

NOTA:

Esta es una reproducción de un documento cuyo registro fotográfico ha sido conservado por el autor. Se trata de un trabajo enviado a XI Congreso Latinoamericano de Química (XI QUITEL), como parte de la línea de trabajos de la sección Química Cuántica y Espectroquímica de la Facultad de Química de la UdelaR y cuyo principal valor es como testimonio histórico de las actividades de la época en que fue realizado.


Título: Estructura electrónica del benzofurazano y algunos derivados - estado fundamental.

Tema: Química cuántica

Autores: Germán Krebs y Ramón Sosa

Fecha: 1971

Nombre de archivo: 1971-72 XI QUITEL estruct benzofurazano y deriv est fund G Krebs R Sosa.pdf



Germán Krebs
Buenos Aires, abril de 2021.

Ficha de inscripción al XI Congreso Latinoamericano de Química (XI QUITEL):

RESUMEN DE TRABAJO AL XI CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUIMICA

<p>TITULO: ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL BENZOFURAZANO Y ALGUS AUTOR(ES): NOS DERIVADOS. I. ESTADO FUNDAMENTAL. INSTITUCION Y DIRECCION: SOSA R. y KREBS G. Sección Química Cuántica y Espectroquímica Facultad de Química- Universidad de la República Avda. General Flores 2124, Montevideo, Uruguay.</p>	Resumen Nº
<p>Se estudia la estructura electrónica y el cálculo de algunas propiedades del estado fundamental así como una discusión de las geometrías adoptadas, del benzofurazano, el N-óxido del benzofurazano (benzofuroxano) y algunos derivados monosustituidos (amino, metoxi e hidroxiderivados). Se comparan los métodos de estudio de estructura electrónica pi (SCF-LCAO-MO en la versión de Pople-Pariser-Parr) con los métodos que consideran todos los electrones de valencia (EHT de Hoffmann y CNDO con la parametrización de Del Bene y Jaffé). Se calculan las siguientes propiedades: polarización electrónica, potenciales de ionización, energía total electrónica, reactividades químicas y órdenes de enlace y su correlación con la geometría molecular.</p>	
Sección en que se leerá: Nombre del relator:	Usará diapositivas <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> Sí No

Nota de aceptación e inclusión del trabajo:



XI CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUIMICA

5 AL 11 ENERO 1972 - SANTIAGO DE CHILE

Santiago, 26 de Noviembre de 1971.

CAMPUS UNIVERSIDAD
CATOLICA DE CHILE

Señor(es)
Sosa R.
Krebs G.
Facultad de Química
Universidad de La República
Montevideo, Uruguay

Estimado(s) Colega(s):

Por la presente me permito comunicar
a usted(es) que su trabajo titulado:

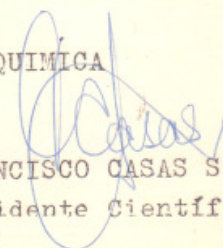
"Estructura electrónica del benzofurazano y algunos
derivados".

enviado para ser presentado al XI Congreso Latinoamericano
de Química ha sido aceptado y será incluido en la Sección:

Físico-Química

Esperando contar con su grata presen-
cia en este evento científico, saluda muy atentamente a us-
ted(es)

COMISION ORGANIZADORA
XI CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUIMICA


FRANCISCO CASAS S.
Vicepresidente Científico

Krebs

ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL BENZOFURAZANO Y ALGUNOS DERIVADOS.
I. ESTADO FUNDAMENTAL.

por Sosa R.M. y Krebs G.

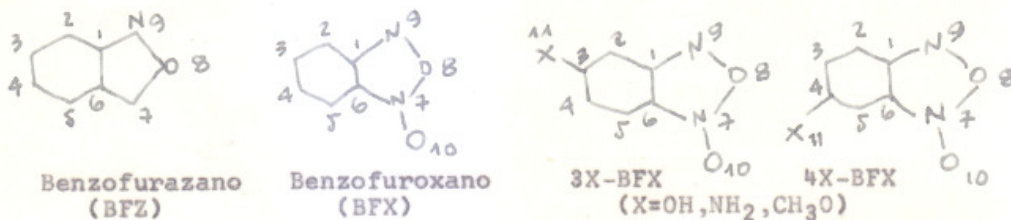
Sección Química Cuántica y Espectroquímica.
Facultad de Química - Universidad de la República.
Avda. General Flores 2124, Montevideo. Uruguay.

Resumen.

Se estudia la estructura electrónica y el cálculo de algunas propiedades del estado fundamental así como una discusión de las geometrías adoptadas, del benzofurazano, el N-óxido del benzofurazano (benzofuroxano) y algunos derivados monosustituídos (amino, metoxi e hidroxiderivados). Se comparan los métodos de estudio de estructura electrónica π (SCF-LCAO-MO en la versión de Pople, Pariser, Parr) con los métodos que consideran todos los electrones de valencia (EHT de Hoffmann y CNDO con la parametrización de DelBene y Jaffé). Se calculan las siguientes propiedades: polarización electrónica, potenciales de ionización, energía total electrónica, reactividades químicas y órdenes de enlace y su correlación con la geometría molecular.

Introducción.

El interés en el estudio de los compuestos heteroaromáticos que se consideran en este trabajo, surgió del análisis de la posibilidad de prever, por métodos mecánico-cuánticos, la relativa estabilidad de derivados monosustituídos del N-óxido del benzofurazano del tipo 3X-BFX y 4X-BFX (ver fórmulas adjuntas).



En las reacciones de ciclización de las dos nitroazidas siguientes:



se obtiene una mezcla de los 3X- y 4X- derivados siendo predominante los primeros/1/ (los números entre / / se refieren a la bibliografía que se halla al final de este trabajo). Ambos derivados están en equilibrio como fué postulado originalmente por Hamick/2/ y posteriormente comprobado por medidas de espectros NMR /3/.

Paralelamente al estudio energético para determinar el derivado más estable, y como consecuencia del estudio mecánico-cuántico efectuado, se estudiaron distintas propiedades derivadas de la estructura electrónica tanto del estado fundamental como de los excitados.

Asimismo, además de las sustancias de interés mencionadas, se estudiaron los compuestos BFX y BFZ representantes más simples de la familia. El estudio de este grupo de moléculas es interesante en sí mismo, dado que constituyen heteroaromáticos de relativa complejidad que ~~constituyen~~ son un buen test para los distintos cálculos mecánico-cuánticos efectuados. Por otra parte estos compuestos no han sido aún estudiados desde el punto de vista de su estructura electrónica considerando todos los electrones de valencia (un estudio considerando solo los electrones π se halla en la referencia /1/ de la cual uno de nosotros es co-autor). El estudio de los estados excitados, en particular las relacionadas con los espectros electrónicos, aparece en la parte II.

Los métodos de cálculo adoptados han sido los siguientes: A) el método SCF-LCAO-MO en la versión de Parr-Pariser-Pople; B) el método de Huckel Extendido (EHT) de Hoffmann que considera todos los electrones de valencia; C) El método SCF-LCAO-MO en la versión de Pople y Segal conocida como CNDO/2 que considera todos los electrones de valencia con la parametrización de DelBene-Jaffé.

Métodos de cálculo adoptados.

A).- Método SCF-LCAO-MO; versión de PPP (electrones π).

Exposiciones de este método se hallan en /4/. Solo expondremos los puntos principales para precisar las variaciones de cálculo que hemos adoptado.

Representaremos por ϕ_i los orbitales moleculares (MO) los cuales en los tres métodos que consideraremos son combinaciones lineales de funciones base que son orbitales atómicos de Slater centrados en los distintos átomos que componen la molécula. En esta parte A) estos son AO del tipo π (en particular $2p_\pi$). Se tiene:

$$\phi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p \quad (1).$$

Consideraremos configuraciones electrónicas del tipo capa cerrada y funciones variacionales expresadas como producto antisimetrizado de SMO (MO con factor spin agregado). De acuerdo con el teorema variacional, la minimización del funcional energía electrónica total, conduce a la mejor estimación de la energía electrónica del estado fundamental y la función AP-SMO (producto antisimetrizado de SMO) a la función amplitud electrónica (llamada también función de onda) del estado fundamental. La minimización del funcional energía conduce al siguiente sistema de ecuaciones lineales y homogéneas, llamadas ecuaciones de Roothaan /4/, a las que satisfacen los coeficientes C_{pi} de (1); ellas son:

$$\sum_q C_{qi} (F_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) = 0 \quad (2)$$

donde F_{pq} son los elementos matriciales del operador \hat{F} de Hartree-Fock

con respecto a la base de AO adoptada: $F_{pq} = \int \chi_p^* \hat{F} \chi_q dv$

y S_{pq} son las integrales de sobreposición:

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dv.$$

De acuerdo con la aproximación llamada de "sobreposición diferencial nula" (ZDO) se tiene que:

$$S_{pq} = \delta_{pq} \quad (\delta_{pq} \text{ es el símbolo de Kronecker})$$

que vale 1 si $p=q$ y 0 si $p \neq q$; ello supone que la base se considera ortonormal.

Para que el sistema (2) tenga solución diferente de la trivial $C_{qi} = 0$ debe cumplirse la ecuación llamada secular:

$$\det(F_{pq} - \epsilon_i \delta_{pq}) = 0 \quad (3)$$

lo cual reduce el cálculo de las constantes ϵ_i a la diagonalización de la matriz (F_{pq}) . Cada una de estas constantes determina sustituidas en (2) un conjunto de coeficientes C_{pi} y por lo tanto un MO ϕ_i .

Con los coeficientes C_{pi} podemos formar la llamada matriz poblacional de elementos:

$$P_{rs} = 2 \sum_i^{oc} C_{ri}^* C_{si} \quad (4)$$

donde la suma se hace sobre los MO ocupados en el estado fundamental.

Los elementos matriciales F_{pq} se calculan por las expresiones:

$$F_{pq} = \begin{cases} \alpha_p + \sum_{r \neq p}^{oc} P_{rr} \gamma_{pr} - \frac{1}{2} P_{pp} \gamma_{pp} & (p=q) \\ \beta_{pq} - \frac{1}{2} P_{pq} \gamma_{pq} & (p \neq q) \end{cases} \quad (5)$$

Los elementos matriciales γ_{pq} son las integrales de repulsión coulombianas. Las bicéntricas ($p \neq q$) se calcularon por el método de interpolación parabólica de Pariser-Parr y las monocéntricas γ_{pp} por el uso de la relación de Pariser:

$$\gamma_{pp} = I_p - A_p \quad (6)$$

donde I_p y A_p son, respectivamente, el potencial de ionización y la afinidad electrónica del átomo p-ésimo en el estado de valencia considerado (en nuestro caso serán con los AO con hibridización trigonal sp^2).

Los elementos α_p y β_{pq} , llamados integrales coulombiana y de resonancia, respectivamente, son los elementos matriciales diagonales y no diagonales, respectivamente, de la matriz (H_{pq}) ; esta es la correspondiente al operador hamiltoniano monoeléctrico:

$$\hat{h}^c = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_p \frac{Z'_p}{r_p} \quad (7)$$

(Z'_p es la carga nuclear efectiva-en unidades de e- del centro p y r_p la distancia del centro p a un punto variable), es decir:

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \hat{h}^c \chi_q \, dv \quad (8)$$

Como F_{pq} depende de la matriz poblacional de acuerdo con (5)

y esta se calcula con los coeficientes C_{pi} de acuerdo con (4) los cuales se calculan a su vez, de acuerdo con (3) con los elementos F_{pq} , hay que emplear un procedimiento iterativo hasta llegar a autoconsistencia; por esto se llama a estos métodos autoconsistentes (SCF del inglés "self consistent field").

Para el cálculo de los elementos no diagonales de la matriz (H_{pq}) que hemos simbolizado por β_{pq} , recurriremos a la aproximación denominada "tight binding" /5/ según la cual:

$$\beta_{pq} = \begin{cases} = 0 & \text{centros } p, q \text{ no enlazados} \\ \neq 0 & \text{centros } p, q \text{ enlazados.} \end{cases}$$

En este último caso adoptamos la expresión: $\beta_{pq} = \frac{1}{2} (I_p + I_q) S_{pq}$ (9)

Para el cálculo de los elementos diagonales $H_{pp} = \alpha_p$ recurriremos a la idea de Goepfert-Mayer-Sklar /6/ según la cual:

$$\alpha_p = -I_p - \sum_{q \neq p} n_p Y_{pq} - \sum_{q \neq p} (q:pp) \quad (10)$$

en la cual n_p es el número de electrones π con que contribuye el centro p y $(q:pp)$ son las llamadas integrales penetrativas neutras que, como se indica en /1/ se calcula por la expresión:

$$(11) \quad (q:pp) = Z_q \int \chi_p^* \chi_p r_q^{-4} dv - \sum_{i_q} Y_{i_q p}$$

en la cual hemos calculado las integrales de repulsión coulombianas $Y_{i_q p}$ y las de atracción nuclear $Z_q \int \chi_p^* \chi_p r_q^{-1} dv$ usando las expresiones deducidas por Roothaan /7/.

En (11) Z_q representa la carga nuclear- en unidades de e^- y la sumación indicada se hace sobre todos los AO del centro q neutro.

La energía electrónica (π) del estado fundamental viene dada por la expresión:

$$E_\pi = \sum_i^{oc} (I_i + \epsilon_i) \quad (12)$$

y la energía total se obtiene sumándole a (12) la energía de repulsión internuclear que se calcula con la aproximación de cargas puntuales.

B).- Método de Hückel Extendido (EHT).

Este método considera todos los electrones de valencia y fué propuesto por Hoffmann /8/. Un esquema del método se presenta en /9/.

C).- Método CNDO (Pople y Segal con la parametrización de DelBene-Jaffé).

Entre los varios métodos mecánico-cuánticos de estudio de estructuras electrónicas moleculares considerando todos los electrones de valencia que se han propuesto en estos últimos años, merece destacarse el propuesto por Pople y Segal conocido corrientemente como CNDO (en las versiones CNDO/1 y CNDO/2); este es un método "avanzado" esto es, considera en el operador hamiltoniano electrónico del sistema molecular en forma explícita los términos derivados de la repulsión interelectrónica. Una reparametrización fué propuesta por DelBene y Jaffé con la finalidad de estudiar los espectros electrónicos pero que se presta bien para el estudio de propiedades del estado fundamental. Los fundamentos de tales métodos se hallan en la literatura /10/.

El método que aquí consideraremos es similar en su fundamento al que considera solo los electrones π en la versión de PPP. Son válidas las ecuaciones (1) al (4) solo que ahora a un centro pueden estar asociados diferentes AO.

Este es por lo tanto un método SCF-LCAO-MO. También se supone la validez de la aproximación ZDO y la que considera a $\beta_{pq} = 0$ para centros no enlazados. La expresión de los elementos no diagonales F_{pq} se mantiene y por lo tanto viene dada por (5). En cambio los elementos no diagonales se modifica y viene dada su expresión por:

$$F_{pp} = U_{pp} + (P_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{pp}) \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\nu (\neq \mu)} (P_{\nu\nu} - Z_{\nu}) \chi_{\mu\nu} \quad (13).$$

En esta expresión μ representa el centro al cual pertenece el AO χ_p y $P_{\mu\mu}$ es la suma de todos los elementos de la matriz poblacional diagonales y correspondientes a los AO que ocupan los electrones de valencia del centro μ . Los elementos U_{pp} vienen dados por la expresión:

$$U_{pp} = -\frac{1}{2} \int \chi_p^* \nabla^2 \chi_p \, dv - Z_{\nu} \int \chi_p^* \chi_p \, r_{\nu}^{-1} \, dv \quad (14)$$

siendo el primer término la integral de energía cinética y el segundo el de atracción nuclear que ya hemos visto en la parte A). Ambos se calculan por las fórmulas de Roothaan ya mencionadas. El significado físico de U_{pp} es el de la energía del AO χ_p en el campo del núcleo ν con sus electrones de las capas cerradas, supuesto dicho átomo libre.

Geometrías y parámetros adoptados.

De las moléculas estudiadas solo del BFZ se ha determinado la geometría /11/. De moléculas directamente relacionadas se ha estudiado la geometría del 3Cl-BFX /12/ y del Benzotrifuroxano /13/. Todas se han determinado por rayos X. Las dos primeras son de poca confianza pues dan longitudes de enlace anormales por lo que no se han podido tomar en cuenta para nuestro estudio. El más exacto es el benzotrifuroxano. La geometría es de gran influencia en los valores obtenidos de propiedades derivadas de la estructura electrónica. Nosotros hemos hecho un ajuste de la geometría usando el hecho de que hay una relación entre el orden de enlace calculado y la distancia internuclear. Para los enlaces CC, CN y NO que aparecen en los compuestos considerados en este trabajo, esta relación es:

$$\begin{aligned} d(CC) &= 1,504 - 0,166 p \\ d(CN) &= 1,478 - 0,208 p \\ d(NO) &= 1,43 - 0,23 p \end{aligned} \quad (15) \quad (\text{ver /1/})$$

p es el orden de enlace π derivado del método de PPP. Las distancias y ángulos de enlace se han establecido adoptando una geometría aproximada con la cual, luego de llegar a autoconsistencia, se ha calculado la matriz poblacional y de ahí los órdenes de enlace. Con (15) hemos calculado las longitudes de enlace y con dichas longitudes hemos calculado una geometría con la cual, recalculando la matriz poblacional y los órdenes de enlace muestra una consistencia con las longitudes usadas y calculadas de acuerdo con (15). Las longitudes y ángulos de enlace para el BFZ y el BFX aparecen en la tabla 1.

Tabla 1

enlace	long. en Å (BFZ)	long. en Å (BFX)	ángulo	BFZ	BFX
1-2	1,430	1,432	123	120°	122°
1-6	1,420	1,430	234	120°	120°
1-9	1,345	1,329	345	120°	120°
2-3	1,369	1,368	456	120°	122,5°
3-4	1,420	1,430	561	120°	118°
4-5	1,369	1,382	612	120°	118,5°
5-6	1,430	1,423	567	134°	135°

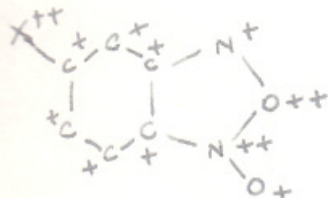
Tabla 1 (cont).

enlace	long. en A(BFZ)	long. en A (BFX)	ángulo BFZ BFX		
6-7					
6-7	1,345	1,336	678	112°	109°
7-8	1,382	1,486	789	104°	107°
7-10	-----	1,225	691	112°	110°
8-9	1,382	1,380	912	134°	133°
			67(10)	---	136°

(La numeración de enlaces y ángulos corresponde a la dada en la pág. 1).

Además de los parámetros geométricos indicados en esta tabla tenemos: $d(\text{CH}) = 1,05 \text{ \AA}$; $d(\text{NH}) = 1,02 \text{ \AA}$; $d(\text{OH}) = 1,04 \text{ \AA}$; $d(\text{CO}) = 1,36 \text{ \AA}$; $d(\text{CN}) = 1,36 \text{ \AA}$. Los ángulos de los enlaces C-H con los dos adyacentes así como para los enlaces C-X₁₁ se les supondrá iguales. Todas las moléculas se suponen planas.

La distribución de cargas en el esqueleto molecular en el método de PPP - o sea las cargas que aparecen en la molécula neutra cuando que quitan los electrones que ocupan A0 del tipo pi, se indica en el diagrama adjunto para los 3X-BFX derivados. Para el BFZ el N₇ contribuye con 1 electrón pi igual que su simétrico el N₉.



En todos los casos se ha supuesto la hibridación trigonal (sp^2) en el plano molecular.

En la tabla 2 se dan las constantes de los centros que aparecen en este estudio. Se dan: carga nuclear efectiva Z_{ef} dada de acuerdo con las reglas de Slater; potencial de ionización I y afinidad electrónica A, ambas en ev, para el estado de valencia considerado y calculado como se indica en (1). Se da también la integral de repulsión coulombiana monocéntrica γ_{pp} calculada por la fórmula de Pariser (6).

Tabla 2.

centro	Z_{ef}	I (ev)	A(ev)	γ_{pp}
C ⁺	3,25	11,160	0,03	11,13
N ⁺	3,90	14,12	1,78	12,34
O ⁺	4,55	17,697	2,474	15,23
N ⁺⁺	4,25	28,72	11,957	16,76
O ⁺⁺	4,90	34,12	15,301	18,82

Los parámetros para el método EHT son:

Elemento y orbital	H(1s)	C(2s)	C(2p)	N(2s)	N(2p)	O(2s)	O(2p)
H_{ii} (ev)	-13,6	-21,8	-11,4	-26,0	-13,4	-32,30	-14,8

En el método CNDO con la parametrización de DelBene y Jaffé tenemos:
para U_{pp} (ev): C(2s) C(2p) N(2s) N(2p) O(2s) O(2p)
-67,62 -58,85 -102,67 -90,58 -144,80 -128,30

Las integrales de resonancia β_{pq} en el método CNDO con la parametrización que estamos considerando viene dada por la expresión:

$$\beta_{pq} = \frac{1}{2} k (\beta_p^0 + \beta_q^0) S_{pq} \quad (16)$$

donde k es una constante que vale $k = 1$ si la sobreposición es del tipo σ y $k = 0,585$ si es del tipo π . Las constantes β_p^0 y β_q^0 son características de los centros p y q , respectivamente.

Los valores de dichas constantes son:

elemento	H	C	N	O
β_p^0 (ev)	-12	-13	-26	-45

Cálculos efectuados.

Todos los cálculos han sido efectuados con la computadora IBM/360 modelo 44G (132K) con memoria auxiliar de disco con 1170K, del Centro de Computación de la Universidad de la República.

El programa de cálculo por el método de PPP fué desarrollado en nuestro laboratorio tomando como base uno desarrollado por Lykos en el Quantum Chemistry Laboratory del Illinois Institute of Technology el cual se completó agregándole el cálculo de intensidades de oscilador; el programa funciona en forma totalmente automática, dando solo como datos la geometría molecular y parámetros relativos a los centros que componen la molécula.

En lo relativo a los programas de cálculo para los métodos EHT y CNDO se desarrollaron totalmente en nuestro laboratorio.

Además de los cálculos que hemos indicado en la parte general que dan la energía del estado fundamental y los coeficientes C_{pi} y la energía ~~estática~~ orbital ϵ_i del MO ϕ_i , hemos calculado las siguientes propiedades del estado fundamental:

a) Momento dipolar. En el método de PPP hemos calculado en base a las cargas sobre centros derivadas de la matriz poblacional, la contribución de los electrones π al momento dipolar. Para calcular el momento dipolar total hemos adicionado vectorialmente las contribuciones debida a los restantes electrones de la molécula (enlaces localizados), contribuciones tomadas de /14/. Ellas son las siguientes:

Momento dipolar(debyes)	0,40	1,31	1,50	0,45	0,8	0,5
Enlace	H-C	N-N	H-O	C-N	C-O	N-O

(el primer centro del enlace se considera el positivo).

En los métodos EHT y CNDO se han hecho los cálculos con la aproximación de cargas puntuales y adicionándole al momento así obtenido la contribución sp /15/.

b) Potenciales de ionización. De acuerdo al Teorema de Koopman, el potencial de ionización de un electrón que ocupa el MO ϕ_i es igual a $-\epsilon_i$. Es así que el primer potencial de ionización, que es el mas importante, es igual a la energía orbital del MO ocupado (doblemente) en el estado fundamental que corresponde a la mayor energía orbital.

c) Reactividad química. Este tema está extensamente discutido en la bibliografía/16/. Solo consideremos el cálculo de la posición preferencial para las sustituciones electrófilas y nucleófilas. Para ello adoptaremos el criterio corriente que establece que la sustitución

electrófila se realiza con preferencia sobre el centro con menor carga positiva y la nucleófila sobre el centro con mayor carga positiva.

Resultados obtenidos.

En la tabla 3 se presenta un resumen de los resultados obtenidos. Por razones de brevedad no hemos incluido datos tales como las distintas integrales involucradas (S_{pp} , H_{pp} , F_{pa}) así como los coeficientes y las energías orbitales de los distintos MO obtenidos. Estos se pueden solicitar a los autores de este trabajo.

Los resultados se han agrupado de acuerdo con el método empleado; estos se han simbolizado con las siglas: PPP, EHT, CNDO.

Los resultados tabulados son: Energía total (E) en ev; Primer potencial de ionización (I) en ev; componentes x, y módulo del momento dipolar total (μ_x, μ_y, μ) expresados en Debyes; centros de sustitución nucleófila y electrófila preferenciales (S/N y S/E).

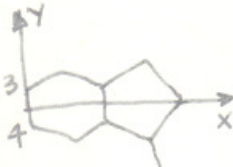
Tabla 3

	BFZ	BFX	3A-BFX	4A-BFX	3-OHBFX	4-OH-BFX	3MeO-BFX	4MeO-BFX
(PPP)								
E	-457	-629	-771,1	-772,6	-782,0	-782,6	-781,6	-782,4
I	-14,35	-13,75	-13,17	-12,86	-13,64	-13,55	-13,72	-13,48
μ_x	-2,99	-4,614	-7,547	-7,524	-4,988	-5,209	-5,313	-5,087
μ_y	0,00	1,451	1,724	1,584	1,113	2,089	0,938	1,728
μ	2,99	4,84	7,74	7,69	5,11	5,61	5,40	5,38
S/N	4	3	5	2	4	2	5	2
S/E	5	5,2	2	5	2	5	2	5
(EHT)								
E	-808	-935	-1.044,8	-1.048,2	-----	-----	-----	-----
I	-12,31	-12,22	-12,04	-11,79	-----	-----	-----	-----
μ_x	-11,78	-12,39	0,43	-16,97	-----	-----	-----	-----
μ_y	0,00	1,43	1,08	2,33	-----	-----	-----	-----
μ	11,78	12,47	1,13	17,13	-----	-----	-----	-----
S/N	3	3	5	3	-----	-----	-----	-----
S/E	2	2	2	5	-----	-----	-----	-----

Tabla 3(cont.)

	BFZ	BFX	3A-BFX	4A-BFX
(CNDO)				
E	-1244	-1526	-1813	-1776
$I_{\pi 2x22}$	-9,97	-9,34	-9,27	-8,91
u_x	-3,54	-4,43	-6,87	-6,75
u_y	0,00	0,15	0,55	0,48
u	3,54	4,43	6,90	6,76
S/N	3	3	5	2,3
S/E	2	2	2	5
	2	2	5	

En la tabla anterior A-BFX representa los aminobenzofuroxanos.



El sistema coordinado usado es el indicado en la figura adgunta. el eje x en todos los casos es el correspondiente a la mediana del segmento formado por los centros 3,4.

Conclusiones. Comparación con los datos experimentales.

Como se indicó al comienzo de este trabajo, el interés inicial fué el de determinar la estabilidad relativa de los 3X- y 4X- derivados del BFX. Según se indica en la referencia /1/ experimentalmente hay evidencia de que los primeros son mas estables. Tanto los métodos de PPP y EHT indican lo contrario, ya que la energía total de los 4X- derivados es mas baja que la de los 3X- derivados, aunque es de notar que la diferencia es bastante pequeña. Sin embargo, el método CNDO indica, por lo menos para los aminoderivados que este orden se invierte, siendo así el 3A-BFX el que tiene menor energía. El hecho de que cada molécula lleva mas de 5 horas de cálculo en la computadora ha decidido para que solo considerásemos los aminoderivados. Sin embargo, debido a la similitud de los grupos sustituyentes y tal cual se observa en los resultados del método de PPP, es dable esperar que tales posiciones relativas se mantengan en los restantes derivados en que el grupo sustituyente es el OH y el MeO en lugar del NH_2 . De modo que en este punto el método CNDO da resultados, en lo que a la estabilidad relativa se refiere, de acuerdo con los resultados experimentales.

En lo que respecta a los primeros potenciales de ionización los valores dados por los métodos PPP y EHT son sensiblemente superiores a los del método CNDO. Desafortunadamente no tenemos datos experimentales con que comparar nuestros resultados. Sin embargo como se indica en general en la bibliografía, los métodos CNDO dan resultados mas próximos a los experimentales. Sería interesante, por lo tanto, comparar los resultados de estos cálculos con los experimentales cuando los hubiese. Los tres métodos concuerdan en los valores relativos de los potenciales de ionización en los diferentes compuestos estudiados.

En lo que se refiere a los momentos dipolares, tenemos valores experimentales para el BFZ y BFX.

Para el BFZ de acuerdo con (17) se tiene el valor experimental de 4,03 D según un autor y de 4,40 D según otro. El calculado por el método de PPP es de 2,99 D y por el método CNDO es de 3,54 D; no tomamos en consideración el dado por el método EHT pues da un valor anormalmente alto, cosa común en este método que exagera la distribución de las cargas eléctricas en la molécula. Teniendo en cuenta el hecho de que las previsiones teóricas, en general, de los momentos dipolares son bastante apartadas de los valores observados experimentalmente, nuestros resultados son bastante buenos.

Para el BFX los resultados son igualmente buenos. De (17) se tiene el valor experimental de 5,33 D y un calculado con el método de PPP de 4,84 contra uno de 4,43 D por el método CNDO. Debemos hacer notar que en la referencia (1) hemos publicado un valor de 3,25 D pero posteriormente lo hemos recalculado hallando el valor de 4,84 D.

En cuanto al 3A-BFX y 4A-BFX no tenemos datos experimentales pero es interesante notar la relativa concordancia en los valores calculados por dos métodos tan distintos como el de PPP y el CNDO que dan 7,74 y 6,90 D, respectivamente, para el 3A-BFX y 7,69 y 6,76 para el 4A-BFX; es de señalar los valores elevados de estos momentos dipolares.

En lo que respecta a la reactividad química es de interés notar la concordancia entre los distintos métodos sobre las posiciones preferentes para las sustituciones electrófilas y nucleófilas. De los datos experimentales hemos considerado la nitración del BFX. El agente nitrante NO_2^+ es electrófilo. La posición de sustitución preferida es la 2. Esto está de acuerdo con los resultados de los métodos EHT y CNDO no así el método de PPP que da la posición preferida la 5 y la 2 está en segundo lugar.

Agradecimiento.

Agradecemos vivamente al personal del Centro de Computación de la Universidad de la República por la colaboración generosamente prestada en la realización de este trabajo.

Bibliografía.

- /1/.- R. Sosa y L. Paoloni, Tetrahedron, 25, 4197 (1969).
- /2/.- D.L.Hamick, W.A.M.Edwards y E.R.Steiner, J.Chem. Soc., 3308, (1931)
- /3/.- A.J.Boulton, A.R.Katritzky, M.J.Sewell y B.Wallis, J.Chem. Soc.B, 914 (1967) y literatura allí citada.
F.B.Mallory, S.L.Mannat y C.S.Wood, J.Am. Chem. Soc. 87, 5433 (1965) y lit. citada.
- /4/.- R.G.Parr, "Quantum Theory of Molecular Electronic Structure" (Benjamin, 1964) y lit. citada.
- /5/.- K.Ruedenberg, J. Chem. Phys., 34, 1861 (1961) y /4/.
- /6/.- M.Goeppert-Mayer y A.L.Sklar, J.Chem. Phys., 6, 219 (1938).
- /7/.- J.J.C.Roothaan, J.Chem. Phys., 19, 1445 (1951).
- /8/.- R.Hoffmann, J.Chem. Phys., 39, 1397 (1963).
- /9/.- G.Krebs y R.Sosa "Estudio Mecánico-Cuántico de algunos equilibrios ceto-enol" (trabajo presentado al XI Congreso Latinoamericano de Química (Santiago de Chile)).
- /10/.- J.A.Pople, D.P.Samtry y G.A.Segal, J. Chem. Phys., 36, 1933 (1965).
J.A.Pople y G.A.Segal, Id., 43, S136 (1965).
J.A.Pople y G.A.Segal, Id., 46, 3289 (1966).
- /11/.- V.Luzzati, Acta cryst., 4, 193 (1951).
- /12/.- D. Britton y W.E.Nolan, J.Org.Chem., 27, 3218 (1962).
- /13/.- H.H.Cady y col., Acta Cryst., 20, 336 (1966).

/14/.- L.E.Orgel y col., Trans. Faraday Soc., 47, 113(1951)
R.Daudel, R.Lefebvre y C.Moser "Quantum Chemistry" (Interscience
Publishers, 1959).

/15/.- ref./10b/.

/16/.- A.Julg "Chimie Theorique"(Dunod, 1964).
Ref./14b/.

Trabajo presentado al XI Congreso Latinoamericano de Química
(Santiago de Chile, 1972).