

APLICACION DE LA TEORIA DE LAS PERTURBACIONES AL BIFENILO Y A LAS FENILPIRIDINAS *

Marcel Ewert S.

Resumen

A partir de la perturbación introducida en el Bifenilo por la torsión de la molécula alrededor del eje principal, calculamos, según la aproximación de Hückel, la energía de la banda principal de este compuesto en solución en el n. heptano, utilizando los valores experimentales de λ_{\max} para esta banda en el estado sólido, en solución y en el estado vapor. Los valores de los coeficientes de Hückel que resultan del cálculo anterior, permiten a su turno la obtención de la energía de transición de la misma banda para la orto, la meta y la parafenilpiridina. La posición relativa de λ_{\max} corresponde a los desplazamientos observados para estos compuestos.

ABSTRACT

The energy diagram of twisted Diphenyl in solution in n-Heptane is obtained in the Hückel approximation by means of 2^d order perturbation and correlation of the experimental values of λ_{\max} (principal band) of the solid, the solution and the vapor. Using the corresponding Hückel coefficients, a further perturbation calculation gives the same band transition energy of the ortho, meta and para Phenylpyridines, in solution in the same solvent. The relative position of λ_{\max} corresponds to the experimentally observed band displacements for these compounds.

* Trabajo presentado al 7o. Congreso Nacional de Ingenieros Químicos y Químicos, Barranquilla, 1971.

1. La teoría de las perturbaciones permite fácilmente obtener los coeficientes de Hückel y las energías de los orbitales de un sistema cuando los valores de α , la integral de Coulomb y de β , la integral de intercambio, varían respectivamente en $\delta\alpha_\mu$ y $\delta\beta_{\rho\sigma}$, (centro μ , enlace $\rho-\sigma$). Las fórmulas correspondientes fueron calculadas inicialmente por Coulson y Longuet Higgins⁽¹⁾, reproducidas, entre otros, en Streitwieser⁽²⁾, y se encuentran en su forma más práctica en el reciente texto de Heilbronner y Bock⁽³⁾.

La torsión alrededor del enlace 6-7 del Bifenilo introduce una variación en el valor de la integral de intercambio, de la cual resulta una variación de la energía en el J-ésimo orbital cuyo valor es, en el segundo orden:

$$\delta x_J = -2c_{J6}c_{J7}(1 - \cos \theta) + \sum_{K \neq J}^n \frac{(c_{J6}c_{K7} + c_{J7}c_{K6})^2 (1 - \cos \theta)^2}{x_J - x_K} \quad (1)$$

donde los coeficientes de Hückel $c_{J\mu}, c_{K\sigma}$ y las energías x_J, x_K se refieren al sistema no perturbado, mientras que θ es el ángulo interplanar.

Por otra parte, una variación $\delta\alpha_\mu$ en el valor de la integral de Coulomb relativa al centro μ conduce a una variación de energía, también en el segundo orden, dada por

$$\delta x_J = -c_{J\mu}^2 \delta\alpha_\mu + c_{J\mu}^2 (\delta\alpha_\mu)^2 \sum_{K \neq J}^n \frac{c_{K\mu}^2}{x_J - x_K} \quad (2)$$

En el caso considerado, la variación $\delta\alpha_\mu$ resultará de la sustitución de un C por un N, lo que permite pasar del bifenilo a las fenilpiridinas, y obtener así indicaciones cualitativas sobre la energía de la banda principal.

2. BIFENILO.

Según Heilbronner y Bock⁽³⁾, las energías de los orbi-

tales moleculares están dadas por los valores señalados en el diagrama de energías, Fig. 1. La numeración de los átomos es la siguiente:

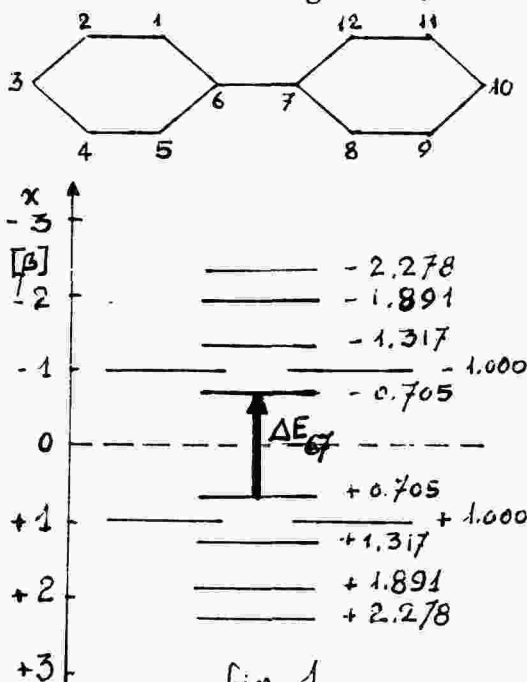


fig. 1.

Los cálculos que condujeron a los valores indicados en el diagrama se refieren a una molécula plana y aislada, es decir, según este modelo, $\theta = 0$. En estado sólido, la molécula también es plana y por consiguiente, en cuanto a la geometría se refiere, el modelo de Hückel corresponde al estado sólido.

Desde luego, en este estado existen numerosas interacciones que modificarán el potencial que ha de introducirse en la ecuación de Schrödinger, y que se desprecian en el modelo de Hückel. Pero teniendo en cuenta el grado de aproximación generalmente obtenido en esta teoría, consideramos, para los fines de este trabajo, que el modelo de Hückel es una aproximación satisfactoria al biphenilo en estado sólido. Por lo tanto, la energía de la transición correspondiente a la banda principal será:

$$\Delta E_6 \text{ (sólido)} = 1,410\beta \quad \theta = 0^\circ \quad (3)$$

En estado de vapor y a baja presión, las moléculas pueden considerarse libres de interacciones con sus vecinas, y en primera aproximación, como aisladas pero torcidas. Dentro del cuadro de la teoría de Hückel, no existe razón alguna para atribuir un valor determinado al ángulo interplanar, y todos los valores de θ desde 0 hasta $\frac{\pi}{2}$ son igualmente probables. Como lo hemos indicado en la fórmula (1), una torsión de un ángulo θ produce una perturbación.

$$\delta\beta = - (1 - \cos \theta)$$

Debido a la igual probabilidad para todos los valores de θ , tomamos para $\cos \theta$ el valor más probable, dado por la relación:

$$\langle \cos \theta \rangle = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta \, d\theta = \frac{1}{2} \quad (4)$$

(En esta relación, $\sin \theta \, d\theta$ es la probabilidad de que el ángulo interplanar tenga un valor comprendido entre θ y $\theta + d\theta$, teniendo en cuenta el rango total de la variación posible).

Al introducir el valor de $\cos \theta = \frac{1}{2}$ en la relación (1) obtenemos para la energía de la transición en el estado vapor:

$$\Delta E_{67} = 1.682\beta \text{ para } \langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{2} \rightarrow \langle \theta \rangle = 60^\circ \quad (5)$$

es decir, un desplazamiento hacia el violeta, de acuerdo a la experiencia, (5).

En una solución, la torsión alrededor del eje 6-7 está restringida y no existen argumentos a priori para fijar el va

lor de θ . Entonces, para obtener este valor, repar-
tamos la diferencia entre los valores de la energía

ΔE_{67} correspondiente al estado sólido ($\theta = 0^\circ$)
y el estado vapor ($\theta = 60^\circ$) proporcionalmente a las
energías observadas espectroscópicamente (4) (5) de
acuerdo al siguiente cuadro:

Estado del Compuesto	θ	ΔE_{67} Hückel	ΔE_{67} Experiment.
Forma Plana	0	$1,410\beta$	40.080 cm^{-1}
Solución	x	y	40.486 cm^{-1}
Vapor	60	$1,682\beta$	41.876 cm^{-1}

Obtenemos para la solución en el n. heptano:

$$y = \Delta E_{67} = 1,466\beta \quad (6)$$

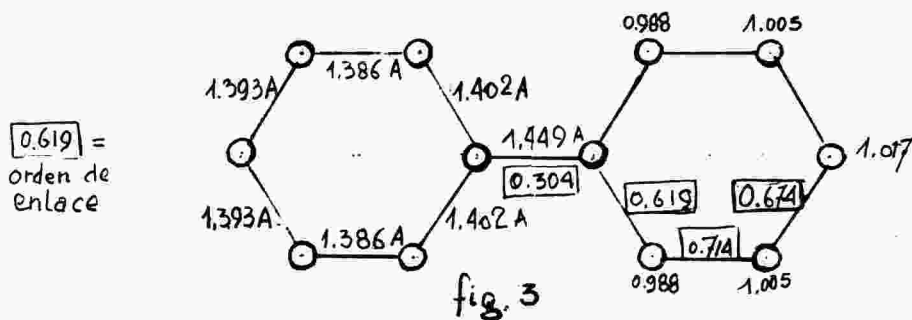
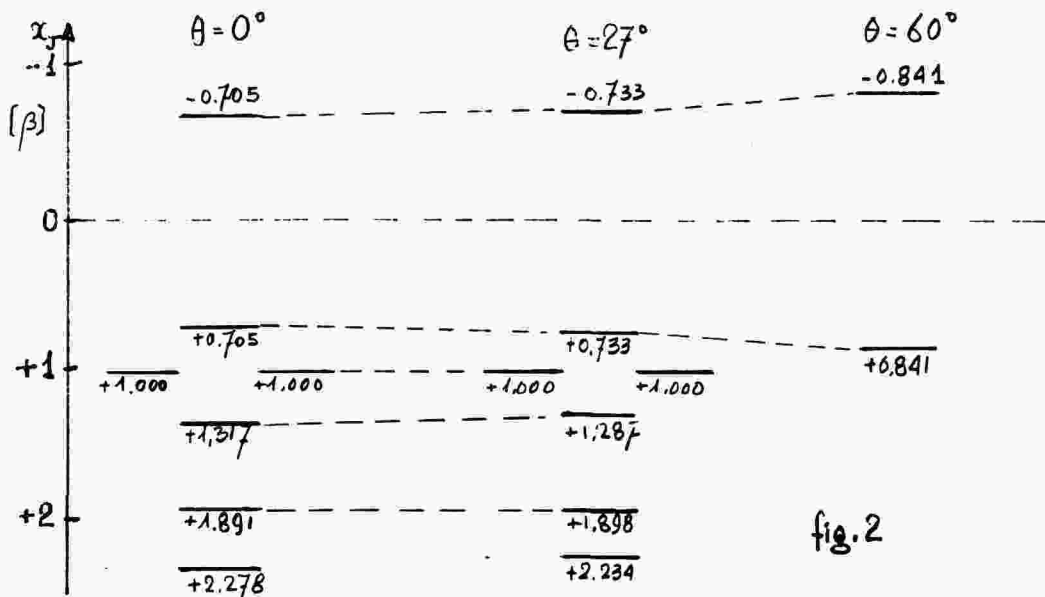
y por correlación resulta $\theta = 27^\circ$, en acuerdo sa-
tisfactorio con Suzuki⁽⁵⁾, que encuentra $\theta = 22^\circ$.

Con estos datos calculamos las energías para una mo-
lécula torcida a 27° , y que representará, con las mis-
mas limitaciones que para el sólido, una molécula
de bifenilo en solución con el n. heptano.

(Los resultados se dan a continuación, Figuras 2 y 3.)

La torsión no remueve la degeneración de los orbita-
les ψ_4 y ψ_5 .

A partir de los coeficientes de las funciones de onda
para $\theta = 27^\circ$, calculamos la densidad electrónica,
el orden de enlace y las distancias interatómicas:



La torsión no modifica sustancialmente las densidades electrónicas salvo para los carbonos 3 y 10. Finalmente, observamos una pequeña variación de la energía π total del sistema.

Bifenilo plano 16.382 β

Bifenilo en solución 16.304 β

Esta diferencia no parece significativa.

3. FENILPIRIDINAS.

Según Streitwieser⁽²⁾, la sustitución de un C por un N intro

duce las siguientes perturbaciones:

$$\text{Integral de Coulomb } \langle \mu | \hat{h} | \mu \rangle = 0,5\beta \rightarrow \int d\mu = 0,5\beta$$

$$\text{Integral de Intercambio } \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle = \beta \rightarrow \delta/\mu\nu = 0$$

Tomamos como modelo no perturbado la molécula torcida a 27° calculada en el parágrafo anterior. Los resultados, limitados a la transición $\psi_6 \rightarrow \psi_7$ son los siguientes:

No per- turbado	Primer orden	Segundo orden
--------------------	-----------------	------------------

$$o. C_{11}H_9N \begin{cases} x_7 = (-0,733 + 0,042 + 0,017)\beta = -0,674\beta \\ x_6 = (+0,733 + 0,042 - 0,017)\beta = +0,758\beta \end{cases}$$

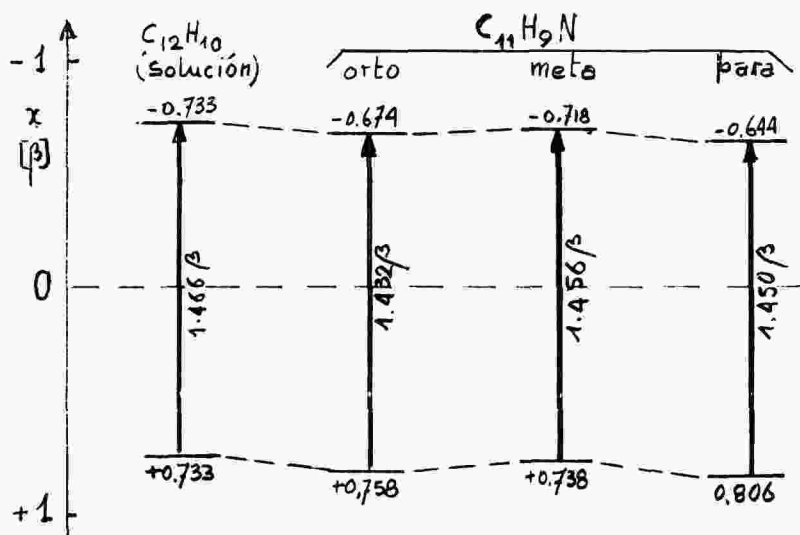
$$\underline{\Delta E_{67} = 1,432\beta}$$

$$m. C_{11}H_9N \begin{cases} x_7 = (-0,733 + 0,010 + 0,005)\beta = -0,718\beta \\ x_6 = (+0,733 + 0,010 - 0,005)\beta = +0,738\beta \end{cases}$$

$$\underline{\Delta E_{67} = 1,456\beta}$$

$$p. C_{11}H_9N \begin{cases} x_7 = (-0,733 + 0,081 + 0,008)\beta = -0,644\beta \\ x_6 = (-0,733 + 0,081 + 0,008)\beta = +0,806\beta \end{cases}$$

$$\underline{\Delta E_{67} = 1,450\beta}$$



Cualitativamente, vemos que la mayor longitud de onda corresponde a la ortofenilpiridina, la menor al compuesto meta, y un valor intermedio al compuesto para.

Podemos comparar estas previsiones con los resultados experimentales obtenidos en nuestros laboratorios⁽⁶⁾, para la banda principal de estos compuestos en solución en el n. heptano.

Compuesto	ΔE_{67} calculado	λ_{max} experimental	ΔE cm^{-1}	β cm^{-1}	β eV
Orto	$1,432\beta$	249 $m\mu$	40161	28045	3,47
Meta	$1,456\beta$	243 "	41152	28263	3,50
Para	$1,450\beta$	247 "	40486	27921	3,46

Observamos que efectivamente, las longitudes de onda se sitúan en el orden previsto por los cálculos.

$$\lambda_{Orto} > \lambda_{para} > \lambda_{meta}$$

$$249 \text{ m}\mu > 247 \text{ m}\mu > 243 \text{ m}\mu$$

y que además el valor de β es satisfactoriamente constante para los tres compuestos, con un valor promedio de 28076 cm^{-1} .

Para el bifenilo en solución (en el mismo solvente) hemos obtenido $\lambda_{\text{max}} = 247 \text{ m}\mu$, lo que conduce, con el valor calculado para $\Delta E_{67} = 1,466\beta$

a

$$\beta = 27616 \text{ cm}^{-1} ; 3,42 \text{ eV}$$

La pequeña diferencia entre este valor y el promedio obtenido para las fenilpiridinas, 460 cm^{-1} o sea del orden de 1,6%, es sin embargo suficiente para impedir una previsión respecto al desplazamiento de λ_{max} al pasar del bifenilo a las fenilpiridinas. En efecto, los cálculos indicarían, suponiendo un mismo valor para β , que todas las longitudes de onda deberían desplazarse hacia el rojo, mientras que los resultados experimentales únicamente confirman este hecho para el compuesto orto. No hay variación para la p. fenilpiridina y se observa un desplazamiento hacia el violeta para el compuesto meta.

Por otra parte, la frecuencia absorbida es la misma para el bifenilo en solución y para la p. fenilpiridina, ($247 \text{ m}\mu$), por lo tanto la energía de la transición es la misma para ambos compuestos.

Los cálculos anteriores dan $1,466\beta$ y $1,450\beta$ respectivamente; por consiguiente, una diferencia del orden del 1% entre las energías no tiene significado cuantitativo, mientras no se conozcan los valores de β con mayor precisión.

Es por lo demás notable que se obtenga una coincidencia de este orden, a pesar de haber introducido dos perturbaciones sucesivas en el modelo inicial y efec-

tuado una interpolación bastante arbitraria. Esto no hace sino confirmar una vez más el interés del método de Hückel para el estudio teórico de los compuestos orgánicos.

4. PARTE EXPERIMENTAL.

Ayuso y Trejus⁽⁶⁾ realizaron el estudio experimental.

Las tres fenilpiridinas se prepararon y se aislaron por cromatografía de gases modificando para tal efecto un cromatógrafo analítico para permitir la recolección y la purificación de los tres compuestos. Los espectros U.V e IR se obtuvieron con instrumentos de alta resolución; (Perkin Elmer 450 y 521 respectivamente). Los detalles de este trabajo fueron publicados anteriormente en la Revista del Departamento de Química de la Universidad Nacional

Universidad Nacional de Col.
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Laboratorio de Fisicoquímica

BIBLIOGRAFIA

1. C.A. Coulson and H.C. Longuet Higgins. Proc. Roy. Soc. A 192, 16, 1947.
2. A. Streitwieser Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. J. Wiley and Sons. N. Y. 1961.
3. E. Heilbronner, H. Bock. "Das HMO-Modell und seine Anwendung." Verlag Chemie. Weinheim. 1968.
4. G. Hernández y J. L. Villaveces. Tesis, Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química. 1968.
5. H. Suzuki. Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1340. 1959.
6. E. Ayuso y A. Trejus de Kumpis. Tesis, Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química. 1969. - Revista Colombiana de Química N° 1; Septiembre 1971. p. 56.