

UMA TEORIA HMOSCF GENERALIZADA

J. P. Gastmans, D. F. Gastmans, O. Takeyama,
R. A. M. de Groot.

RESUMO

Estabelece-se as bases teóricas de uma teoria baseada na hipótese de Huckel capaz de reproduzir o estado normal e excitado dos hidrocarbonetos.

ABSTRACT

A new Huckel type theory is elaborated which is able to reproduce the ground and excited states of hydrocarbons.

I. Introdução.

As teorias HMO e HMOSCF (1, 2) nas suas formulações iniciais, foram suplantadas pelas teorias ASMO (3) durante os anos 65 até 70. Essas últimas, através da interação de configuração (4) e a introdução do spin conseguiram reproduzir os espectros UV, inclusive o estado tripleto dos hidrocarbonetos além de apresentar uma base teórica indubitavelmente mais rigorosa que as teorias HMO.

A teoria de Huckel e derivadas, continuavam contudo a apresentar dois grandes atrativos: a sua simplicidade e a possibilidade de obter resultados autoconsistentes através de um processo não iterativo, baseado na teoria das perturbações (5). A sua incapacidade em reproduzir os estados excitados, limitou contudo o seu campo de aplicação ao estado normal.

Nesses últimos anos, dedicamo-nos em elaborar uma generalização das teorias HMOSCF que as torne aptas a estudar qualquer tipo de hidrocarboneto, alternado ou não, em qualquer estado.

Neste trabalho, apresentaremos alguns dos dados obtidos.

II. Teoria.

As teorias HMO e HMOSCF (1, 2) nas suas formulações iniciais, precisam só de três parâmetros:

1. a integral coulombiana: $\alpha_r = \int \phi_r H \phi_r dt$
2. a integral de ressonância: $\beta_{rs} = \int \phi_r H \phi_s dt$
3. o overlap: $S_{rs} = \int \phi_r \phi_s dt$

Com exceção do overlap, a avaliação dessas integrais é impossível. Prefere-se portanto calcular a variação dessas integrais ocasionada por uma modificação do ambiente eletrónico a partir de integrais de referência que são definidas da seguinte maneira:

1. ω_0 é a integral coulombiana d eum átomo de carbono pertencente a um hidrocarboneto alternado.
2. β_0 é a integral de ressonância de uma ligação entre dois átomos de carbono não carregados cujo comprimento é de 1,397 Å.

A. Relação $\alpha_r = f(q_r, q_s, \dots)$

A primeira relação deste tipo, introduzida por Wheeland (6) foi aperfeiçoada por Kuhn (7):

$$\alpha_r = \alpha_0 + (1 - q_r) \omega_r \beta_0 + \sum_s (1 - q_s) \omega_s \beta_0 + \sum_{t \neq r} (1 - q_t) \omega_t \beta_0 \quad \text{eq. 1}$$

onde os índices "s" e "t" referem-se aos primeiros e segundos vizinhos de "r".

$$\omega_r \beta_0 = \frac{e^2}{DR} = -4,8 \text{ eV}$$

D é a constante dielétrica do meio eletrónico sigma = 2,5
R é a distância entre o núcleo "r" e os eletrons em "r".

$$\omega'' = (\omega \beta_0) / R_{r-s} \quad \omega' = (\beta_0) / R_{r-t}$$

Para definir o valor de ω , temos que atribuir a β_0 um equivalente energético. Baseado em trabalho anterior (8), atribuímos a β_0 o valor de -3,17 eV, escolhido para reproduzir a segunda transição eletrónica do criseno:

Finalmente, em acordo com os trabalhos de Gayoso (9) e Coulson (10), consideramos somente a interação ocasionada pelos primeiros átomos vizinhos. A relação toma portanto a forma seguinte:

$$\alpha_r = \alpha_0 + (1 - q_r) 1,51 \beta_0 + \sum (1 - q_s) \beta_0 \quad \text{eq. 2}$$

B. Relação $\beta_{rs} = f(q_r, q_s, R_{rs})$

A variação da integral de ressonância em função da distância de ligação é bem conhecida. Trata-se da equação de Longuet-Higgins (11):

$$\beta_{rs}^0 = \beta_0 e^{-\frac{1}{2}(R_{rs} - 1,397)/0,3106}$$

Contudo, a influência das cargas nunca foi introduzida na integral de ressonância. Seguindo um raciocínio semelhante àquele de Kuhn, podemos facilmente elaborar esta relação.

Temos

$$\beta_{rs} = \int \phi_r (T + V) \phi_s dt$$

onde "T" é o operador monoelétrónico

$$V = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j e^2}{DR_{ij}}$$

Como a integração estende-se sobre o espaço "r-s", temos:

$$\beta_{rs} = \int \phi_r T \phi_s dt + \int \phi_r \left(\frac{q_r q_s e^2}{DR_{rs}} \right) \phi_s dt$$

Definindo β_{rs} como sendo a integral de ressonância entre dois carbonos no carregados a uma distância R_{rs} , temos:

$$\beta_{rs}^0 = \int \phi_r T \phi_s dt + \int \phi_r \left(\frac{e^2}{DR_{rs}} \right) \phi_s dt$$

$$\beta_{rs} - \beta_{rs}^0 = \int \phi_r \frac{q_r q_s e^2}{D R_{rs}} \phi_s d\tau - \frac{e^2}{D R_{rs}} \phi_s d_r$$

$$= S_{rs} (q_r q_s - 1) \frac{e^2}{D R_{rs}}$$

Como, praticamente, o meio é o vácuo, podemos considerar a constante dielétrica como unitária:

$$\beta_{rs} = \beta_{rs}^0 + (q_r q_s - 1) \frac{14,4 \text{ eV}}{R_{rs}} S_{rs}$$

$$= \beta_{rs}^0 + (1 - q_r q_s) \frac{4,54 S_{rs}}{R_{rs}} \beta_0$$

ou ainda, substituindo β_{rs} pela equação de Longuet-Higgins:

$$\beta_{rs} = \beta_0 \left[e - (R_{rs} - 1,397)/0,3106 + (1 - q_r q_s) \frac{4,45 S_{rs}}{R_{rs}} \right] \text{ eq. 4.}$$

A distância de ligação é obtida pela equação 5 que desenvolve-
mos anteriormente (12):

$$R_{rs} = 1,574 = \frac{0,239}{1 + \frac{0,444 P_{rs} + 0,0488 \pi_{rs}^{sr}}{0,632 P_{rs} + 0,0999 \pi_{rs,rs}}} \frac{P_{rs}}{(1 - p_{rs})} \text{ eq. 5.}$$

As equações 2,4 e 5 constituem um sistema HMOSCF generalizado. Contudo, a equação 4 só tem sentido se o overlap não for nulo, senão ela se reduz à equação de Longuet-Higgins. Por razão de coerência tivemos que incluir o overlap nos cálculos dos autovetores e autoválcores. Esta inclusão foi feita a posteriori pela equação de Wheland (13):

$$m_j = \frac{n_j}{1 + S n_j} \text{ eq. 6}$$

“m_j” e “n_j” sendo respectivamente os autovalores com overlap e sem overlap.

III. Aplicações.

A teoria desenvolvida já foi aplicada com sucesso ao estudo do estado normal dos hidrocarbonetos alternados (12, 14) e não será discutida. Para este tipo de composto, as equações 2 e 4 reduzem-se respectivamente a:

$$\alpha_r = \alpha_0 - (R_{rs} - 1,397)/0,3106$$

$$\beta_{rs} = \beta_0 e$$

o que não permite avaliar a influência dos termos em “q_r” e “q_s” nas integrais.

No caso dos hidrocarbonetos não alternados e do estado excitado, os termos f(q_r, q_s) não desaparecem e as equações são usadas nas suas formas completas.

Apresentaremos a seguir alguns dados obtidos no cálculo das distâncias de ligação de hidrocarbonetos não alternados e das transições singletes.

A. Distância de ligação

Na tabela I, encontram-se os resultados experimentais e teóricos de distância de ligação de cinco hidrocarbonetos para os quais existem dados razoavelmente apurados.

TABELA I
Distâncias de ligação

composto	lig.	teór.	exp.	ref.
fulveno (I)	a	1,350	1,347	15
	b	1,482	1,476	
	c	1,352	1,340	
	d	1,468	1,462	
σ = 7,5 10 ⁻³ A	a	1,397	1,396	16,17
	b	1,410	1,408	
azuleno (II)	c	1,399	1,387	
	d	1,402	1,403	
σ = 8,8 10 ⁻³ A	e	1,400	1,397	
	f	1,488	1,499	

Os desvios obtidos não se afastam muito da faixa de erro experimental que é geralmente avaliada em $8 \cdot 10^{-3}$ A. Por outro lado, o desvio médio de todas as ligações pesquisadas que é de $9,3 \cdot 10^{-3}$ A é praticamente idêntico àquele obtido no estudo dos hidrocarbonetos alterados (12) ($9,6 \cdot 10^{-3}$ A). Este fato nos leva a crer que a introdução das interações eletrônicas foi efetuada corretamente, dentro das limitações inerentes à teoria de Huckel.

Na tabela a seguir, apresentamos alguns valores de desvio obtido nas teorias baseadas na antisimetriação das orbitais.

TABELA II

composto	Valores de desvio (em 10^{-3} A)					
	B	C	D	E	F	G
I	12,5	9,4		14,8		7,5
II	12,9	15,4	13,9-18,7	15,8	11,6-9,7	6,8
III			14,2			11,0
IV			8,8			8,8
V			10,4-14,7			10,7

Obs.: método B: teoria PPP (21,22); método C: teoria PPP modificada (23); método D: teoria PPP Lo Whithead (24,25) método E: teoria VESCF (26); método F: teoria CNDO/2 (27) método G: este trabalho.

Podemos constatar que os desvios obtidos neste trabalho são quase sempre inferiores aos demais. Uma outra constatação importante que deve ser feita é que os desvios obtidos para diferentes compostos são aproximadamente constantes. Este fato verificava-se também para os hidrocarbonetos alternados nos quais, o valor máximo de desvio foi de $13 \cdot 10^{-3}$ A.

B. Transições singletes dos hidrocarbonetos

No estudo das transições singletes dos hidrocarbonetos, as teorias HMO sempre falharam devido à degenerescência teórica da primeira e terceira transição. Mesmo a introdução empírica da interação de conjugação (IC) nos resultados HMO (28,29) não apresentou resultados razoáveis, e alias sintomático de observar que esta introdução do IC não tem sentido em HMO, pois o IC é uma consequência da antisimetriação das orbitais, propriedade esta que não está incluída em HMO; em segundo lugar, as orbitais HMO não estão a rigor, degenerada, pois se incluímos o overlap através da equação 6, os níveis se redistribuem de uma maneira antisimétrica, mas que não reproduzem a ordem energética das transições observadas. Há inversão entre a primeira e segunda transição.

18

aceptiladieno (III)	1,360	1,364
a	1,458	1,458
b	1,394	1,382
c	1,402	1,401
d	1,398	1,407
e	1,450	1,445
f	1,365	1,359
g	1,445	1,427
h	1,434	1,424
i	1,410	1,399
j	1,432	1,454
k	1,370	1,378
a	1,445	1,432
b	1,387	1,399
c	1,421	1,410
d	1,379	1,389
e	1,430	1,422
f	1,443	1,442
g	1,371	1,382
h	1,434	1,421
i	1,374	1,383
j	1,433	1,429
k	1,395	1,398
l	1,413	1,419
m	1,422	1,416
n	1,418	1,419
o	1,439	1,435
p	1,457	1,451
q	1,407	1,418
r	1,465	1,452
s	1,387	1,393
a	1,413	1,397
b	1,425	1,435
c	1,378	1,372
d	1,431	1,418
e	1,373	1,368
f	1,443	1,445
g	1,397	1,399
h	1,449	1,469
i		

19

peritateroheptaleno (IV)

$\sigma = 6,8 \cdot 10^{-3}$ A

20

cicloheptazuleno (V)

$\sigma = 10,7 \cdot 10^{-3}$ A

AV

Obs.: 1. — Os valores experimentais do cicloheptazuleno provêm do seu derivado metilado.

2. — Os valores experimentais do azuleno são as médias aritméticas das determinações por Raio X e difração eletrônica.

A nosso ver, esta deficiência das teorias HMO se deve a um equacionamento incompleto do problema. As transições teóricas foram sempre calculadas a partir dos níveis virtuais ou preenchidos do estado normal. Depois de uma promoção eletrônica, um dos níveis virtuais se torna preenchido e portanto a distribuição eletrônica pode ser modificada. Se ela se modificar, os parâmetros α_r e β_{rs} usados para calcular o estado normal não são mais válidos no estado excitado. Usaremos o butadieno como exemplo. Os seus autovalores e autovetores são representados na tabela III.

TABELA III

Autovalores e autovetores do butadieno

autovalores	autovetores			
	C (1)	C (2)	C (3)	C (4)
Ψ_1	1,618	0,6016	0,6016	0,3718
Ψ_2	0,618	0,3718	-0,3718	-0,6016
Ψ_3	-0,618	-0,3718	-0,3718	0,6016
Ψ_4	-1,618	-0,6016	0,6016	-0,3718

Se considerarmos a transição $\Psi_2 \rightarrow \Psi_3$, as cargas residuais serão todas unitárias e as equações 2 e 4 reduzem-se a:

$$\alpha_r = \alpha_0$$

$$\beta_{rs} = \beta_0 \text{ (em HMO, } R_{rs} = 1,397 \text{ A)}$$

Esses parâmetros são realmente aqueles usados para o cálculo do estado normal. Conclui-se portanto que para esta transição, os autovalores do estado normal não se modificam no estado excitado.

Se agora considerarmos a transição $\Psi_1 \rightarrow \Psi_3$, as cargas não são mais unitárias. Temos:

$$q_1 = q_4 = 1,2240$$

$$q_2 = q_3 = 0,7760$$

Através das equações 2 e 4, calcula-se:

$$\alpha_1 = \alpha_4 = \alpha_0 - 0,2881 \beta_0$$

$$\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_0 + 0,3382 \beta_0$$

$$\beta_{34} = \beta_{12} = \beta_0 + 0,039 \beta_0$$

$$\beta_{23} = \beta_0 + 0,3132 \beta_0$$

Os parâmetros se modificando, é portanto necessário refazer um trabalho iterativo baseado numa nova representação eletrônica, por causa do princípio de Franck-Condon, as distâncias de ligação não são modificadas na equação 4 e permanecem iguais às distâncias calculadas no estado normal.

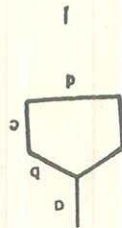
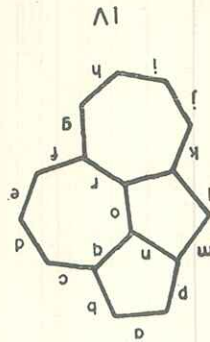
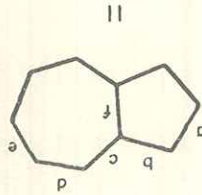
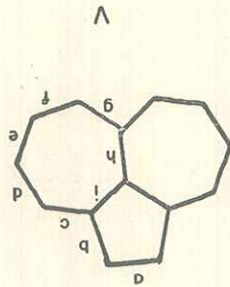
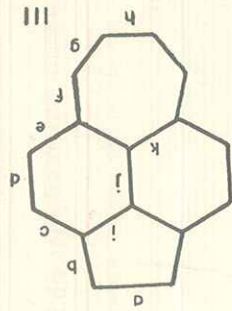
Na tabela seguinte, encontram-se alguns dos resultados obtidos, comparados com os dados experimentais.

TABELA IV

transições singletes (cm^{-1})

composto	transição	teór.	exp.
etileno	NV ₁	68.800	61.500
butadieno	NV ₁	46.300	46.140
	NV ₂	54.120	57.100
octatetraeno	NV ₁	30.400	33.000
naftaleno	α	33.190	31.800
	p	36.830	34.700
	β	48.570	45.200
	β'	50.400	58.800
difenilo	NV ₁	39.610	39.760
fenantreno	α	34.180	29.000
	p	35.680	34.190
	β	40.500	39.200
	β'	41.130	47.100
antraceno	α	29.100	28.200
	p	26.510	26.400
	β	46.200	39.700
	β'	48.300	48.500
fulveno	NV ₁ (Ψ 2-4)	30.900	26.800
	NV ₂ (Ψ 3-4)	37.900	41.400
heptafulveno	NV ₁ (Ψ 4-5)	30.300	23.500
	NV ₂ (Ψ 4-6)	37.800	35.750
azuleno	NV ₁ (Ψ 5-6)	20.870	14.500

Podemos ver nesta teoria, as transições são reproduzidas na ordem experimental, o que constitui um grande sucesso. E de fato a primeira vez que uma teoria baseada nas hipóteses de Huckel, sem introdução do IC consegue reproduzir o estado singlete. Em geral, os resultados que obtivemos são razoáveis, muito semelhantes aliás aos resultados ASMO, apesar dessas teorias serem muito mais sofisticadas.



BIBLIOGRAFIA

1 — E. Huckel, Z. Phys. 70, 204 (1931).
 2 — T. H. Goodwin, J. Chem. Soc. 1960, 4850 (e trabalhos anteriores)
 3 — J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953).
 R. Pariser e R. G. Parr, J. Chem. Phys. 22, 320 (1954).
 5 — J. Gayoso, J. Chim. Phys. 68, 1096 (1971).
 6 — G. W. Wheeland e D. E. Mann, J. Chem. Phys. 17, 264 (1949).
 7 — W. Kuhn, Tetrahedron 19 Sp2, 88, 389, 437 (1963).
 8 — J. P. Gastmans e D. F. Gastmans, Comptes Rendus 271, 625 (1970).
 9 — J. Gayoso, J. C. Andrieux e V. Hérault, J. Chim. Phys. 66, 1631 (1969).
 10 — C. A. Coulson e F. Wille, tetrahedron 22, 3549 (1966).
 11 — H. C. Longuet-Higgins e L. Salem, Proc. Roy. Soc. A251, 172 (1959).
 12 — J. P. Gastmans e D. F. Gastmans, Tetrahedron, 26, 3495 (1970).
 13 — G. W. Wheeland, J. Am. Chem. Soc. 63, 2025 (1941).
 14 — J. P. Gastmans e D. F. Gastmans, J. Chim. Phys. 67, 1563, 1973 (1970).
 15 — J. H. Chiang e S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. 92, 261 (1970).
 16 — A. W. Hansen, Acta Cryst. 19, 19 (1965).
 17 — O. Bastiansen e J. L. Dennison, Acta Chem. Scand. 20, 1319 (1966).
 18 — A. W. Hansen, Acta Cryst. 13, 216 (1960) *Idem*, *Ibidem* 21, 97 (1966).
 19 — H. J. Lindner, Chem. Ber. 102, 245 (1969).
 20 — R. Qasba, F. Brande, W. Hoppe e R. Huber, Acta Cryst. B25, 1198 (1969).
 21 — B. Boos e P. N. Skancke, Acta Chem. Scand. 21, 233 (1967).
 22 — A. Skancke e P. N. Skancke, *Ibid.* 22, 175 (1968).
 23 — M. J. S. Dewar, "The molecular Orbital Theory of Organic Chemistry" p. 178 (1969).
 24 — A. Dasgupta e N. K. Dasgupta, Can. J. Chem. 52, 155 (1974).
 25 — F. W. Birs e N. K. Dasgupta, *Ibid.* 49, 2840 (1971).
 26 — N. L. Allinger e J. T. Sprague, J. Am. Chem. Soc. 95, 3893 (1973).
 27 — C. S. Cheung, M. A. Copper e S. L. Manate, Tetrahedron 27, 689 (1971).
 28 — J. Koutecky, J. Palduo e R. Zahradnik, J. Chem. Phys. 36, 3129 (1962).
 29 — I. Kichisuke e T. Nishimoto, Bull. Chem. Soc. Japan 93, 645 (1966).