

Una Técnica Omega Biparamétrica Mejorada para Cálculos con Orbitales Moleculares

IV-Momentos Dipolares de Algunos Hidrocarburos No-Bencenoides

Dora J. Barbiric, Eduardo A. Castro y Francisco M. Fernández
INIFTA, Sección de Química Teórica, La Plata, Argentina

SUMARIO

Se han calculado los momentos dipolares de algunos hidrocarburos no-bencenoides por medio de una técnica omega biparamétrica mejorada. Los resultados obtenidos son mejores que aquéllos calculados por el método de Huckel y la técnica omega convencional, y son comparables con los obtenidos por métodos más sofisticados.

ABSTRACT

Dipole moments of some non-benzenoid hydrocarbons have been calculated by means of an improved two-parameter omega technique. The results obtained are better than those calculated by the Huckel method and the conventional omega technique, and they are comparable to those computed from more sophisticated methods.

INTRODUCCION

Diferentes métodos semiempíricos de cálculo de estructuras electrónicas moleculares que emplean ciertas variantes del método PPP (Pariser-Parr-Pople) fueron presentados para hidrocarburos no-saturados. El objetivo primordial de estos procedimientos es mantener la sencillez computacional de la Teoría de Hückel y al mismo tiempo tener en cuenta, de un modo promedio, las integrales multicéntricas en la formulación de los elementos de matriz del Hamiltoniano electrónico.

En un trabajo reciente, hemos ofrecido un nuevo método semiempírico del tipo Técnica Omega(1) denominado ITPOT, (Improved Two-Parameter Omega Technique) a los fines de estudiar las propiedades fisicoquímicas de los sistemas orgánicos no-saturados. La aplicación de esta técnica al cálculo de longitudes de unión, potenciales de ionización y transiciones electrónicas para hidrocarburos aromáticos(1) y polienos(2), así como el

análisis de la aromaticidad de hidrocarburos semibencenoides y no-bencenoides(3) mostró claramente las bondades de la misma, ya que se lograron excelentes acuerdos teórico-experimentales.

El objeto de esta nota es el de presentar los resultados de momentos dipolares de algunos hidrocarburos no-bencenoides, obtenidos a partir de la ITPOT, y proseguir así con esta serie de trabajos vinculados al estudio y la aplicación de esta técnica omega biparamétrica.

Hemos elegido siete hidrocarburos no-bencenoides para los cuales existen datos experimentales de la geometría molecular y que fueron objeto recientemente de un cálculo basado en una técnica omega autoconsistente(4).

Como la formulación del método ITPOT y los detalles de procedimiento computacional fueron dados con detalle en la Ref. 1, no los presentaremos aquí para evitar repeticiones ociosas. El lector interesado en tales detalles puede consultar la bibliografía pertinente.

En la Tabla I se muestran los valores de momentos dipolares de las moléculas fulveno, azuleno, acepleiadileno, naftazuleno, pentalenoheptaleno, cicloheptacenaftaleno y cicloheptafluoreno, calculados por nuestro método ITPOT junto con los resultados obtenidos por otros métodos. Debido al inconveniente de la no existencia de determinaciones experimentales completas de momentos dipolares, debemos complementar nuestra comparación con otros valores teóricos.

Hemos empleado los datos estructurales reportados por Birss y Dasgupta(5) y Dasgupta(6), en cuyos trabajos pueden consultarse las fórmulas químicas estructurales respectivas.

Los resultados obtenidos muestran claramente que los valores de momentos dipolares calculados por el método ITPOT son mucho mejores que los determinados por el Método de Huckel y los de la Técnica Omega convencional. Así mismo, nuestros valores son de calidad comparable a los de la técnica omega autoconsistente y en algunos casos similares a los determinados por medio de procedimientos autoconsistentes mucho más elaborados, donde las interacciones electrónicas se calculan explícitamente.

Creemos que estas observaciones ofrecen nueva justificación a la introducción del método semiempírico ITPOT, el cual a través de un proceso computacional muy simple, permite lograr resultados totalmente comparables a los logrados por método más sofisticados, a la vez que supera notorias deficiencias de métodos menos elaborados de cálculos con Orbitales Moleculares, tales como el procedimiento de Huckel y la Técnica Omega.

TABLA 1

**MOMENTOS DIPOLARES DE ALGUNOS HIDROCARBUROS
NO-BENCENOIDES (en unidades Debye)**

Hidrocarburo	Método de Huckel	Técnica Omega	T. Omega SCF	Método SCF	ITPOT	Exp.
Fulveno	4.75	2.70	1.96	-	1.27	1.2 ^x
Azuleno	6.41	4.70	1.99	1.79 ^a 2.20 ^b 2.20 ^c 2.74 ^d	2.61	1.0 ^x
Acepleiadileno	8.47	6.89	5.30	1.15 ^a 2.06 ^b	4.23	0.5 ^y
Naftazuleno	5.93	4.53	3.64	1.71 ^a 1.70 ^b	6.12	-
Pentalenoheptaleno	5.74	4.45	3.40	1.68 ^a 1.51 ^b	1.84	-
Cicloheptacenaftileno	4.37	3.47	2.67	0.60 ^a 0.87 ^b	3.84	-
Cicloheptafluoreno	10.09	8.10	4.39	4.28 ^a 4.00 ^b 3.54 ^c 4.25 ^d	5.19	-

- a: Lo, D.H., and Whitehead, M. A. Can. J. Chem. 46: 2027 (1968).
b: Chung, A.L. H., and Dewar, M. J. S., J. Chem. Phys. 42: 756 (1965).
c: Dewar, M. J. S., and Harget, A. J., Proc. Roy. Soc (London) A315: 443, 457 (1970).
d: Yamaguchi, H., Nakajima, T., and Kuni, T. L., Theor. Chim. Acta (Berl.) 12: 349 (1968).
x: Wheland, C. W., and Mann, D. E., J. Chem. Phys. 17: 264 (1949).
y: Pitt, D. A., Petro, A. J., and Smyth, C. P., J. Amer. Chem. Soc. 79: 5633 (1975).

REFERENCIAS

1. Castro, E.A., and Fernández, F. M. An improved two-parameter omega technique for molecular orbital calculations. I. The ITPOT method. *Rev. Roum. Chim.* 25: 635-641, 1980.
2. Castro, E. A., and Fernández, F. M. An improved two-parameter omega technique for molecular orbital calculations. II. Polynesies, *Rev. Roum, Chim.* 25: 643-650, 1980.
3. Castro, E. A., and Fernández, F. M. An improved two-parameter omega technique for molecular orbital calculations. III. Aromaticity of some semibenzenoid and non-benzenoid hydrocarbons (enviado para ser considerada su publicación).
4. Ray, P. R., Mukhopadhyay, A. K., and Mukherjee, N. G. Dipole moments of some non-benzenoids calculated by self-consistent omega-technique, *J. Indian Chem. Soc.* LVII: 608-609, 1980.
5. Birss, F. W., and Dasgupta, N. K., Theoretical studies of nonbenzenoid hydrocarbons: 16- π electron systems. *Can. J. Chem.* 49: 2840-2849, 1970.
6. Dasgupta, A., and Dasgupta, N. K., Ground state properties of some nonbenzenoid hydrocarbons. *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 33: 177-181, 1974.