

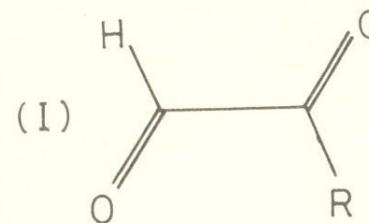
9. - Ramón M. Sosa "Anales de la Facultad de Química", 1977, 111-151.
10. - QCPE Programa# 249 (VSS) adaptado para la computadora de la DICUR por la cátedra de Química Cuántica.
11. - G. Tappi, Gazz. Chim. Ital., 71, 11 (1941).
12. - a) J.H.D. Eland "Photoelectron Spectroscopy", Butterworths, 1974.
b) J.W. Rabalais "Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy". Wiley, 1977.
13. - P.A. Clark y col. Tetrahedron 29 (19) 3185 (1973).
14. - C.E. Castellú y O.N. Ventura "Aumento de la resolución de Espectros" (Comunicación presentada a las Jornadas de la Facultad de Química, 1979).

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA DESLOCALIZACION EN LA CONFORMACION DE DERIVADOS DEL GLIOXAL

OSCAR N. VENTURA*

INTRODUCCION

En un trabajo anterior /1/ expusimos la importancia de investigar propiedades del compuesto representado en la figura 1. En este artículo presentamos un estudio preliminar que muestra de una forma semicuantitativa la variación de la conformación en derivados del glioxal (I).



cuando R se sustituye por grupos que presentan deslocalización electrónica.

GEOMETRIAS, METODOS Y CONFORMACIONES

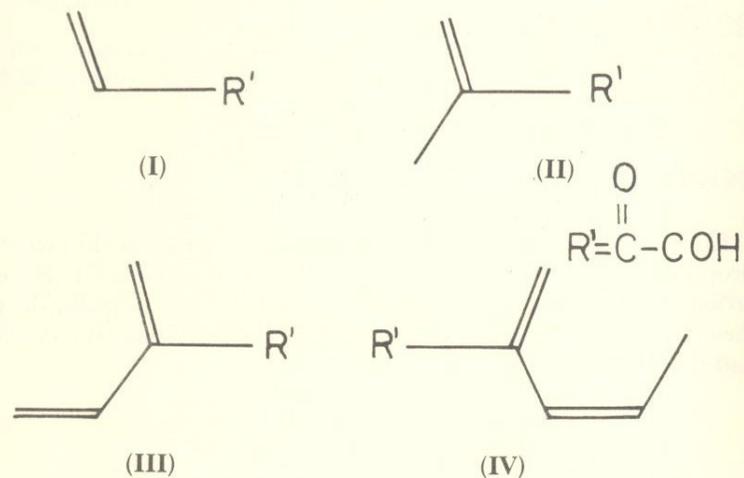
El método adoptado fue el de tomar series de hidrocarburos conjugados congelados en conformaciones predeterminadas y con estos sustituyentes calcular la diferencia energética *cis-trans*

*Cátedra de Química Cuántica, Facultad de Química.

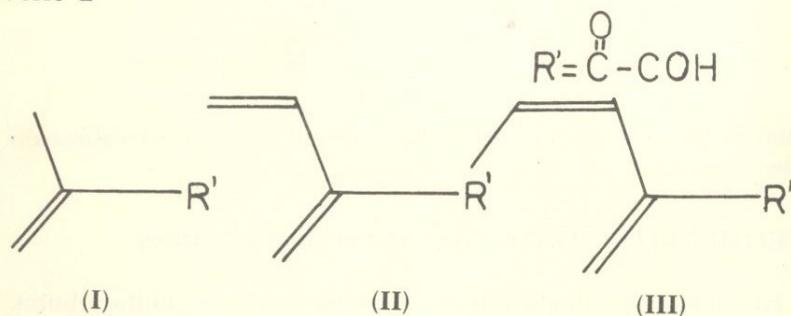
usando el método CNDO/2 y el método INDO /2/. Para calcular las coordenadas de los átomos involucrados se tomaron dos conjuntos de parámetros geométricos standard. Uno de ellos se tomó de Sutton /3/ y otro de un artículo de Pople y Gordon /4/.

Los cálculos realizados se distribuyeron en series. Las dos series calculadas con las coordenadas de Sutton fueron:

Serie 1

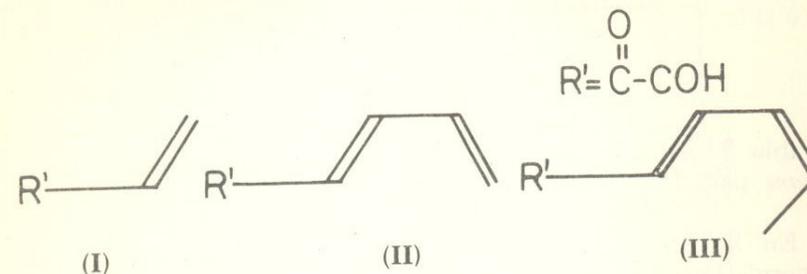


Serie 2



Ambas series se calcularon con el método CNDO/2 y el INDO. Con los parámetros de Pople y Gordon se calculó sólo una serie y se usó el método CNDO/2.

Serie 3



Para el cálculo de la distribución de cargas en la molécula se usó el programa VSS de cálculo y graficación de curvas isopotenciales proporcionado por el QCPE.

RESULTADOS

En las tablas 1, 2, y 3 se dan las diferencias de energía entre las conformaciones *cis* y *trans* en Kcal/mol para cada una de las series.

Serie I	E (trans)-E(cis) (kcal/mol)	
	CNDO/2	INDO
I	2.35	3.60
II	0.65	1.30
III	-1.40	0.35
IV	-4.01	-2.44

Tabla 1. Diferencia de energía entre las conformaciones *cis* y *trans* para la 1ª serie.

Serie II	E (trans)-E(cis) (kcal/mol)	
	CNDO/2	INDO
I	1.48	2.25
II	-0.56	0.39
III	-3.42	-1.93

Tabla 2. Diferencia de energía entre las conformaciones *cis* y *trans* para la 2ª serie.

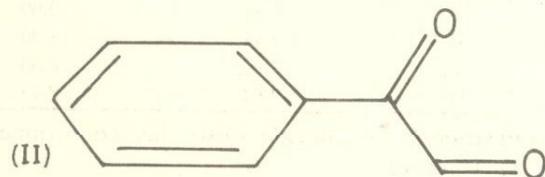
Serie III	E (trans) - E(cis) (kcal/mol)
I	0.84
II	0.28
III	-0.30

Tabla 3. Diferencia de energía entre las conformaciones *cis* y *trans* para la 3ª serie (sólo CNDO/2).

En los tres casos se observa una suave progresión de la energía hacia la estabilización de la forma *cis*. En las figuras 2 y 3 se muestran los mapas isopotenciales de dos de las moléculas usadas en los cálculos, en las 2 conformaciones (*cis* y *trans*).

Finalmente en las figuras 4, 5, y 6 se ha graficado las diferencias de energía en kcal/mol contra el número de átomos de carbono del grupo sustituyente. Se observa que se obtienen líneas razonablemente rectas siendo ésto una consecuencia de que la deslocalización electrónica en las series (y por la forma en que éstas están construidas) es proporcional al número de carbonos del grupo sustituyente. El caso más interesante está dado por la serie III en la cual el coeficiente de correlación de la recta es -0.99995.

También se calcularon las diferencias energéticas para el fenilglioxal (II).



Estas diferencias se dan en la Tabla 4.

Coordenadas según	E(trans)-E(cis) (kcal/mol)	
	CNDO/2	INDO
Sutton	-5.95	-4.01
Pople y Gordon	-0.93	---

Tabla 4. Diferencias energéticas para las conformaciones *cis* y *trans* del fenilglioxal según distintas coordenadas.

Extrapolando de las gráficas para el número de carbonos del núcleo bencénico (6) obtenemos los siguientes valores (Tabla 5).

Nº de serie	E(trans)-E(cis) (kcal/mol)	
	CNDO/2	INDO
1	-5.89(1.0)	-4.07(1.5)
2	-5.73(3.7)	-3.94(1.8)
3	-0.87(6.5)	

Tabla 5. Diferencias de energías para las conformaciones *cis* y *trans* del fenilglioxal extrapoladas de las gráficas. (Entre paréntesis se da el porcentaje de error).

Como se observa, la coincidencia entre los valores calculados y los deducidos es muy buena lo cual era de esperar en cierto sentido debido a que el fenilglioxal es el límite lógico de cada serie si se sigue añadiendo carbonos hasta cerrar el ciclo.

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones son las siguientes.

1. - La deslocalización en el sustituyente afecta la molécula favoreciendo la conformación *cis* frente a la *trans*.
2. - Esta variación se realiza en forma gradual como un equilibrio de repulsiones: oxígeno-oxígeno y oxígeno-sistema conjugado.
3. - Por lo menos en ciertas situaciones puede obtenerse el valor de la diferencia *cis-trans* del fenilglioxal a partir de moléculas más sencillas con bastante exactitud. Esto permite efectuar cálculos con métodos más complicados usando menos tiempo de máquina.
4. - La dependencia de los valores absolutos de las diferencias energéticas con el sistema de parámetros geométricos escogido es crítica pero la relación entre las energías parece quedar invariable.

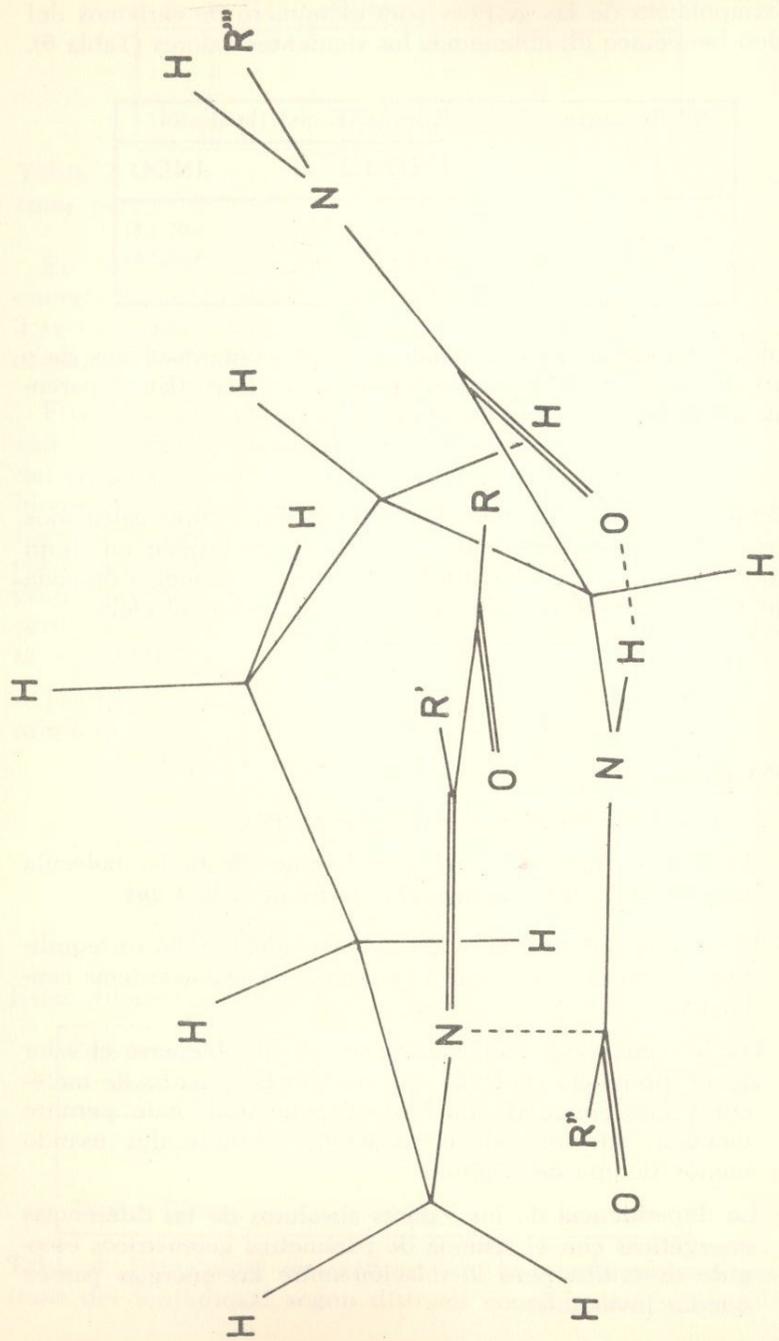
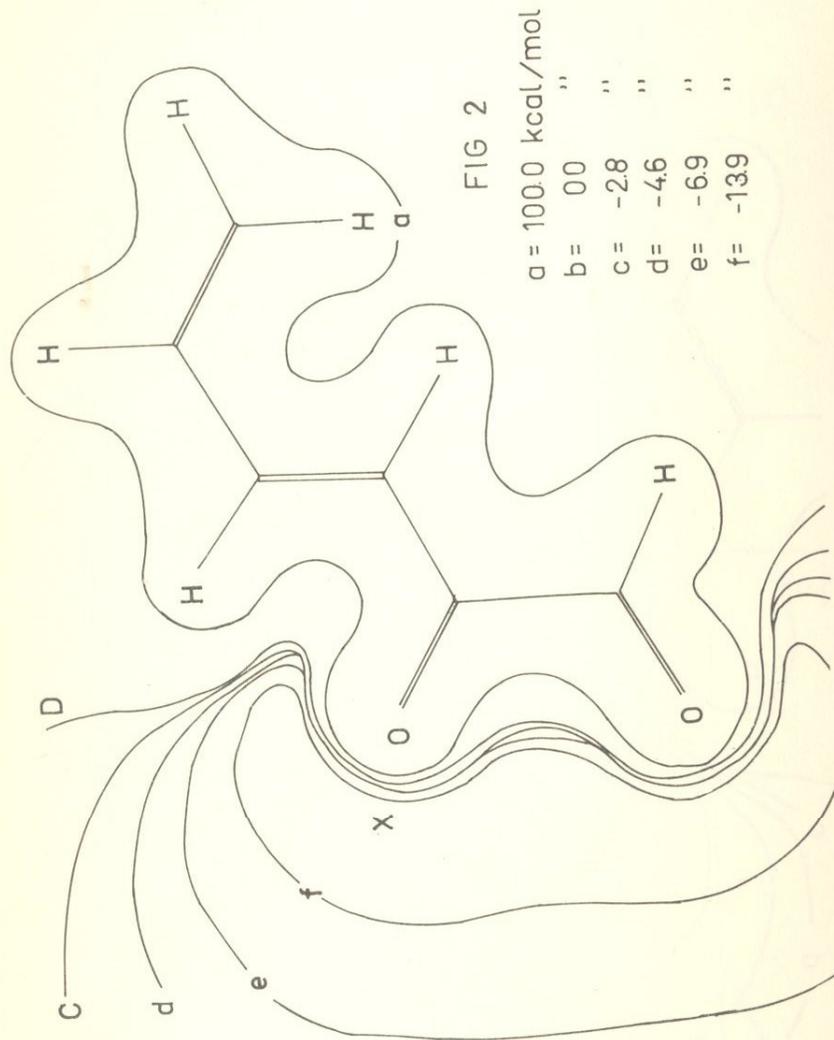


FIG 1



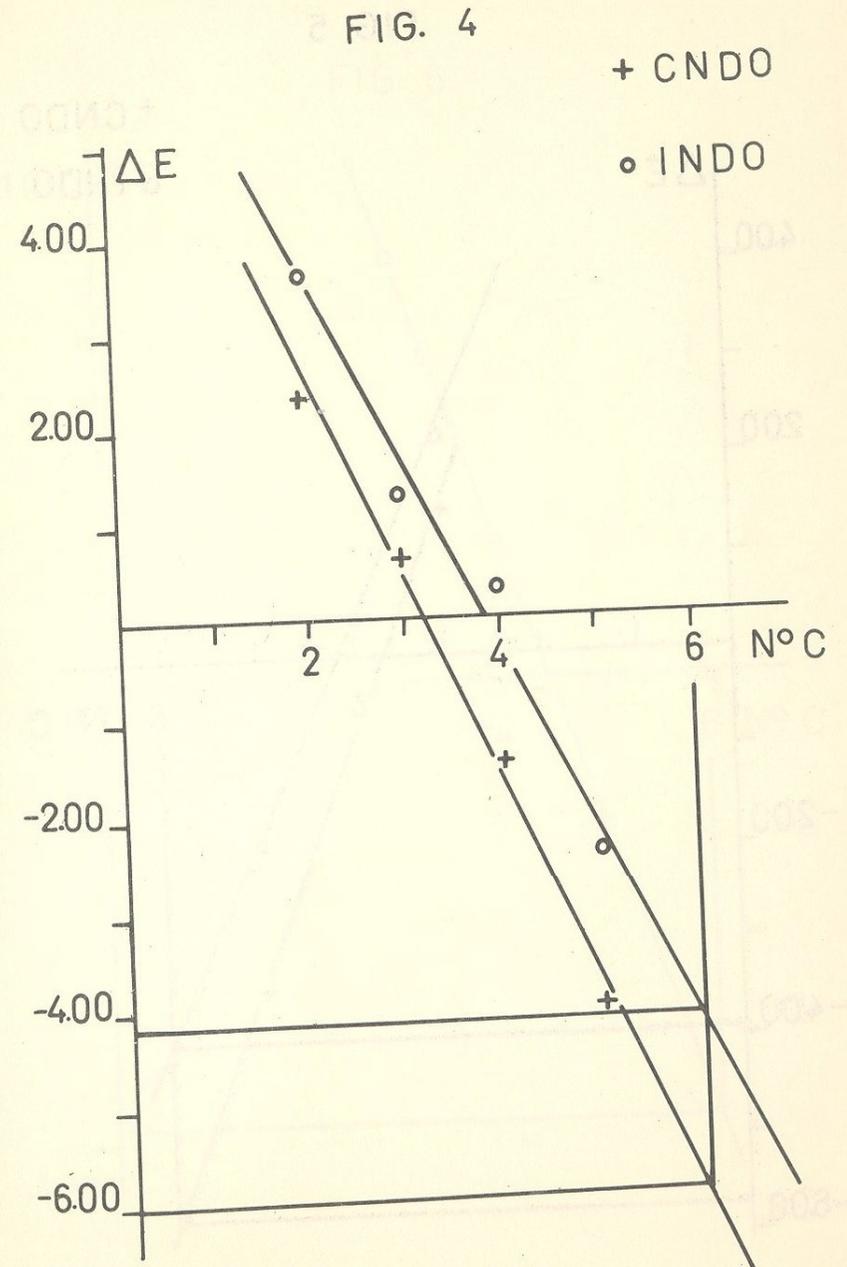
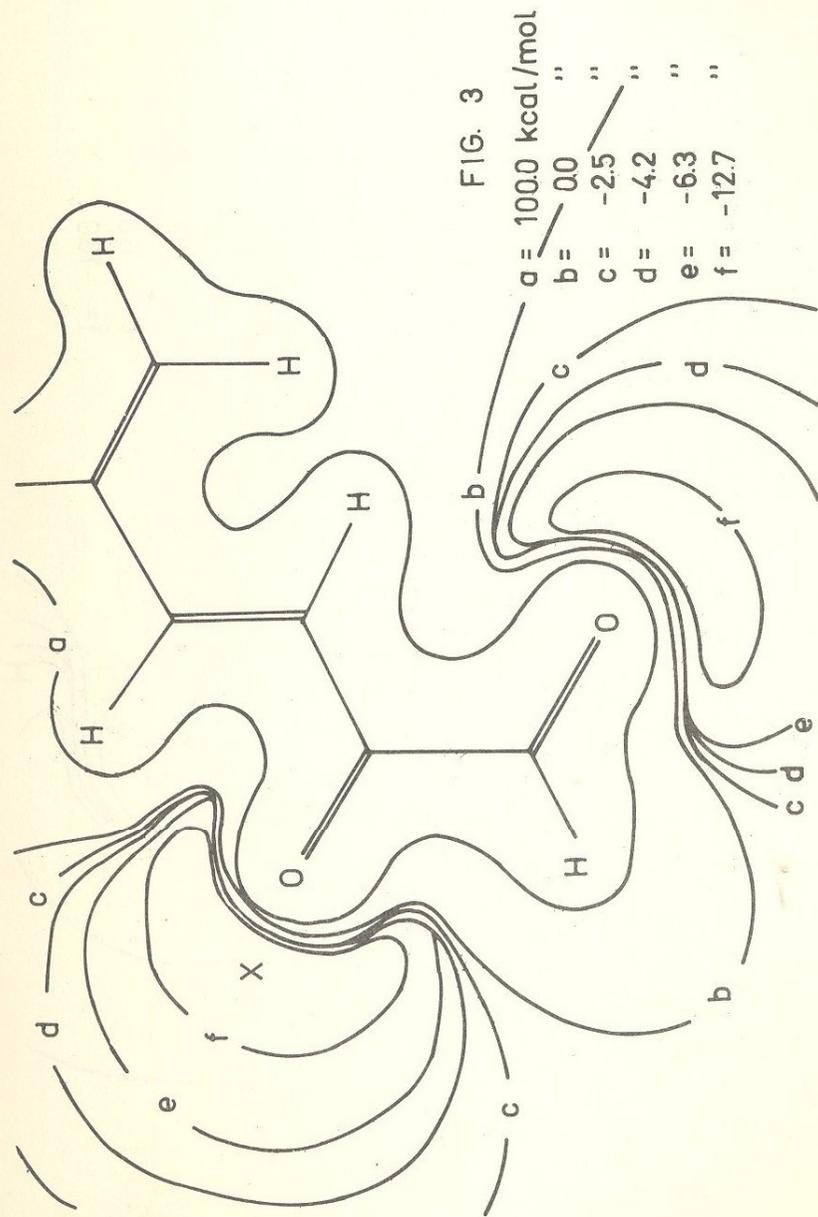


FIG 5

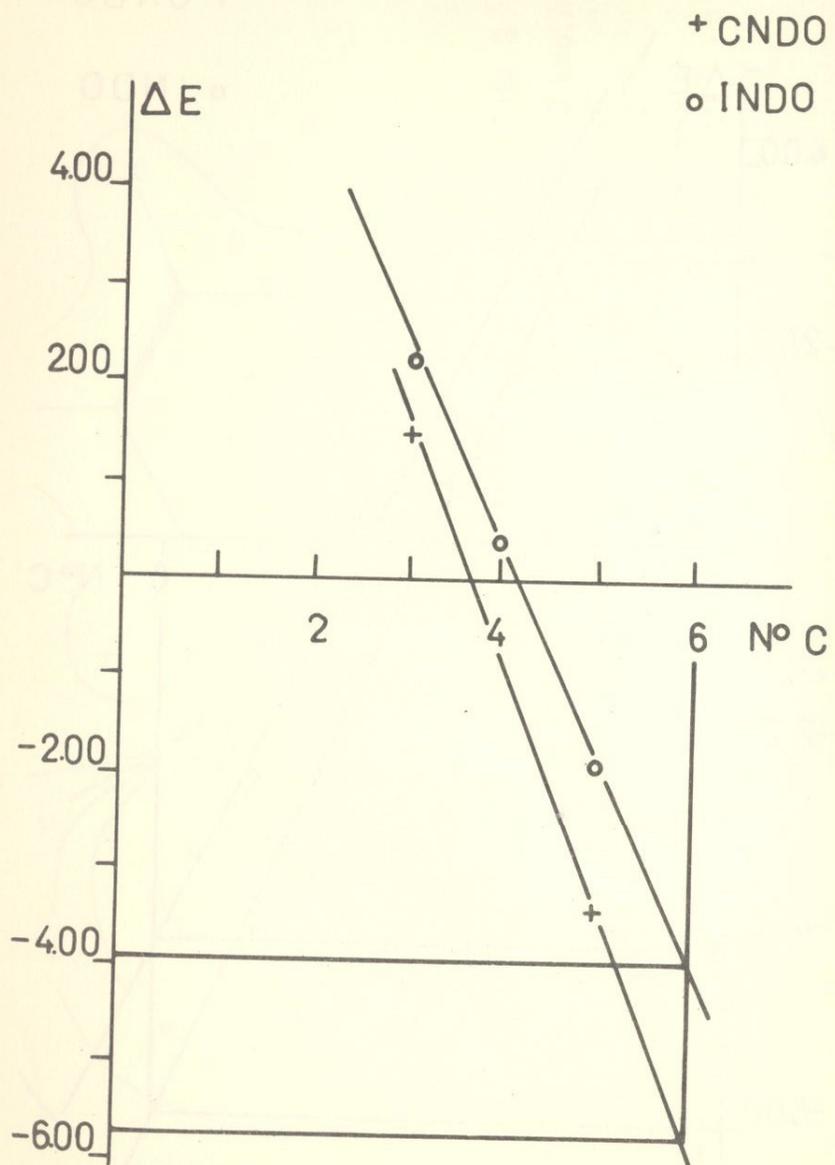
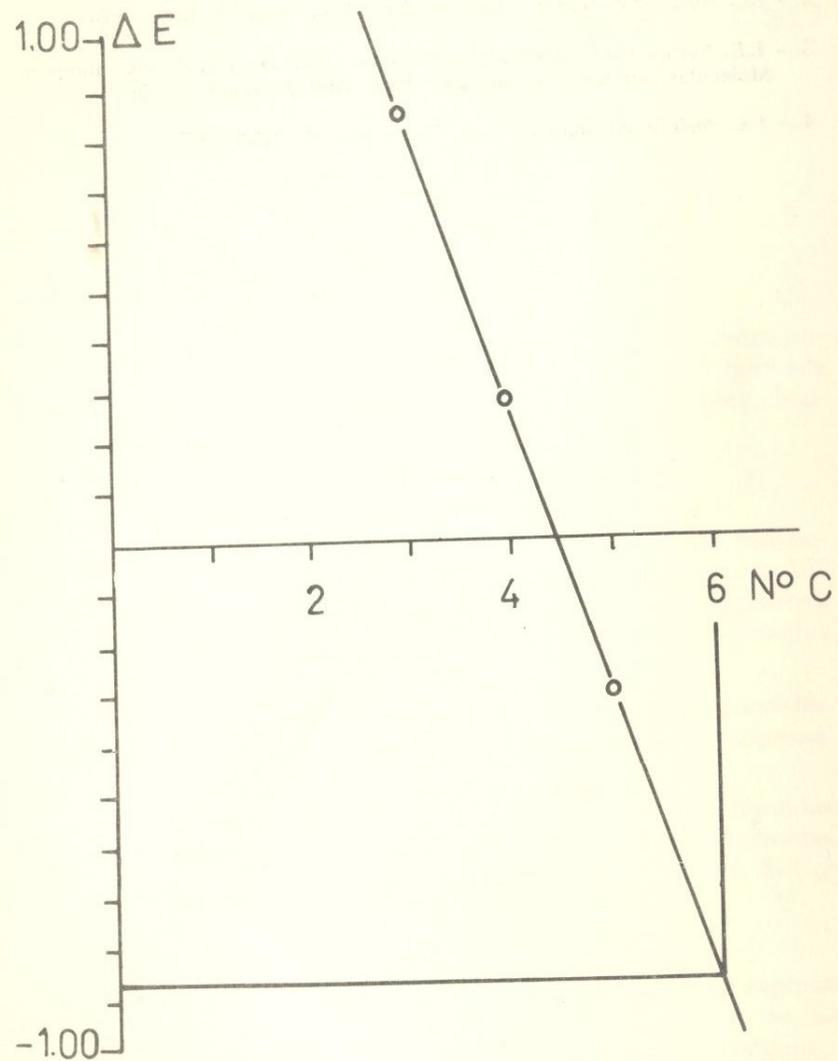


FIG. 6



BIBLIOGRAFIA

1. - *Oscar N. Ventura*. "Sobre el Efecto de Solvatación en el Espectro Ultravioleta de la Formamida y la Glicina", trabajo presentado a las "Jornadas Químicas: cincuentenario de la Facultad de Química, Montevideo, 1979".
2. - *J.A. Pople, D.P. Santry y G.A. Segal* J. Chem. Phys 44, 3289 (1966).
3. - *L.E. Sutton (ed.)*, "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions", Chem. Soc., Spec. Publ. II, London, 1958.
4. - *J.A. Pople y M. Gordon* J. Am. Chem. Soc. 89, 4253 (1967).

EL METODO DE PINKERTON PARA HALLAR DERIVADAS DE LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS SIN EL USO DE TABLAS

Dr. JUAN RODRIGUEZ REGULI*

I. INTRODUCCION

Pinkerton⁽²⁾ expuso un método sumamente útil, a nuestro juicio, para obtener sin recurrir a tabla alguna, cualquier derivada de las funciones termodinámicas, en función de variables elegidas de antemano.

I.1. Planteo del Problema

Consideremos un sistema homogéneo, de un solo constituyente. Con las 8 variables: T, P, V, U, H, S, A y G, pueden formarse 168 derivadas parciales diferentes (prescindiendo de sus recíprocas). En efecto, cada derivada parcial implica el uso de 3 variables ordenadas, siendo por lo tanto:

$A_3^8 = 8 \times 7 \times 6 = 336$, el número de derivadas parciales diferentes que pueden obtenerse, de las cuales 168 son recíprocas de las otras 168.

P. W. Bridgman⁽¹⁾ obtuvo una tabla que consta de 28 fórmulas con la que puede obtenerse cualquiera de las 168 derivadas parciales, expresadas en función de las variables: T, P, V, S, C_p

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ y } \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

En el método de Pinkerton se tiene la posibilidad de expresar cualquiera de las 168 derivadas parciales, en función de las variables que se crea conveniente, sin recurrir a tabla alguna.

*Cátedra de Electroquímica, Facultad de Química. Presentado en las Jornadas Químicas. 27 XI 79.