de resonancia por electrón contra calor de formación-AM1 (en kJ mol^{-1}). La línea recta corresponde al ajuste por mínimos cuadrados y r es el coeficiente de correlación.

3.- Dureza de activación y nitración aromática

La revisión de las reacciones de sustitución electrófila aromática, utilizando el paquete de cálculos semiempíricos MOPAC, con las parametrizaciones AM1, MNDO y MINDO/3, han generado la información relevante a partir de la cual se pueden establecer predicciones muy confiables acerca de los productos predominantes en la nitración aromática de compuestos bencenoides.

Los números aquí obtenidos reflejan la calidad y confiabilidad de este tipo de cálculos semiempíricos, quedando de manifiesto que pueden ser utilizados en situaciones similares a las aquí manejadas, tales como efectos de grupos sustituyentes en moléculas aromáticas, efecto de heteroátomos en anillos aromáticos, reactividad y estabilidad de ciclofanos, etc..

La revisión de los resultados obtenidos para cada molécula sometida a la nitración, se basa en los resultados experimentales disponibles en la literatura especializada, y en algunos casos, solo se maneja la información teórica existente. Se toma además en cuenta el criterio establecido por Dewar como energía de localización,⁴⁸ también denominado Número de reactividad calculado (N_x), para el cual, entre mayor sea su valor, se predice una menor facilidad para la sustitución;⁴⁸ se incluyen también los factores obtenidos de la expresión ($N_o - N_x$) donde N_o es el número de reactividad del benceno.⁴⁴ En algunos casos, se reportan los factores de velocidad parciales (f_x),⁴⁴ los cuales son incluidos para enriquecer la información que norma el criterio de confiabilidad de los resultados aquí obtenidos.

La ecuación (14), que determina la dureza de activación mediante la diferencia $\eta_R - \eta_T$, es la fórmula operacional de esta parte del trabajo. Como se mencionó anteriormente, η_R corresponde a la dureza de los reactivos, que en este caso son las moléculas aromáticas neutras, y η_T corresponde a la dureza de los intermediarios, cuya estructura se describe en términos del complejo σ propuesto

por Wheland, que posee una carga positiva en el sistema convirtiéndolo en un catión con dos grupos fuera del plano.

Las durezas η_R o durezas absolutas de los reactivos se dan en la Tabla 2.1, y las durezas de los estados de transición η_T se incluyen, conjuntamente con los calores de formación, en las parametrizaciones AM1, MINDO/3 y MNDO, en la Tabla 3.1.

Los resultados de los cálculos en los cuales se ha utilizado la ecuación (14), con las parametrizaciones AM1, MINDO/3 y MNDO, los números de reactividad (energías de localización), factores de velocidad parcial, así como los factores ($N_o - N_x$) se dan en la Tabla 3.2.

Dada la cantidad de información que para esta parte del trabajo se tiene, y dado que cada molécula presenta características muy particulares, se hace necesario un análisis caso por caso del total de las moléculas involucradas en este tratamiento teórico:

a) El benceno.

Para una mononitración, el benceno no presenta competitividad de posiciones, pues todas las posiciones son equivalentes y, por lo tanto, solo presenta un tipo de hidrógeno sustituible, por lo que únicamente se da un producto monosustituido nitrado. Los valores observados para su dureza de activación, en las tres parametrizaciones, son información que no compara posiciones, pues solo hay una. Se reporta este resultado para considerarlo como punto de partida para los cálculos subsecuentes. El número de reactividad reportado por Dewar (N_x) para el benceno es 2.31, valor que en lo sucesivo se maneja en las tablas como N_o .

b) El naftaleno

El naftaleno, como puede verse en la Figura 2.1, presenta dos posiciones diferentes que corresponden con el resto por simetría, la posición α y β (ó 1 y 2). La información experimental de que se dispone establece que la sustitución

Tabla 3.1. Intermediarios para la nitración.

No.	Compuesto	Pos.	Dureza en eV.			Calores de formación en KJ/mol			
			AM1	MINDO/3	MNDO	AM1	MINDO/3	MNDO	
1	Benceno	1	4.139	4.101	3.905	987.082	877.246	1034.91	
2	Naftaleno	1	3.613	3.699	3.529	995.122	922.653	1033.121	
		2	3.427	3.575	3.338	1010.869	936.75	1052.532	
3	Antraceno	*							
4	Naftaceno	*							
5	Bifenilo	2	3.272	3.397	3.142	1043.863	982.684	1101.343	
		3	2.824	3.067	2.548	1073.427	1007.177	1121.835	
		4	3.42	3.495	3.31	1026.415	973.238	1085.933	
6	Fenantreno	1	3.107	3.254	3.065	1054.554	1018.159	1090.352	
		2	3.073	3.231	3.014	1067.374	1030.644	1107.826	
		3	3.222	3.345	3.167	1056.03	1020.993	1094.738	
		4	2.986	3.177	2.938	1070.26	1033.923	1107.865	
		9	3.187	3.346	3.102	1052.264	1014.204	1089.091	
7	Pireno	1	3.23	3.311	3.171	1044.369	1030.052	1062.371	
		2	2.792	2.965	2.745	1114.653	1092.854	1134.151	
		4	2.939	3.092	2.907	1079.669	1062.927	1094.859	
8	Benzol(a)antraceno	*							
9	Criseno	1	2.685	2.9	2.601	1138.692	1138.543	1176.658	
		2	3.166	3.303	3.108	1099.756	1100.758	1131.011	
		3	2.828	2.989	2.843	1119.095	1121.897	1152.306	
		4	2.771	2.932	2.737	1134.805	1138.218	1174.92	
		5	2.833	2.985	2.821	1124.732	1128.824	1162.769	
		6	2.729	2.923	2.707	1133.157	1138.057	1170.162	

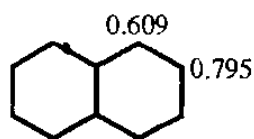
10	Trifenileno	1	2.945	3.114	2.918	1138.394	1147.394	1183.321
		2	2.971		2.963	1129.053		1170.183
11	Perileno	1	2.986		2.979	1111.623		1132.8
		2	2.35		2.289	1023.443		1227.939
		3	2.986		2.979	1111.623		1132.8
12	Coroneno	1	2.744		2.711	1181.075		1167.123
13	Benzo(a)pireno	1	2.991	3.08	2.97	1105.037	1131.089	1121.346
		2	2.549	2.732	2.525	1188.128	1206.307	1205.864
		3	2.913	3.019	2.889	1110.44	1135.842	1127.045
		4	2.747	2.906	2.717	1144.602	1167.7	1158.652
		5	2.703	2.865	2.69	1144.351	1169.114	1159.984
		6	3.079		3.006	1089.487		1106.221
		7	2.846	2.977	2.86	1127.276	1152.703	1138.951
		8	2.516	2.69	2.504	1179.7	1199.847	1196.53
		9	2.874	2.997	2.871	1133.02	1158.238	1147.571
		10	2.496	2.685	2.503	1171.06	1194.534	1184.381
		11	2.486	2.647	2.457	1177.157	1196.715	1191.205
		12	2.937	3.061	2.916	1126.207	1150.397	1140.185
14	Antantreno	1	2.884	2.987	2.867	1127.119	1174.683	1123.251
		2	2.739		2.366	1235.121		1230.036
		3	2.855	2.968	2.833	1133.862	1179.682	1129.844
		4	2.495		2.497	1187.572		1178.424
		5	2.454	2.968	2.47	1186.249	1179.682	1177.251
		6	2.88		2.843	1122.638		1118.909
15	Dibenzo(a,h)antraceno *							

* Para estos compuestos no se tienen los resultados de los cálculos debido a limitantes en los parámetros del paquete MOPAC.

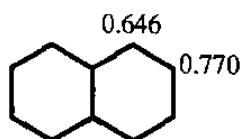
Tabla 3.2. Nitración (Durezas de activación).

No.	Compuesto.	Pos.	Factores de velocidad	Número de reactividad	No. - Nx ^b	Dureza de activación / eV ^c		
						AM1	MINDO/3	
1	Benceno	1	1	2.31	0	0.964	1.113	0.974
2	Naftaleno	1	470	1.81	0.5	0.609	0.646	0.792
		2	50	2.12	0.19	0.795	0.77	0.783
3	Antraceno	*						
4	Naftaceno	*						
5	Bifenilo	2	30	2.07	0.24	1.17	1.045	1.3
		3				1.618	1.375	1.894
		4	18	2.07	0.24	1.022	0.947	1.132
6	Fenantreno	1	360	1.86	0.45	0.996	0.945	0.933
		2	92	2.18	0.13	1.03	0.968	0.984
		3	300	2.04	0.27	0.882	0.854	0.831
		4	79	1.96	0.35	1.118	1.022	1.06
		9	490	1.8	0.51	0.917	0.853	0.896
7	Pireno	1	1700	1.151	0.8	0.391	0.425	0.397
		2		2.31	0	0.829	0.77	0.824
		4		1.68	0.63	0.683	0.644	0.661
8	Benzo(a)antraceno	*						
9	Criseno	1		1.9	0.41	1.163	1.039	1.169
		2	3500	1.67	0.64	0.682	0.637	0.662
		3		1.8	0.51	1.02	0.951	0.927
		4		2.16	0.15	1.076	1.008	1.034
		5		2.02	0.29	1.014	0.955	0.949
		6		1.9	0.41	1.119	1.017	1.064
10	Trifenileno	1	600	2	0.31	1.157		1.056
		2	600	2.12	0.19	1.131		1.011

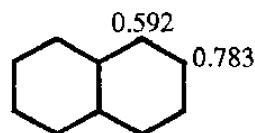
electrófila en el naftaleno ocurre principalmente en la posición α ,⁴⁴ y en la nitración, en particular, el mayor porcentaje de sustitución se da también en la posición α ,^{49, 50, 51, 52} variando los porcentajes y la relación α/β según las condiciones de la nitración.⁵² Los valores de dureza de activación obtenidos, de acuerdo con la Tabla 3.2 son:



AM1



MINDO/3

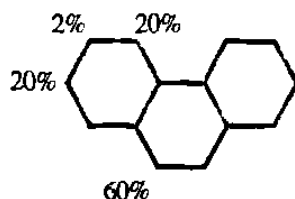


MNDO

de donde se puede apreciar que la menor dureza de activación, en las tres parametrizaciones, se da en la posición α . Además, coincide con la información derivada de los números de reactividad N_x , correspondiéndole también a la posición α el menor valor, que lo convierte en la posición predicha para la sustitución preferente.⁴⁸

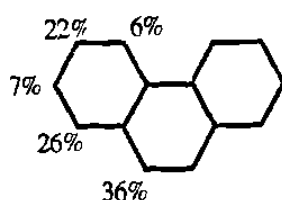
c) El fenantreno

Desde el punto de vista experimental, el fenantreno ha constituido un caso muy controvertido a lo largo de la historia, pues no se registra un consenso acerca de los resultados de su nitración. El primer reporte existente para esta reacción corresponde a Schmidt y Heinle,⁵³ donde los porcentajes de rendimiento, en las diferentes posiciones por ellos obtenidos, son las siguientes:



donde se advierte la ausencia de producto con el grupo nitro en la posición 1, reportándose el porcentaje mayor con el grupo nitro insertado en la posición 9,

seguida de las posiciones 2 y 4 con un 20% cada uno. Sin embargo, Dewar y Warford^{54, 55} reportaron posteriormente los siguientes resultados:

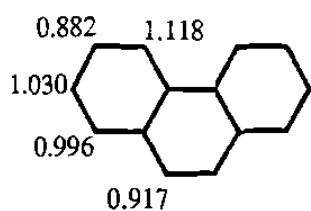


de donde se observa que también aquí la posición 9 es la de mayor reactividad, seguida de cerca por la posición 1 y, en tercer término, la posición 3. La posición 1 y la posición 3 se reportan con ninguna o muy poca susceptibilidad a la nitración, respectivamente, en el reporte de Schmidt y Heinle;⁵³ por el contrario, como se puede apreciar en los resultados obtenidos por Dewar y Warford,^{54, 55} estas dos posiciones registran una actividad muy importante en el proceso de nitración. Tratando de encontrar la verdadera razón de esta discrepancia, Bavin y Dewar⁵⁶ siguieron el mismo procedimiento de Schmidt y Heinle para la nitración del fenantreno, para lo cual encontraron dificultades experimentales que seguramente también se presentaron en el primer trabajo reportado, lo cual confundió y dificultó la identificación de los productos.

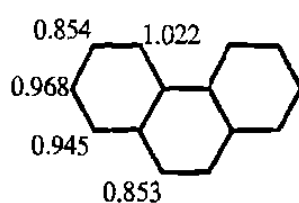
Los números de reactividad N_x y los factores de velocidad parcial de la Tabla 3.2 para el fenantreno apoyan los resultados experimentales obtenidos por Dewar y Warford, por lo que también teóricamente se predice como posición más susceptible a la nitración a la posición 9, seguida muy de cerca por la posición 1.

De los cálculos de las durezas de activación presentados en la tabla 3.2 se muestra claramente a la posición 3 como la más susceptible a la nitración, seguida de la posición 9, con lo cual se tiene aquí una situación que no coincide con los datos experimentales y teóricos anteriormente citados; aunque con la parametrización MINDO/3 sí hay concordancia, tendemos a desconfiar un poco de este resultado, pues es la parametrización de menor confiabilidad. Los

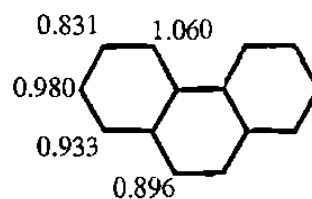
números correspondientes a las durezas de activación en el fenantreno son las siguientes:



AM1



MINDO/3



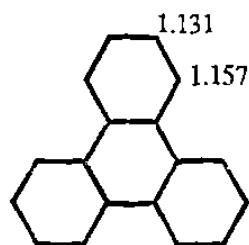
MNDO

Si bien es cierto que en este caso no hay coincidencia con los datos experimentales, también es cierto que la aproximación que estamos manejando requiere de algunos ajustes,⁵⁷ y que, por lo tanto, se necesite un tratamiento teórico más riguroso que el que aquí se da. Tal vez el fenantreno resulte ser un caso de excepción a las aproximaciones que se están considerando.

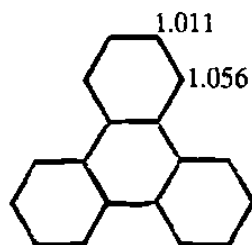
d) El trifenileno

Al igual que el naftaleno, el trifenileno también presenta dos posiciones equivalentes que incluyen a las demás por simetría, por lo que el número total de derivados nitrados monosustituídos se limita a dos. La nitración experimental del trifenileno da una mezcla de 1 y 2 - nitro trifenilenos,⁵⁸ y aunque la estructura del trifenileno nos conduzca a pensar en un impedimento estérico de la posición 1 con el hidrógeno de la posición 12, la relación de isómeros en los productos de la nitración se estima como 1.0 : 1.0 \pm 0.1.⁵⁶ Los números de reactividad (energías de localización) para las dos posiciones son 2.0 y 2.12 respectivamente, teniendo como factores de velocidad parcial un valor de 600 para ambas posiciones. Toda la información anterior lleva a concluir que se obtienen cantidades semejantes de producto en la nitración electrófila de las posiciones 1 y 2.

De los resultados aquí obtenidos con las durezas de activación tenemos que sus valores son muy cercanos entre sí, como se puede apreciar a continuación



AM1

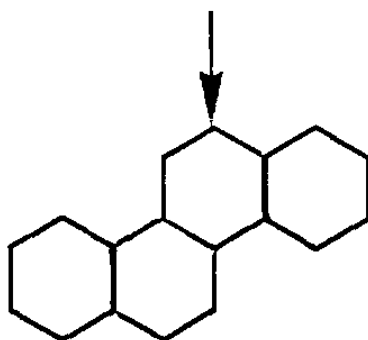


MNDO

Lo anterior conduce a apoyar la versión experimental y teórica de las proporciones de los dos isómeros mononitrados, puesto que como se puede ver, en las dos parametrizaciones mostradas no existe gran diferencia entre las durezas de activación de las posiciones 1 y 2, pudiendo predecir una relación 1.0 : 1.0 .

e) El criseno

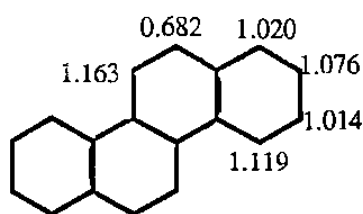
El criseno muestra un total de 6 posiciones que son equivalentes con el resto de la molécula, de las cuales la posición preferente a sufrir nitración electrófila es la posición 2, de acuerdo con la numeración utilizada en la representación de la tabla 3.2, que es la posición análoga a la posición más reactiva en el fenantreno:⁴⁴



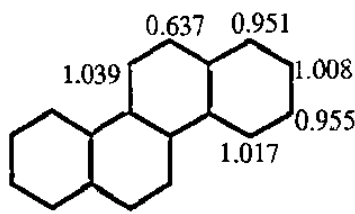
La nitración del criseno produce un gran porcentaje de 2-nitro-criseno, el cual, en un principio fue el único isómero reportado experimentalmente;^{59,60,61} sin embargo, se ha mostrado la obtención de más productos nitrados en la misma reacción de nitración.^{62a} Así pues, casi toda la información experimental lleva a

asegurar, indiscutiblemente, que el principal producto de la nitración del criseno es el 2-nitocriseno.

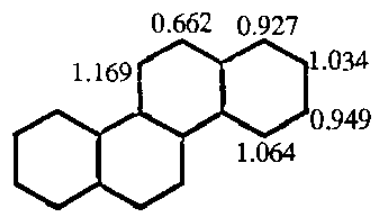
La información teórica disponible, representada por los números de reactividad de la Tabla 3.2, establece también como posición más reactiva a la nitración electrófila a la posición 2 y, de la información también teórica obtenida aquí con los números de dureza de activación se logra predecir una gran facilidad para la nitración en la posición 2, como se ve a continuación



AM1



MINDO/3



MNDO

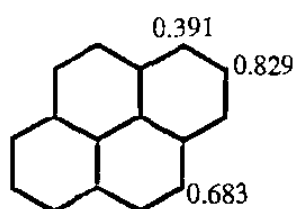
En las tres parametrizaciones la posición 2 presenta una dureza de activación considerablemente más pequeña que el resto de las posiciones.

f) El pireno

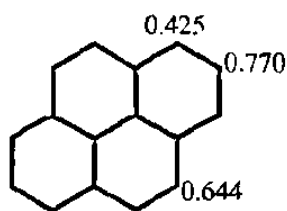
En el pireno podemos encontrar tres diferentes posiciones, cuyas reactividades, determinadas experimentalmente, dentro de la sustitución electrófila y en particular de la nitración aromática, señalan como posición más sensible al carbono número 1 y en seguida al carbono número 4,^{63,64} aunque la diferencia entre ambas posiciones es extremadamente grande,⁵⁶ los números de reactividad muestran una diferencia muy pequeña entre ellas. Esto contrasta con casos como el naftaleno, en el cual se presenta una diferencia mayor entre α y β , pero que aún no refleja tan tajantemente las proporciones obtenidas experimentalmente.

Las durezas de activación muestran una definitiva inclinación hacia la obtención de un mayor porcentaje en la nitración de pireno en la posición 1, con

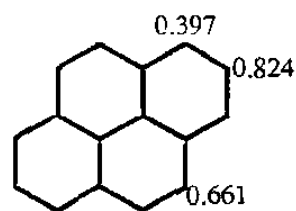
una diferencia grande con respecto a la siguiente posición, que es la 4; así, los resultados mostrados en la Tabla 3.2 se señalan como sigue:



AM1



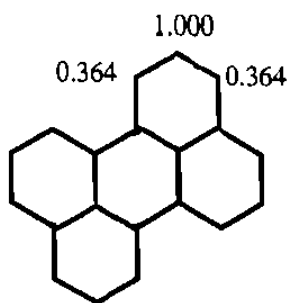
MINDO/3



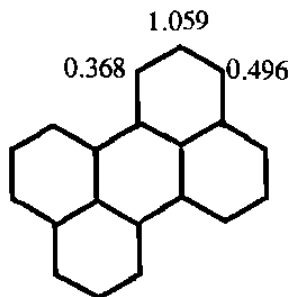
MNDO

g) El perileno

También el perileno muestra tres diferentes posiciones, y la información experimental es muy limitada, pues rara vez se han encontrado ejemplos de la monosustitución;⁵² tal vez los productos de la sustitución con una gran variedad de reactivos sean muy complejos, y por esta razón no han sido completamente elucidados,⁶⁴ pues por lo general se lleva a cabo una polisustitución.⁵² Durante la mononitración del perileno se reporta la formación de casi únicamente el 3-nitroperileno, con un 94%,⁵² lo cual establece como posición más reactiva, por sobre el resto de las demás, a la posición 3. Una revisión de los números de reactividad de Dewar predice también una mayor reactividad para la nitración, a la posición 3, aunque puede advertirse una diferencia no muy grande con la siguiente posición más reactiva que es la posición 1, lo cual no concuerda con lo experimentalmente reportado. Al igual que en los números de reactividad, las durezas de activación de las posiciones 1 y 3 presentan valores similares y, aunque predicen reactividad preferente en la posición 3, como se aprecia experimentalmente, también señalan reactividad considerable para la posición 1. Las durezas de activación encontradas para cada posición son:



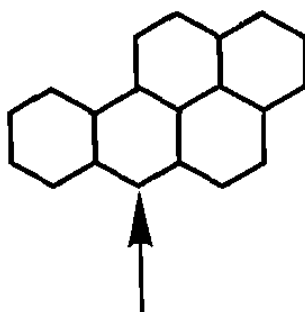
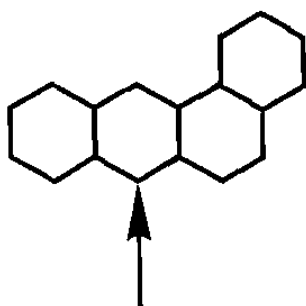
AM1



MNDO

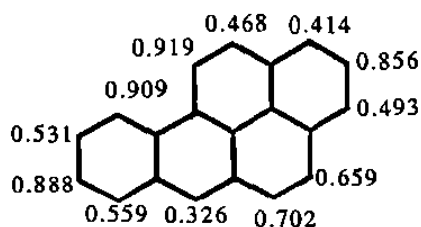
h) El benzo[a]pireno

La ausencia de simetría en esta molécula provoca que en ella todas las posiciones sean diferentes, por lo que la nitración aquí generaría un total de 12 productos mononitrados si es que todas las posiciones fueran sensibles a la sustitución electrófila. Los primeros reportes acerca de la nitración del benzo[a]pireno, presentados por Windaus y Rennhak⁶⁵ y por Fieser y Hershberg⁶⁶ señalan como único producto al 6-nitro benzo[a]pireno. Se enfatiza, por otro lado, que la posición más susceptible a la sustitución en el benzo[a]pireno es aquella posición antracenoide⁴⁴ más activa, señalada en dos diferentes moléculas a continuación:

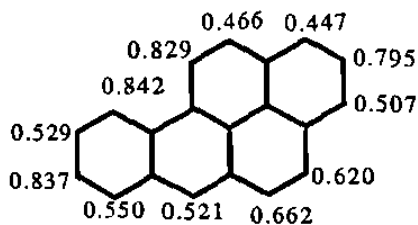


Posteriormente se ha encontrado que además de la posición 6, las posiciones 1 y 2 son también sensibles a la nitración, aunque en una menor proporción.^{62a67} Una revisión de los números de reactividad de todas las posiciones en el benzo[a]pireno nos llevan a concluir que, en efecto, la posición más susceptible a la nitración es la 6, seguida, y en orden, por las posiciones 1 y 3, lo cual se puede

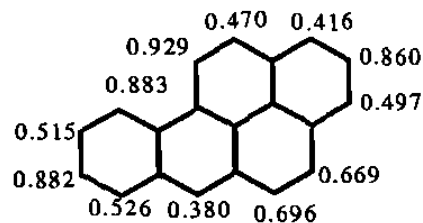
apreciar en la Tabla 3.2. De esta misma tabla se pueden ver los valores de la dureza de activación, señalados a continuación:



AM1



MINDO/3



MNDO

La única parametrización que no coincide con los datos experimentales es MINDO/3, la cual señala a la posición 1 como la más reactiva. Tanto AM1 como MNDO predicen como posición más susceptible a la nitración, a la posición 6, seguida de la posición 1, y sólo hay diferencia con los datos experimentales en la posición 3, puesto que las durezas de activación señalan a la posición 12 como la tercera en el orden de reactividad para la nitración.

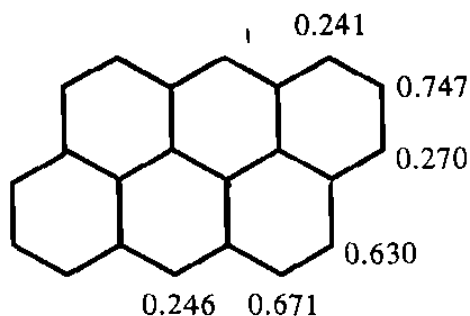
i) El coroneno

El coroneno, de simetría similar a la del benceno, también presenta una sola posición equivalente al resto de las demás, por lo que la mononitración sólo genera un isómero, el 1-nitro coroneno.⁶⁸ El número de reactividad se señala en 1.8 y su dureza de activación en AM1 y MNDO es 0.860 y 0.821 respectivamente. No se tiene el valor de la dureza de activación en MINDO/3. El factor de velocidad parcial citado en la Tabla 3.2 predice una gran reactividad para la posición 1 de esta molécula.

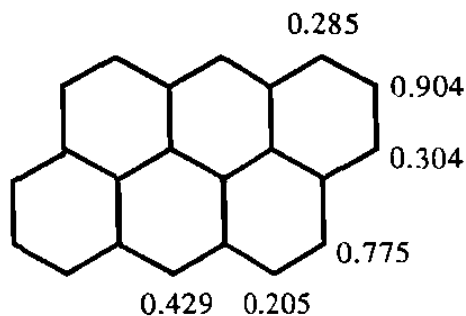
j) El antantreno

De la estructura del antantreno se derivan 6 posiciones no equivalentes, que conducen a predecir 6 isómeros mononitrados, si todas ellas son sensibles a una reacción de nitración electrófila aromática. Según la información experimental que se tiene, la sustitución electrófila ocurre preferentemente en la posición 6,⁶⁷

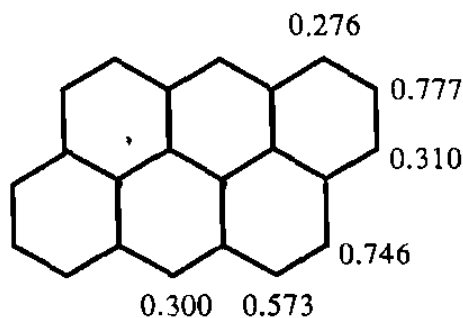
aunque Dewar, Mole, Warford y Urch^{62a} reportan la formación de dos compuestos mononitrados de estructura desconocida, como producto de la nitración. La posición 6 también es favorecida por los números de reactividad, seguida de la posición 1. Las durezas de activación AM1 y MNDO para la nitración del antantreno señalan a las posiciones 1 y 6 como las más susceptibles a la nitración, seguidas muy de cerca por la posición 3, como a continuación se ilustra:



AM1



MINDO/3



MNDO

En la parametrización MINDO/3 la posición más susceptible a la nitración es la 5, en franca discordancia con los resultados experimentales.

k) El bifenilo

El análisis del bifenilo ha sido reservado para el final dado que es una molécula que no constituye un policiclo fusionado, esto es, a pesar de ser una molécula bencenoide, los dos anillos que la forman están separados por medio de un enlace, lo cual presupone a un anillo bencénico monosustituido. Además, no es una molécula plana, pues los planos de los dos anillos tienden a ser perpendiculares por razones de impedimento estérico provocado por la presencia de dos hidrógenos en posición orto en cada anillo bencénico. En base a lo anterior el bifenilo no debiera ser incluido en la muestra que se estudia en este trabajo, pues todas las demás moléculas son policiclos fusionados y además totalmente planas.

La principal razón por la cual el bifenilo se incluye en este trabajo es la visualización de su comportamiento químico frente a la nitración electrófila para un anillo bencénico en particular, influido por la presencia del otro anillo. Otra razón por la cual se analiza al bifenilo es la verificación de su no planaridad en base a la optimización de la geometría previa al inicio de los cálculos.

El bifenilo presenta tres posiciones diferentes en cada anillo bencénico, por lo que la nitración debería formar tres bifenilos monosustituídos. Los primeros reportes registrados para la nitración del bifenilo fueron hechos por Bell, Kenyon y Robinson^{62c}, los cuales obtuvieron como productos principales al 2 y 4-nitrobifenilo, con un mayor porcentaje del 4-nitrobifenilo. Posteriormente Jenkins, McCullough y Booth^{62d} reportaron, como producto de la nitración, también la formación principalmente de dos productos, que fueron identificados como 2 y 4-nitrobifenilo respectivamente, reportándose también aquí un predominio considerable de producto nitrado en la posición 4. Sin embargo, investigaciones posteriores han mostrado que la nitración del bifenilo puede generar un mayor porcentaje de producto mononitrado en la posición 2, tal y

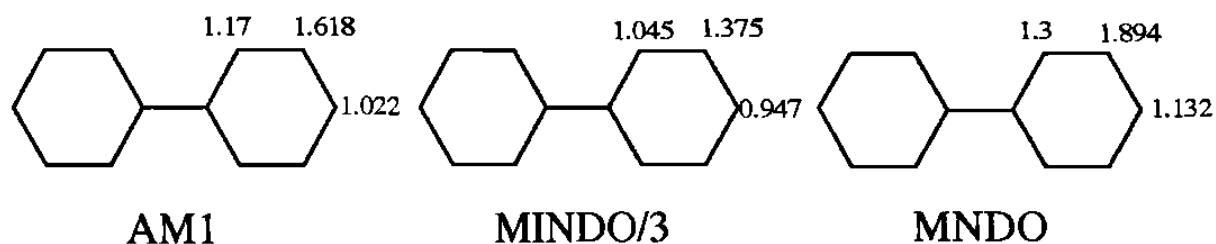
como lo reportan Dewar, Mole, Urch y Warford^{62a}, habiendo obtenido una relación de 3.3:1, con predominio del 2-nitrobifenilo.

Haciendo un análisis de la diversidad de condiciones bajo las cuales se ha nitrado al bifenilo, se llega a la conclusión de que los productos que predominan son los 2 y 4-nitrobifenilo, y que la relación de porcentajes de estos dos isómeros depende directamente de las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo la reacción,^{62e-h} de entre las cuales encontramos al efecto del solvente utilizado y a la temperatura de reacción.⁶²ⁱ La tabla 3.3 muestra la diversidad de condiciones para la nitración y las relaciones orto-para (ó 2-4) de productos mononitrados del bifenilo.⁴⁰

Tabla 3.3. Proporciones de isómeros en la nitración del bifenilo.

Reactivo.	Temp./ °C	Orto/%	Para/%	Relación O/P
HNO ₃ -Ac ₂ O	0	69.2	30.8	2.2
HNO ₃ -AcOH	0	64.4	35.6	1.8
1.5HNO ₃ en Nitrobenceno	0	65	35	1.84
HNO ₃ -H ₂ SO ₄	0	42.3	57.7	0.74
	35	43.1	56.9	0.76
HNO ₃ -H ₂ SO ₄ al 44.6%	60	22	7	3.2
HNO ₃ -H ₂ SO ₄ al 56.1%	60	70	21	3.2
HNO ₃ -H ₂ SO ₄ al 65.7%	25	64	21	3.1
HNO ₃ -H ₂ SO ₄ al 74.7%	25	68	19	3.5
NO ₂ ⁺ BF ₄ ⁻ -Sulfolano	15			2
HNO ₃ -Ac ₂ O	0-18			2.3
HNO ₃ -AcOH	85-90			0.6
HNO ₃ -Ac ₂ O	-40			2.8
	0			2.2
	25			1.96
N ₂ O ₅ -MeCN	-20			2.8
	0			2.6
	25			2.6
HNO ₃ al 60%-H ₂ SO ₄ al 98%	50			1.4-1.6

Tanto los números de reactividad N_x como los factores de velocidad parcial de la tabla 3.2 señalan a las posiciones 2 y 4 como las más reactivas, con un predominio muy considerable de la posición 2, lo cual concuerda con los resultados experimentales encontrados por Dewar y colaboradores. Los valores para la dureza de activación de las tres posiciones diferentes en el bifenilo señalan a los carbonos 2 y 4 como los más reactivos, solo que de estos dos, el de mayor reactividad para la nitración es el carbono 4.



Capítulo V

Conclusiones

De los resultados obtenidos, y presentados en el capítulo anterior, se pueden derivar las siguientes conclusiones:

1.- Existe una correlación lineal entre la energía de resonancia por electrón π (REPE) y la dureza absoluta, lo cual sugiere que esta última puede medir el grado de aromaticidad de los compuestos aromáticos cuantitativamente hablando. El parámetro auxiliar que ha sido utilizado como referencia de comparación, la energía de resonancia, muestra que el compuesto más aromático es el de mayor dureza absoluta, el benceno.

2.- La parametrización que mejor describe cuantitativamente a la aromaticidad es AM1, seguida por MINDO/3.

3.- En la nitración electrófila de compuestos policíclicos bencenoides, el concepto de dureza de activación propuesto por Zhou y Parr³⁷ sí puede establecer cuáles son los sitios más susceptibles a este tipo de reacción. aunque los resultados son muy alentadores, la determinación es solamente de tipo cualitativo. El único caso en el cual fallan las predicciones es en el fenantreno, molécula que ha presentado polémica desde los primeros reportes experimentales registrados. Se puede argumentar en este caso que todo el procedimiento matemático aquí aplicado corresponde a una estimación aproximada, cuyos resultados en el resto de las moléculas, no deja de ser sorprendente que hayan coincidido con lo experimental, y tal vez el fenantreno requiera un trato con la rigidez matemática con la que se tiene una apreciación más exacta de los conceptos teóricos incluidos en este trabajo, ya que solo son manejados a nivel de aproximación,⁵⁷ o bien, una revisión muy seria de los resultados experimentales. Tomando en cuenta las anteriores apreciaciones, se puede decir que la dureza de activación es útil para predecir la reactividad de las diferentes posiciones de los compuestos aromáticos

bencenoides y, por consiguiente, se puede también predecir el orden de rendimientos de los diferentes productos al llevar a cabo la nitración de estos compuestos.

4.- El paquete de cálculos semiempíricos MOPAC sí puede ser utilizado en casos de determinación del grado de aromaticidad de los compuestos bencenoides, así como también en casos de la determinación de la reactividad de las diferentes posiciones de compuestos aromáticos también bencenoides.

Los resultados obtenidos mediante el uso de los recursos del paquete de cálculos semiempíricos MOPAC, y en particular de los parámetros de la dureza, como concepto nuevo y útil dentro de la Química Orgánica, conducen a plantear, entre otras cosas, la posibilidad de llevar a cabo cálculos confiables que predigan, además de reactividades, estabilidades de especies químicas cuyo comportamiento experimental no se haya investigado, lo cual trae consigo una gran cantidad de beneficios tales como el ahorro de reactivos, de material, de equipo, de horas/investigador, etc.. La magia de predecir teóricamente, y de una manera confiable un comportamiento, constituye en sí un gran logro, un alcance de los recursos de cómputo como los que en la actualidad existen, y resulta ser, además, un triunfo de la Química Cuántica moderna. Por todo lo anterior, se llega a la convicción de que las aportaciones de la Química Teórica pueden ayudar a un desenvolvimiento óptimo de la Química Experimental, lo que sin duda llevará a avances muy grandes de la Química en general.

Capítulo VI

Referencias

- 1.- W.J. LeNoble
Highlights of Organic Chemistry
Marcel Dekker Inc., New York, 1974.
- 2.- B.J. Podlogar, W.A. Glausser, W.R. Rodríguez,
D.J. Raber
Journal of Organical Chemistry
53,2127-2129,1988.
- 3.- Gábor Náray - Szabó
Pure and Applied Chemistry
52,1565-1574, 1980.
- 4.- A.T. Balaban
Pure and Applied Chemistry
52,1409-1429, 1980.
- 5.- K. Jug, A.M. Köster
Journal of Physical Organic Chemistry
4,163-169, 1991.
- 6.- G.W. Wheland
Resonance in Organic Chemistry
John Wiley & sons, Inc., New York, 1955
- 7.- Z. Zhou, R.G. Parr.
Journal of the American Chemical Society
111,7371-7379, 1989.
- 8.- N. Mizoguchi
Chemical Physics Letters
106, num.5, 451,1984.
- 9.- P.J. Garrat
Aromaticity
John Wiley & sons, 1986.

- 10.- A.R. Katritzky, P. Barczynski, G. Musumarra,
D. Pisano, M. Szafran
Journal of the American Chemical Society
111,7-15,1989.
- 11.- M. Simonetta
Pure and Applied Chemistry
52,1957-1610,1980.
- 12.- J.A. Elvidge, L.M. Jackman
Journal of the Chemical Society
859-867, 1961
- 13.- W.C. Herndon
Pure and Applied Chemistry
52, 1459-1469, 1980
- 14.- J.I. Aihara
Journal of the American Chemical Society
99, 2048-2053, 1977
- 15.- T.G. Schmalz, C.L. Norris, W.H. Flygare
Journal of the American Chemical Society
95,7961-7967,1973
- 16.- A. Streitwieser, Jr.
Molecular Orbital Theory for Organic Chemists
John Wiley and Sons, Inc. New York, 1961.
- 17.- J. Kruszewski
Pure and Applied Chemistry
52, 1525-1540,1980
- 18.- K. Jug
Journal of Organic Chemistry
48,1344-1348,1983
- 19.- I. Rozas
Journal of Physical Organic Chemistry
5,74-82,1992
- 20.- J.I. Aihara
Journal of the American Chemical Society
98, 2750-2758, 1976
- 21.- H. Kollmar
Journal of the American Chemical Society
101, 4832-4843, 1979

- 22a.- R. Janoschek
Journal of Molecular Structure (Theochem)
229, 197-203, 1991
- 22b.-L.J. Schaad, B.A. Hess
Journal of Chemical Education
51, 640-643, 1974
- 22c.-M.J.S. Dewar, G.J. Gleicher
Journal of the American Chemical Society
87, 692, 1965
- 23.- R.C. Haddon, T. Fukunaga
Tetrahedron Letters
21, 1191-1192, 1980
- 24.- M. Randic, B.M. Gimarc, S. Nikolic, N. Trinajstić
Journal of Molecular Structure (Theochem)
181, 111-140, 1988
- 25.- B.A. Hess, L.J. Schaad
Journal of the American Chemical Society
93, 305-310, 1971
- 26.- A. Verbruggen
Bull. Soc. Chim. Belg.
91, num. 10, 1982
- 27.- J.M. Gaidis, R. West
Comments, Journal of Chemical Physics
46, 1218, 1967
- 28a.- Z. Zhou, H.V. Navangul
Journal of Physical Organic Chemistry
3, 784-788, 1990
- 28b.- R. B. Mallion
Pure and applied Chemistry
52, 1541-1548, 1980
- 29.- A. Vela, J.L. Gázquez
XIX Winter Meeting of Statistical Physics
Oaxtepec, Mex. World Scientific, 1990
- 30.- R.G. Pearson
Journal of Organic Chemistry
54, 1423-1430, 1989

- 31.- R.G. Pearson
Coordination Chemistry Reviews
100, 403-425, 1990
- 32.- R.G. Parr, R.G. Pearson
Journal of the American Chemical Society
105, 7512-7516, 1983
- 33a.- M. Berkowitz, R.G. Parr
Journal of Chemical Physics
88, 2554-2557, 1988
- 33b.- R.P. Iczkowski, J.L. Margrave¹
Journal of the American Chemical Society
83, 3547-3551, 1961
- 34a.- W. Yang, R.G. Parr
Proc. National Academic of Sciences
May 31, 1985
- 34b.- R.G. Parr, R.A. Donelli, M. Levy, W.E. Palke
Journal of Chemical Physics
68, 3801-3807, 1978
- 35a.- R.S. Mulliken
Journal of Chemical Physics
2, 782-793, 1934
- 35b.- T. Koopmans
Physica
1, 104, 1933
- 35c.- R.G. Pearson
Journal of Chemical Education
64, 561, 1987
- 36.- G.W. Wheland
Journal of the American Chemical Society
64, 900-908, 1942
- 37.- Z. Zhou, R.G. Parr
Journal of the American Chemical Society
112, 5720-5724, 1990
- 38.- J.B. Hendrickson, D.J. Cram, G.S. Hammond
Organic Chemistry
Mc.Graw-Hill, 1970

- 39.- G.A. Olah
Accts. Chem. Res.
4, 240-248, 1971
- 40.- K. Schofield
Aromatic Nitration
Cambridge University Press, 1980
- 41a.- G.A. Olah, Ripudaman Malhotra, S.C. Narang
Organic Nitro Chemistry Series
Nitration, Methods and Mechanisms
VCH Publishers, New York, N.Y. 1989.
- 41b.- J. Hine
Physical Organic Chemistry
Second Edition
McGraw-Hill Book Company. 1962
- 41c.- C. K. Ingold
Structure and Mechanism in Organic Chemistry
Second Edition
Cornell University Press
Ithaca. N. Y. 1969
- 41d.- E. D. Huges, C. K. Ingold, R. I. Reed
Journal of the Chemical Society
2400-2440, 1950
- 41e.- L. M. Stock
Progress in Physical Organic Chemistry
R. W. Taft, Editor
Vol. 12
Interscience, 1976
- 41f.- J. H. Reed
Advances in Physical Organic Chemistry
16, 1, 1978
- 41g.- G. A. Olah
Friedel and Crafts and Related Reactions
Interscience Pub. New York. 1963
- 41h.- R. T. Morrison R. N. Boyd
Química Orgánica
Fondo Educativo Interamericano, S. A. 1976

- 41i.- G. S. Hammond
Journal of the American Chemical Society
77, 334-338, 1955
- 42.- K.J. Szabó, A.B. Hönfeldt, S. Gronowitz
Journal of the American Chemical Society
114, 6827-6834, 1992
- 43.- J.H. Ridd
Accts. Chem. Res.
4, 248-253, 1971
- 44.- P.B.D. de la Mare, J.H. Ridd.
Aromatic Substitution, Nitration and Halogenation
Butterworths Scientific Publications
London, 1959
- 45a.- J.J.P. Stewart
Journal of Computer-Aided Molecular Design
4, num 1, 1-105, March 1990
- 45b.- W. Mendenhall, R. L. Scheaffer, D. D. Wackerly
Estadística Matemática con Aplicaciones
Grupo Editorial Iberoamérica. 1986
- 46.- B.A. Hess, L.J. Schaad
Journal of the American Chemical Society
93, 2413-2416, 1971
- 47.- M.J.S. Dewar, C. de Llano
Journal of the American Chemical Society
91, 789-795, 1969
- 48.- M.J.S. Dewar
Journal of the American Chemical Society
74, 3357-3363, 1952
- 49.- H.E. Fierz-David, R. Sponagel
Helv. Chim. Acta
26, 98-111, 1943
- 50.- Fedorow and Spryskow
Chem. Zentr. I.
1423, 1935 y II, 90

- 51.- P.M. G. Bavin
Thesis, London 1955
Anilinokrassotschaja Promyschlennost
4, 103, 627, 1934
- 52.- M.J.S. Dewar, T. Mole
Journal of the Chemical Society
1441-1443, 1956
- 53.- J. Schmidt, E. Heinle
Berl.
44, 1448-1503, 1911
- 54.- M.J.S. Dewar, E.W. T. Warford
Journal of the Chemical Society
3570-3572, 1956
- 55.- M.J.S. Dewar, E.W. T. Warford
Chemistry and Industry
January 28, 1956, pag. 98
- 56.- P.M.G. Bavin, M.J.S. Dewar
Journal of the Chemical Society
164-169, 1956
- 57.- R.G. Parr, J.L. Gázquez
Journal of Physical Chemistry
97, 3939-3940, 1993
- 58.- C.C. Barker, R.G. Emerson, J.D. Periam
Journal of the Chemical Society
4482-4485, 1955
- 59.- J. Schmidt
J. Prakt. Chem
9, 281, 1874
- 60.- E. Bamberger, C. Burgdorf
Berl.
23, 2433-2445, 1890
- 61.- M.S. Newman, J.A. Cathcart
Journal of Organic Chemistry
5, 618-622, 1940
- 62a.- M.J.S. Dewar, T. Mole, D.S. Urch, E.W.T. Warford
Journal of the Chemical Society
3572-3575, 1956

- 62b.-M.J.S. Dewar, T. Mole, W.T. Warford
Journal of the Chemical Society
3581-3586, 1956
- 62c.-Bell, Kenyon, Robinson
Journal of the Chemical Society
1239, 1926
- 62d.-Jenkins, McCullough, Booth
Ind. Eng. Chem.
22, 31, 1930
- 62e.-C.J. Billing, R.O.C. Norman
Journal of the Chemical Society
3885-3888, 1961
- 62f.-R. Taylor
Tetrahedron Letters
6093-6095, 1966
- 62g.-R.G. Coombes, J.G. Golding
Tetrahedron Letters
10, 771-774, 1976
- 62h.-R. Taylor
Journal of the Chemical Society B
727-733, 1966
- 62i.-K.R. Buck, R.S. Thomson
Chemistry and Industry
882, March 1962
- 63.- *Elsevier's Enciclopedia of Organic Chemistry*
Ed. by E. Joseph and R. Barlin
Springer-Berlag. 1940.
- 64.- *Chemistry of Carbon Compounds*
E.H. Rodd ed.
Aromatic Compounds
Amsterdam, Elsevier Publishing Co. 1951
- 65.- Windaus y Renhak
Z. Physiol. Chem.
249, 256, 1937
- 66.- L.F. Fieser, H.B. Hershberg
Journal of the American Chemical Society
61, 1565-1574, 1939

67.- E.H.Rodd.

Supplement of the second edition

Editor S. Coffey of Rodd's Chemistry of Carbon
Compounds.

Edited by M.F. Ansell.

Amsterdam, Elsevier Scientific, 1973.

68.- M.J.S. Dewar, T. Mole, E.W.T. Warlord

Journal of the Chemical Society

3576-3580, 1956

Fe de erratas

1.- En la página 9 aparece "los calores de combustión están sujetos a errores experimentales relativamente altos." El término "relativamente altos" se refiere a que por ejemplo, en el caso del benceno, cuyo calor de combustión es 789 kcal/mol, si se registra un error de 0.1%, estaríamos hablando de 0.79 kcal/mol. Por otro lado, en el caso del calor de hidrogenación, que para el benceno tiene un valor de 49.8 kcal/mol, el mismo porcentaje de error equivaldría a 0.05 kcal/mol, lo cual resulta ser una gran diferencia con respecto al error señalado para el caso de los calores de combustión.

2.- En la página 11, en la que se hace mención a que "la concordancia de las diferentes energías de resonancia es buena", se desea manifestar que la gran cantidad de modalidades de cálculo para la energía de resonancia, señalan valores que en todos los casos de sistemas aromáticos son muy altos, comparados con los sistemas que no presentan aromaticidad. La diversificación de los métodos para la determinación de la energía de resonancia no permite señalar un valor para el porcentaje de concordancia, pues cada método considera diferentes factores, por lo cual arroja diferentes valores numéricos. El tratamiento de la energía de resonancia merecería, por lo amplio de su contenido, todo un complejo trabajo de investigación bibliográfica.

