

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

ROSARIO DOMINGO SEBASTIÁN

ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACCIÓN DIELS-  
ALDER MEDIANTE EL MÉTODO FEMO



VOL. XXXII - CURSO 1958-59  
CUADERNO II - CIENCIAS

**ESTUDIO TEORICO DE LA REACCION DIELS-ALDER  
MEDIANTE EL MÉTODO FEMO**

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

ROSARIO DOMINGO SEBASTIÁN

ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACCIÓN DIELS-  
ALDER MEDIANTE EL MÉTODO FEMO



VOL. XXXII - CURSO 1958-59  
CUADERNO II - CIENCIAS

*Esta Tesis fue presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia para aspirar al grado de Doctor en Ciencias (Sección de Químicas) y leída el 14 de diciembre de 1957 ante el tribunal formado por los catedráticos D. Manuel Lora Tamayo (presidente), D. Tomás Batuecas Marugán, D. Julián Rodríguez de Velasco, D. José Ignacio Fernández Alonso (ponente) y D. José M.<sup>a</sup> Viguera Lobo, obteniendo la calificación de Sobresaliente cum laude.*

*El trabajo de la presente Tesis doctoral se realizó en el Laboratorio de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia, durante los años 1955 a 1957.*

*Expreso mi sincero agradecimiento al catedrático de Química Física, Prof. José Ignacio Fernández Alonso, por haberme sugerido el tema de la presente tesis, así como por la atención y solicitud con que me ha asistido en todo momento.*

*Al mismo tiempo, doy las gracias al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, por la ayuda que, como becario y Ayudante de Sección, me ha prestado a través del Instituto de Química Física "A. de G. Rocasolano".*

*Expreso también mi agradecimiento al Instituto de Cálculo, por su muy valiosa colaboración en la resolución de numerosas matrices.*

*Finalmente, agradezco a esta Facultad la acogida que me ha dispensado poniendo a mi disposición todos los medios de trabajo.*

## INTRODUCCIÓN

*El conocimiento de la naturaleza íntima del enlace químico ha sido una de las máximas aspiraciones de los químicos de todos los tiempos. Y si bien es cierto que el carácter electrostático del enlace heteropolar está ya hoy fuera de toda duda, merced a las aportaciones de diferentes investigadores, desde Berzelius hasta Kossel, no ocurrió lo mismo en cuanto al enlace homopolar se refiere.*

*Aun cuando G. N. Lewis definió este último como formado por un par de electrones, su estructura íntima no pudo conocerse hasta el advenimiento de la Mecánica cuántica. En efecto, en 1927, Heitler y London descubrieron que el enlace covalente de la molécula de hidrógeno estaba formado por un par de electrones y que, en virtud del "principio de identidad" de las partículas elementales, la unión tenía su origen en el llamado "efecto de intercambio", conducente a una nueva forma de energía, desconocida para la Mecánica clásica: la "energía de intercambio".*

*La aportación fundamental de Heitler y London constituyó la base de un nuevo e importantísimo campo: la Química cuántica, nexo entre la Física de las partículas elementales (electrones) y la Química.*

*Varios han sido los caminos seguidos para establecer esta unión. Uno de ellos consiste en emplear la teoría mecanocuántica del electrón y obtener las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el sistema correspondiente. Éste fue el que iniciaron Heitler y London al explicar la naturaleza del enlace covalente. También de esta forma se han explicado otras cuestiones de máximo interés; entre ellas, las fuerzas de van der Waals (London), las fuerzas repulsivas en los cristales iónicos (Born-Mayer) y las reglas de Hume-Rothery para las aleaciones (Jones). Está claro que el mayor inconveniente del método reside en la extraordinaria dificultad que presenta la resolución de la ecuación de ondas para los sistemas de varios electrones, incluso en forma aproximada.*

Otro de los caminos—y muy fructífero por cierto—fue el desarrollado por los químicos, quienes incorporaron e interpretaron, según la nueva Mecánica cuántica, la vieja terminología química. Resulta difícil saber si este método tiene base real, pues, como señala muy bien Löwdin, <sup>(1)</sup> estamos en la misma situación en que nos encontraríamos si hubiéramos construido un túnel desde un lado de la montaña sin haber alcanzado todavía la salida a la otra ladera.

De esta forma han nacido las llamadas teorías semiempíricas\*, valiosísimas herramientas de trabajo para el químico, puesto que nos han permitido correlacionar unos datos químicos experimentales con otros también experimentales, lográndose establecer interpolaciones y extrapolaciones de los resultados químicos. Este método de estudio ha alcanzado extraordinario éxito en la Química Orgánica, particularmente en el tratamiento de los sistemas conjugados. Sólo a título puramente informativo, mencionaremos la explicación del enlace aromático, poder director de los sustituyentes en los sistemas aromáticos, adición en los sistemas conjugados, cálculo de momentos dipolares, color de las moléculas orgánicas, etc. En resumen, el gran empleo de las teorías semiempíricas descansa en su gran simplicidad, y si sus aplicaciones no se llevan hasta el extremo, sus conclusiones cuantitativas son, de ordinario, excelentes.

Como antes hemos indicado, no es posible resolver exactamente la ecuación de Shrödinger para un sistema de varios electrones; sin embargo, ello no quiere decir que no podamos obtener sus soluciones con la precisión exigida, y la existencia de las funciones propias ha sido discutida con todo detalle por varios autores.

A Löwdin <sup>(1)</sup> debemos el siguiente esquema, que recopila los diferentes métodos desarrollados para hallar las soluciones aproximadas de la ecuación de ondas.

---

\* En Química cuántica se acostumbra a distinguir entre teorías "puras" y "semiempíricas". En el sentido estricto de la palabra, ni en Física ni en Química hay teorías puras, pues todas ellas relacionan unos datos experimentales con otros. Sin embargo, denominamos teorías puras aquellas que permiten deducir resultados de interés químico a partir de los valores físicos de la masa y carga electrónica, constante de Planck, números cuánticos y ecuación de Schrödinger.

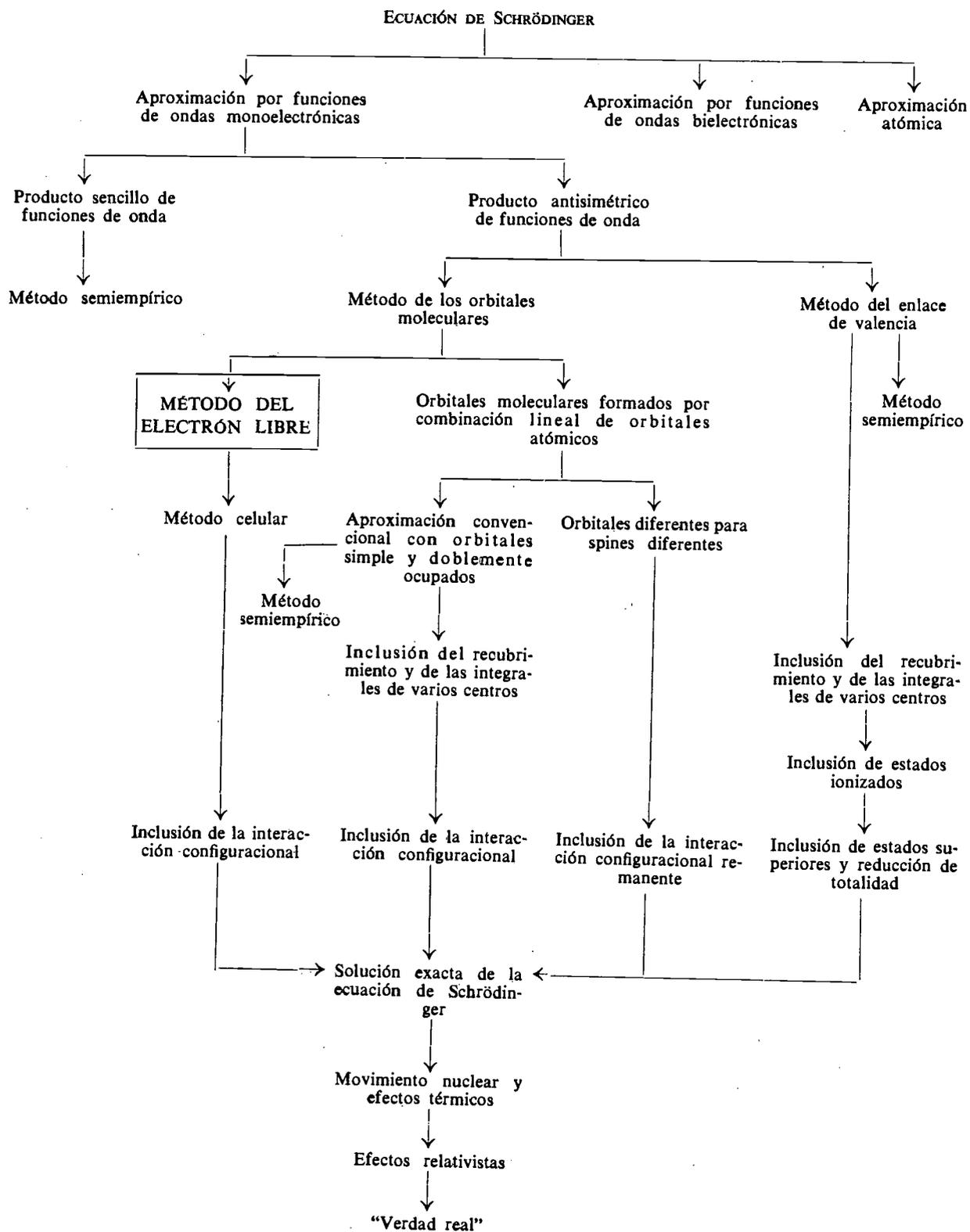
## REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

*Resumiendo esta Introducción, subrayaremos que todavía está lejana la meta de la Química cuántica: predicción de las propiedades de una molécula hipotética antes de ser sintetizada y obtención de aquellas otras con propiedades deseadas. Sin embargo, un paso importante en esta dirección lo constituye el que el químico se familiarice con un vocabulario en términos de electrones y su comportamiento mecanocuántico.*

---

*Las investigaciones desarrolladas en la presente Tesis doctoral tienen por objeto estudiar, desde el punto de vista mecanocuántico, un caso particular de las reacciones de adición en los hidrocarburos aromáticos: la llamada síntesis diénica o reacción Diels-Alder. Brown la estudió con todo detalle por el método LCAO MO, llegando a conclusiones que están de completo acuerdo con los resultados experimentales. Nosotros, queriendo confirmar estos resultados teóricos, hemos realizado un estudio análogo al desarrollado por dicho autor, aplicando el método del electrón libre (FEMO).*

*Por ello iniciaremos nuestro estudio exponiendo los fundamentos de dicho método.*



## PARTE I

### MÉTODO DEL ELECTRÓN LIBRE (FEMO)

CONSIDERACIONES GENERALES.—Como es bien sabido, en todos los carbonos pertenecientes a un sistema orgánico conjugado es necesario distinguir dos tipos de orbitales:  $\sigma$  y  $\pi$ . Los primeros se forman a partir de los orbitales atómicos  $2s$ ,  $2p_x$  y  $2p_y$ , originándose los *híbridos trigonales*,  $sp^2$ , que están situados en un plano y forman entre sí ángulos de  $120^\circ$ . Cuando se recubren con los orbitales  $1s$  del hidrógeno, forman el esqueleto hidrocarbonado del sistema. Las funciones de onda u *orbitales*  $\sigma$  tienen simetría cilíndrica según la dirección del enlace. El cuarto electrón del carbono,  $2p_z$ , al recubrirse lateralmente con otro orbital análogo, forma el *orbital*  $\pi$ , el cual tiene un nodo en el plano de los orbitales  $\sigma$ .

La presencia de un electrón  $\pi$  en cada átomo de carbono del sistema conjugado, tiende a extender la nube  $\pi$ -electrónica sobre el conjunto molecular, por lo que resulta difícil localizar de manera definida los dobles enlaces. A estos electrones  $\pi$  se les da también el nombre de **electrones móviles**, pues, aun con ciertas restricciones, se mueven libremente en torno al esqueleto formado por los electrones  $\sigma$ .

Las propiedades fundamentales de las moléculas dependen exclusivamente de estos electrones  $\pi$ , cuyos movimientos será interesante estudiar. El problema que se plantea es enorme, pues el movimiento es tan grande que no puede situarse a un determinado electrón en un enlace dado. Bajo esta consideración hay que suponer a todos los electrones  $\pi$  como pertenecientes, en cualquier instante, a todos los átomos, lo que hace intervenir en el cálculo un gran número de integrales de difícil solución, que representarán la influencia de cada uno de los electrones sobre los distintos átomos. Recordemos a este respecto que, sólo el benceno, ha sido estudiado en su total complejidad. Una simplificación que se aplica corrientemente es la de considerar

solamente la interacción entre las partículas más próximas, aunque sin despreciar totalmente las influencias lejanas que, bajo la forma de unas constantes (integrales de resonancia y de recubrimiento), se hacen intervenir en las ecuaciones. En esto se basa el tan conocido método de cálculo de los MO y, dentro del mismo, de la aproximación LCAO.

**MÉTODO FEMO.**—En el método general MO, la aproximación más simple la constituye la llamada *aproximación del electrón libre (FEMO)*, cuyo sentido físico se tiene al considerar que los electrones  $\pi$  se comportan de manera análoga a los electrones libres en los metales o en los semiconductores. <sup>(2)</sup> La comparación surge al suponer que los electrones  $\pi$  están sometidos a un campo de potencial periódico creado por la cadena de grupos CH, de manera análoga a los electrones en un metal; por tanto, podrán tratarse mediante la aproximación de Sommerfeld, que considera a los electrones metálicos comportándose como un gas unidimensional Fermi, sobre los que se ejerce un cierto potencial uniforme. Esta aproximación da resultados que, si bien no son de absoluta validez cuantitativa, son mejores de lo que cabría esperarse dada la simplicidad del modelo.

Han sido estudiados, en principio, por Bayliss, Simpson y otros autores, diversos compuestos orgánicos conjugados. Las predicciones para las longitudes de onda de algunos polienos resultan un poco altas al compararlas con las experimentales. La discrepancia <sup>(3)</sup> se debe a que en el estado fundamental de una molécula, el gas  $\pi$ -electrónico ocupa su primera zona de Brillouin, zona que es producida por una periodicidad de energía potencial a lo largo de la cadena, debido a la alternancia de los simples y dobles enlaces. El salto del electrón que corresponde a la primera banda de absorción, es un salto desde lo más alto de la primera hasta lo más bajo de la segunda zona de Brillouin, y este proceso requiere mucha energía, por lo que la banda corresponde a una longitud de onda más corta que la predicha teóricamente.

Realmente, Bayliss, en su modelo aplicado a polienos, admite que los dobles y simples enlaces no pueden permutarse por resonancia y, claro está, que la teoría de Sommerfeld no resulta satisfactoria en estas condiciones. Además, establece que el camino de los electrones a lo largo de una trayectoria puede terminar en el mismo núcleo de carbono o más lejos, precisamente en el átomo de hidrógeno. Por tanto, al aplicarse el modelo a sustancias como las polimetinas, <sup>(4)</sup> no se obtienen buenos resultados, debido a que el camino del electrón será distinto según tengamos la forma cis- o

## REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

trans- de las mismas. Nikitine indica que, su modelo, no puede aplicarse cuantitativamente a los polienos cíclicos cis o trans, de cadenas conjugadas, en las cuales intervienen heteroátomos, pues la introducción de éstos podría dar lugar a niveles energéticos "impuros" o falseados. Kuhn <sup>(3)</sup> considera la cadena como un conjunto de osciladores eléctricos conjugados, en la que el electrón es una partícula con vibraciones armónicas alrededor de los núcleos, que precisamente serán las posiciones de equilibrio de los átomos. También lleva a cabo un estudio de moléculas con heteroátomos, pero comete el grave error de incluir los electrones de éstos en el conjunto del gas electrónico, de manera que se encuentra con más electrones que dobles enlaces tiene la cadena.

El problema de las cianinas simétricas fue estudiado por Nikitine y Komoss <sup>(5)</sup> de una manera muy particular. Estos mismos autores <sup>(6)</sup> han desarrollado el modelo metálico para tres dimensiones, pero su enfoque es totalmente distinto del seguido por los demás autores.

En su sentido más exacto <sup>(7)</sup> el método FEMO se fundamenta en la suposición de que sólo los electrones  $\pi$  son los realmente insaturados, distribuidos en ciertos niveles de energía y con unas funciones de onda asociadas. En el estado fundamental siguen la estadística de Fermi-Dirac y cumplen el principio de exclusión de Pauli. Los niveles de energía más altos estarán disponibles para ser ocupados en cualquier excitación molecular. El modelo se puede aplicar tanto a sistemas conjugados lineales como aromáticos. En los primeros, los electrones  $\pi$  son confinados, no por las paredes de un recinto impenetrable, sino por la atracción de un núcleo cargado positivamente; por tanto, se originará un campo de energía potencial a lo largo de los ejes moleculares. La conducta de un electrón en estas condiciones se deduce, según la mecánica cuántica, resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$\nabla^2 \Psi + (8\pi^2m/h^2) (E - V) \Psi = 0$$

Si la partícula se mueve libremente en un recinto de paredes impenetrables, entonces  $V = 0$  dentro del mismo y  $V = \infty$  fuera, de tal suerte que no tiene tendencia a salir del recinto. En consecuencia, la ecuación anterior se simplificará:

$$\nabla^2 \Psi + (8\pi^2mE/h^2) \Psi = 0$$

En realidad, el campo de energía potencial debe oscilar a lo largo de los ejes moleculares, pero puede prescindirse de esta consideración reemplazando

la cadena por un recinto ideal de potencial, que tendría la forma de una línea quebrada.

En nuestro estudio hemos aplicado el desarrollo matemático de Ruedenberg y Scherr<sup>(8)</sup> y Scherr,<sup>(9)</sup> que tiene una gran analogía con la aproximación MO LCAO. De la comparación del método FEMO con este último, son evidentes las siguientes ventajas: en primer lugar, no hay que recurrir a parámetros experimentales, excepto una distancia interatómica,  $D$ , fácilmente medible, mientras que en el MO LCAO hay que emplear dos parámetros,  $S$  y  $\beta$ , integrales de resonancia y recubrimiento respectivamente, cuyos valores no se conocen con mucha exactitud. Por otra parte, las funciones de onda que se obtienen son mucho más visuales,<sup>(10)</sup> pero tienen el inconveniente de ser solamente válidas para los electrones  $\pi$ , mientras que las funciones calculadas por la aproximación LCAO pueden aplicarse a todos los electrones.

**MOVIMIENTO LONGITUDINAL.**—Supongamos un electrón cualquiera que se mueve en un recinto de longitud  $l$  y anchura  $\epsilon$ , de manera que  $\epsilon \ll l$ . En estas condiciones, tomando el eje  $z$  como perpendicular al plano molecular, el eje  $x$  será el que sigue en su movimiento el electrón. La función de onda será comparable a las funciones propias de una cuerda tensa en vibración; por consiguiente, han de ser del tipo seno o coseno, pero como la solución coseno no satisface la condición límite, en la cual  $\phi_n = 0$  para  $x = 0$ , se elimina y queda: <sup>(8)</sup>

$$\Phi_{n m m'}(x y z) = (2/l)^{1/2} (2/\epsilon) \text{sen}(\pi n x/l) \text{sen}(\pi m y/\epsilon) \text{sen}(\pi m' z/\epsilon) \quad (1)$$

La función debe ser antisimétrica con respecto al plano  $z = \epsilon/2$ , plano nodal de los electrones  $\pi$ , y  $n$ ,  $m$  y  $m'$  son los números cuánticos que toman los valores:

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad \text{y} \quad m' = 2, 4, 6, \dots$$

Como los valores propios vienen dados por:

$$E_{n m m'} = (h^2/8m) [(n/l)^2 + (m/\epsilon)^2 + (m'/\epsilon)^2] \quad (2)$$

y recordando que  $\epsilon \ll l$ , los movimientos en las direcciones  $y$  y  $z$  quedan en su estado fundamental ( $m = 1$ ,  $m' = 2$ ), mientras que el movimiento en la dirección  $x$  comprende sus niveles más bajos, así que:

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

$$E = E_{n_1, 2} = (\hbar^2/8m) [(n/l)^2 + (5/\epsilon)^2] = E_n + \text{cte}$$

$$E_n = (\hbar^2/8ml^2)n^2 \quad (3)$$

Por consiguiente, los movimientos según  $y$  y  $z$  pueden despreciarse para bajas excitaciones y emplearse para las energías la ecuación (3) y para las funciones de onda normalizadas:

$$\phi_n(x) = (2/l)^{1/2} \text{sen}(\pi n x/l) \quad (4)$$

que pueden definirse así:

$$\phi_n^2(x) = \int_0^{\epsilon} dz \int_0^{\epsilon} dy \Phi_{n12}^2(x, y, z) = \int_Q dQ \Phi_{n12}^2 \quad (5)$$

teniendo  $\phi_n(x)$  el mismo signo que  $\Phi_{n12}(xyz)$  y donde  $Q$  indica la sección del tubo.

En el caso límite de  $\epsilon \rightarrow 0$ , las expresiones de  $\phi_n(x)$  y  $E_n$  dan una descripción correcta del sistema para todas las excitaciones finitas a lo largo del eje  $x$ , ya que las energías de excitación según  $z$  e  $y$  se hacen infinitas. Por otra parte, aunque el efecto de las excitaciones altas es cambiar la forma estructural del sistema, no las vamos a tener en cuenta y seguiremos considerando—claro está que por conveniencia matemática—a los electrones  $\pi$  formando una nube que es muy larga comparada con su espesor, sin que esto responda a una realidad física.

**TRAYECTORIA NO LINEAL.**—Este tipo de trayectoria de enlace corresponde a los hidrocarburos bencenoides, para los cuales tomaremos como modelo el benceno, compuesto conjugado por excelencia. Los electrones  $\pi$  se moverán en un tubo de sección circular—toro de radio  $R$ —en vez de una trayectoria exagonal, la única hasta ahora considerada. El potencial analítico será de la forma:

$$V(r, \varphi, z) = U (2a)^{-2} \{ (z/R)^2 + [(r/R) - (R/r)]^2 \} \quad (6)$$

$$U = \hbar^2/2mR^2 \quad (7)$$

donde  $z$ ,  $r$  y  $\varphi$  son las coordenadas cilíndricas y  $a$  es una constante sin dimensiones, tal que  $a \ll 1$ . Estas coordenadas corresponden a las tres clases de movimiento que el electrón tendrá:  $z$  es la coordenada perpendicular al plano molecular,  $z = 0$ ,  $\varphi$  el desplazamiento angular en el plano molecular y  $r$  distancia al eje  $z$ .

Si hacemos  $\epsilon = aR$  (diámetro del tubo) y  $l = 2\pi R$  (longitud del círculo), encontremos que  $\epsilon/l = a/2\pi \ll 1$ .

Ruedenberg y Parr<sup>(11)</sup> han demostrado que el potencial (6) puede descomponerse en los siguientes niveles de energía:

$$E_{n\varphi, nr, nz} = E_{n\varphi} + E_{nr} + E_{nz} \quad (8)$$

donde  $E_{n\varphi}$  corresponde a las excitaciones angulares,  $E_{nr}$  a las radiales y  $E_{nz}$  a las que tienen lugar fuera del plano molecular. Los  $E_{n\varphi}$  "del movimiento longitudinal" son de la forma

$$E_{n\varphi} = U_{n\varphi}^2 f(\alpha^2 n\varphi^2); \quad (9)$$

$$n\varphi = 0, \pm 1, \pm 2 \dots\dots\dots$$

$$f(x) = [(1 + 4x)^{1/2} - 1] / 2x = 1 - x + \dots\dots\dots \quad (10)$$

Como despreciamos los movimientos transversales, se obtienen los siguientes niveles límites:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} E_{n\varphi} = U_{n\varphi}^2 \quad (11)$$

que, como vemos, son prácticamente iguales a los dados por la ecuación (3), obtenida al suponer que el electrón se mueve a lo largo de una línea, que será el límite del tubo cuando  $\epsilon \rightarrow 0$ .

Nuestra consideración general de que el potencial es infinito en todos los puntos, excepto en el esqueleto, equivale a la descripción del movimiento electrónico en una dimensión según el método MO, con lo cual la función  $\phi(x)$  depende únicamente de la "coordenada de enlace"  $x$ , y la ecuación de Schrödinger será de la forma:

$$\left\{ (d/dx)^2 + (2m/\hbar^2) [E - V(x)] \right\} \phi(x) = 0 \quad (12)$$

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

donde  $V(x)$  es el potencial apropiado en cada punto del esqueleto. Entonces, la descripción completa del movimiento del electrón en las tres dimensiones podrá escribirse así:

$$\Phi(xyz) \approx \phi(x) (2/\epsilon) \sin(\pi y/\epsilon) \sin(2\pi z/\epsilon), \quad (13)$$

con

$$0 \leq y \leq \epsilon, \quad -1/2 \epsilon \leq z \leq 1/2 \epsilon, \quad \epsilon \ll l$$

donde  $x$  es la coordenada tangencial a las trayectorias de enlace,  $y$  es perpendicular a  $x$  en el plano molecular y  $z$  es perpendicular a éste. Se elige el plano  $z = 0$  como plano molecular, y la función  $\Phi(x, y, z)$  es antisimétrica respecto a este plano.

Entre el orbital molecular unidimensional  $\phi(x)$  y la función de onda rigurosa  $\Phi(x, y, z)$  existe la relación:

$$\phi^2(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{Q(x)} dQ \Phi^2(xyz) \quad (14)$$

siendo  $\epsilon$  el diámetro del tubo y  $Q(x)$  su sección transversal en el punto  $x$ .

**JUNTAS O PUNTOS RAMIFICADOS.**—Aquellos puntos de la estructura conjugada donde se reúnen tres o más ramas, presentan un problema particular en cuanto a la consideración generalizada del movimiento en una dirección. Para simplificar la cuestión, Griffith<sup>(12)</sup> ha propuesto dividir la molécula en segmentos lineales o "ramas" que pueden ser de longitud distinta. Por ejemplo, el naftaleno se partiría en tres ramas (fig. 1).

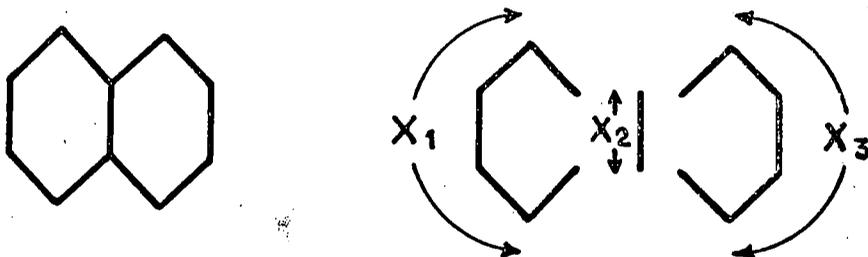


FIG. 1

Se elige en cada rama un sistema independiente de coordenadas y se define  $\phi_B(x)$  como la parte de la función de onda a lo largo de la rama  $B$ ; de manera más precisa:

$$\phi_B(x) = \phi(x) \quad \text{si } x = x_B \text{ (en la rama B)}$$

y

$$\phi_B(x) = 0 \quad \text{si } x \neq x_B \text{ (en las demás ramas),}$$

de suerte que

$$\phi(x) = \sum_B \phi_B(x) \quad (15')$$

CONDICIONES DE CONTINUIDAD Y CONSERVACIÓN.—Vamos ahora a establecer dos condiciones fundamentales a cumplir por los puntos ramificados, llamadas de **continuidad** y **conservación**. Según la primera, las funciones de las tres ramas  $\phi_1(x_1)$ ,  $\phi_2(x_2)$ ,  $\phi_3(x_3)$  deben tomar el mismo valor en la junta.

$$\phi_1(x_{1J}) = \phi_2(x_{2J}) = \phi_3(x_{3J}) \quad (16)$$

Como la ecuación (12) es una diferencial de segundo orden, debemos también obtener otra condición en la que intervenga la primera derivada de las funciones  $\phi_B(x_B)$ . Para ello, consideraremos de nuevo el sistema de tubos que corresponden al enlace del esqueleto molecular, y sea  $\phi(x, y, z)$  la solución de la ecuación de Schrödinger en tres dimensiones en el interior de los mismos, con la condición límite de que  $\phi(x, y, z) = 0$  en las paredes. Partiendo de la relación:

$$\text{div}(\phi \text{ grad } \phi) = \text{grad}^2 \phi + \phi \Delta \phi \quad (17)$$

y aplicando el teorema de Gauss, se obtiene:

$$\int_V dV (\text{grad}^2 \phi + \phi \Delta \phi) = \int_S dS \phi (\partial / \partial n) \phi = 1/2 \int_S dS (\partial / \partial n) \phi^2, \quad (18)$$

siendo  $S$  la superficie del volumen  $V$  elegido y  $(\partial / \partial n)$  la derivada en la dirección de la normal a  $S$  (fig. 2).  $V$  es el volumen que comprende el área

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

rayada, y como  $\phi$  se anula en las paredes y  $Q_1$ ,  $Q_2$  y  $Q_3$  son las secciones transversales, la ecuación (18) se simplifica:

$$\sum_B (\partial/\partial x_B) \int_{Q_B} dQ \phi^2 = 2J \quad (19)$$

$$J = \int_V dV (\text{grad}^2 \phi + \phi \Delta \phi) \quad (20)$$

donde  $x_B$  es la coordenada tangencial al tubo de la rama  $B$  y hacia fuera de la junta.

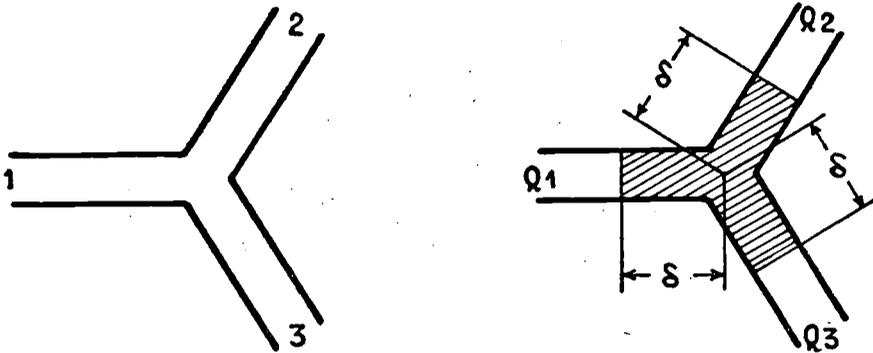


FIG. 2

Estudiemos, en primer lugar, la condición límite  $\epsilon \rightarrow 0$ ; en virtud de (14) y (15), el primer miembro de la ecuación (19) se convierte en:

$$\begin{aligned} \sum_B [(\partial/\partial x_B) \phi^2(x)]_{Q_B} &= \quad (21) \\ &= \sum_B [(\partial/\partial x_B) \phi_B^2(x_B)]_{x_B = x_{Bj} + \delta} = \text{finito} \end{aligned}$$

o lo que es lo mismo:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} J = \text{finito} \quad (22)$$

Por tanto, el integrando de  $J$  se convierte en un infinito del orden  $\epsilon^{-2}$ .

En segundo lugar, también puede demostrarse que:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0, \delta \rightarrow 0} J = 0 \quad (23)$$

donde  $\delta$  es la distancia de cada una de las tres superficies  $Q_B$  a partir del punto medio de la junta. Por consiguiente, la expresión (21) se convierte en:

$$\sum_B (\partial/\partial x_B) \phi^2(x_B) = \sum_B \phi_B(x_B) \cdot (\partial/\partial x_B) \phi_B(x_B) = 0$$

$$\text{en la junta } x_B = x_{BJ} \quad (24)$$

que, en virtud de la condición de continuidad, equivale a

$$\left[ \sum_B (\partial/\partial x_B) \phi_B(x_B) \right]_{\text{junta}} = 0 \quad (25)$$

y que también puede deducirse para el caso de funciones de onda complejas. Está claro que la ecuación (25) expresa la conservación de la densidad mecánica:

$$(\hbar^2/2m) [\phi (d\phi^*/dx) - \phi^* (d\phi/dx)] \quad (26)$$

En definitiva, a la ecuación (25) se le denomina **condición de conservación**, que han de cumplir todas las juntas.

Resumiendo, pues, estas consideraciones, las ecuaciones fundamentales del método FEMO son:

1.ª *Ecuación de Schrödinger* para cada rama:

$$H \phi(x) = \left\{ (-\hbar^2/2m) (d/dx)^2 + V(x) \right\} \phi(x) = E \phi(x) \quad (27)$$

2.ª *Condición de continuidad*:

$$\phi_1(x_1) = \phi_2(x_2) = \phi_3(x_3) \quad (28)$$

3.ª *Condición de conservación*:

$$\sum (\partial \phi_B / \partial x_{BJ}) = 0 \quad (29)$$

4.ª *Condición frontera* para los extremos libres:

$$\phi(x) = 0 \quad (30)$$

Indicaremos que un postulado fundamental de esta teoría es que: "el camino del electrón libre termina, no en el núcleo del átomo final, sino una longitud de enlace más allá".

En el caso de una rama cerrada, el del benceno, las condiciones que han de cumplir las juntas pueden resumirse así: la función de onda tiene un período que es una fracción entera de la longitud de la rama. Es, pues, éste, otra justificación del planteamiento del problema bajo un aspecto lineal, ya que estas condiciones se pueden aplicar a ambos tipos de ramas, pues si tuviéramos un punto no ramificado se podría considerar como una junta con sólo dos ramas.

Reciente, Kuhn <sup>(14)</sup> ha modificado la ecuación (29) correspondiente a la condición de conservación, expresándola de la forma siguiente:

$$\Sigma (\partial \phi_{x_1} / \partial x_1 + \partial \phi_{x_2} / \partial x_2 + \partial \phi_{x_3} / \partial x_3) = K \phi_j,$$

siendo  $\phi_{x_1}$ ,  $\phi_{x_2}$ ,  $\phi_{x_3}$  las funciones de onda unidimensionales a lo largo de las tres ramas  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  y tomando la constante  $K = 1/(0.9 \times 10^{-8}) \text{ cm}^{-1}$ . Se elige este valor porque conduce a un buen acuerdo entre el modelo del gas electrónico libre calculado y el tratamiento exacto de un electrón en un campo de potencial. Con esta nueva condición se ha estudiado una serie de dienos y se ha llegado a un mejor acuerdo entre las longitudes de onda de las máximas absorciones calculadas y las equivalentes experimentales, que el existente entre las halladas con la ecuación (29), para la cual  $K = 0$ . La aplicación de esta nueva condición equivale a la antigua, pero admitiendo la existencia de un potencial virtual en la junta.

HERMICIDAD, ORTOGONALIDAD Y NORMALIZACIÓN.—Como nuestro objeto no es desarrollar en toda su extensión la teoría de Ruedenberg y Scherr, <sup>(8)</sup> indicaremos sus aspectos más importantes. Sea

$$f(x) = \sum_B f_B(x_B) \quad (31)$$

una función en nuestro espacio de configuración multiconexo. Entonces, la integral en este espacio se define así:

$$\int_l f(x) dx = \sum_B \int_{l_B} f_B(x_B) dx_B \quad (32)$$

siendo  $l$  la longitud total de las trayectorias del electrón libre y  $l_B$  la de la rama  $B$ .

Puede demostrarse que  $H$ , la hamiltoniana de la ecuación de Schrödinger (27), es un operador hermítico. Por consiguiente, los valores propios de dicha ecuación son reales y las funciones propias pertenecientes a los diferentes valores propios son mutuamente ortogonales. Pero no deberá perderse de vista que la validez de estas propiedades depende esencialmente de las condiciones de continuidad y conservación antes citadas.

Por último es necesario que las funciones propias estén normalizadas, para lo cual han de cumplir:

$$\int_{l_B} \phi^2(x) dx = \sum_B \int_{l_B} \phi_B^2(x_B) dx_B = 1 \quad (33)$$

POTENCIAL CONSTANTE.—Si el potencial  $V_x$  es constante, la ecuación (27) admite solución. La función propia del nivel energético  $E_n$ , tiene la forma:

$$\phi_n(x) = \sum_B \phi_{Bn}(x) \quad (34)$$

$$\phi_{Bn}(x_B) = a_{Bn} \cos(k_n x_B + \delta_{Bn}) \quad (35)$$

$$E_n = (\hbar^2/2m) k_n^2 \quad (36)$$

Para determinar los parámetros  $k$ ,  $a_B$  y  $\delta_B$  ( $B = 1, 2, 3, \dots$ ) aplicamos las condiciones de continuidad:

$$\begin{aligned} a_1 \cos(kx_{1J} + \delta_1) &= a_2 \cos(kx_{2J} + \delta_2) = \\ &= a_3 \cos(kx_{3J} + \delta_3) , \end{aligned} \quad (37)$$

y de conservación:

$$\begin{aligned} a_1 \sin(kx_{1J} + \delta_1) + a_2 \sin(kx_{2J} + \delta_2) + \\ + a_3 \sin(kx_{3J} + \delta_3) &= 0 , \end{aligned} \quad (38)$$

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

que también pueden expresarse así:

$$\operatorname{tg}(kx_{1j} + \delta_1) + \operatorname{tg}(kx_{2j} + \delta_2) + \operatorname{tg}(kx_3 + \delta_3) = 0 \quad (39)$$

siendo  $x_{Bj}$  la coordenada de la junta en la rama  $B$ . La condición de normalización ( $k \neq 0$ ):

$$1/2 \sum_B a_B^2 l_B = \int_l dx \phi^2(x) = 1 \quad (40)$$

Esta ecuación (40) puede considerarse como una generalización de los resultados que se obtienen para una sola rama, especialmente suponiendo que el valor medio de  $\cos^2 t = 1/2$ , entre  $0$  y  $\pi$ . Observaremos que:

$$a_B \cos(kx_B + \delta_B) = a'_B \cos(kx'_B + \delta'_B)$$

con

$$a'_B = -a_B \quad \delta'_B = \delta_B \pm \pi$$

y para evitar ambigüedades, se elige siempre  $\delta_B$  de tal forma que:

$$-\pi/2 < \delta_B \leq \pi/2 \quad (41)$$

y de este modo quedan fijados simultáneamente los signos relativos de las amplitudes  $a_B$  para las diferentes ramas.

Por otra parte, se observa que los signos de  $k$  y  $\delta_B$  pueden cambiar simultáneamente, sin que esto afecte a la función de onda o al valor propio. Adoptaremos siempre:

$$k \geq 0 \quad (42)$$

que nos dará en cada caso un signo definido para  $\delta_B$ .

La longitud de onda de De Broglie del orbital molecular (34) viene dada por:

$$\lambda\phi = 2\pi/k \quad (43)$$

La consideración de un potencial constante  $V(x)$ , conduce a tratar todos los átomos como iguales; por tanto, es natural suponer que las distancias  $D$

entre átomos próximos también serán constantes en la estructura conjugada, de tal forma que puede definirse la constante sin dimensiones,  $x$ :

$$x = kD \quad (44)$$

y la ecuación (36) puede escribirse así:

$$(E_n/E_H) = (a/D)^2 x_n^2, \quad (45)$$

siendo  $a = \hbar^2/e^2m$  el radio de Bohr y  $E_H = e^2/2a$  el potencial de ionización del átomo de hidrógeno. Está claro que  $x$  varía así:

$$0 \leq x \leq \pi \quad (46)$$

VECTORES PROPIOS DE LA FUNCIÓN PROPIA DEL ELECTRÓN LIBRE.—Sin entrar en la definición matemática del vector propio del electrón libre correspondiente a la función propia  $\phi_n(x)$  (34), sólo indicaremos cómo se opera con ellos. En la práctica, se elige el origen de coordenadas en una rama, de tal modo que siempre coincida con un átomo o con el punto medio de un enlace. Si consideramos lo primero, o sea que  $x_B = 0$  coincide con un átomo P, entonces:

$$\phi_B(P) = a_B \cos \delta_B; \quad (47)$$

y designando por Q el átomo próximo a P, de tal forma que  $x_B = D$ , para este átomo se obtiene:

$$\phi_B(Q) = \phi_B(P) [\cos x - \text{sen } x \text{ tg } \delta_B] \quad (48)$$

Mediante las ecuaciones (47) y (48) se llega a las relaciones:

$$\text{tg } \delta_B = [\cos x - \phi_B(Q)/\phi_B(P)]/\text{sen } x, \quad (49)$$

$$a_B^2 = \phi_B^2(P)/\cos^2 \delta_B = (1 + \text{tg}^2 \delta_B) \phi_B^2(P), \quad (50)$$

que utilizaremos para calcular  $a_B^2$  y  $\text{tg } \delta$ . El signo de  $a_B$  debe ser el mismo que el de  $\phi_B(P)$ .

Por otra parte, si  $x_B = 0$  coincide con el punto medio de un enlace entre dos átomos, P y Q, se obtiene:

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

$$\phi_B(P) = a_B \left[ \cos \frac{x}{2} \cdot \cos \delta_B + \operatorname{sen} \frac{x}{2} \cdot \operatorname{sen} \delta_B \right] \quad (51)$$

$$\phi_B(Q) = a_B \left[ \cos \frac{x}{2} \cdot \cos \delta_B - \operatorname{sen} \frac{x}{2} \cdot \operatorname{sen} \delta_B \right] \quad (52)$$

o bien:

$$\phi_B(P) + \phi_B(Q) = 2 a_B \cos x/2 \cdot \cos \delta_B \quad (53)$$

$$\phi_B(P) - \phi_B(Q) = 2 a_B \operatorname{sen} x/2 \cdot \operatorname{sen} \delta_B \quad (54)$$

de donde resulta para:

$$\operatorname{tg} \delta_B = \frac{1 + \cos x}{\operatorname{sen} x} \cdot \frac{\phi_B(P) - \phi_B(Q)}{\phi_B(P) + \phi_B(Q)} \quad (55)$$

$$a_B^2 = [\phi_B^2(P) + \phi_B^2(Q) - 2 \cos x \phi_B(P) \phi_B(Q)] / \operatorname{sen}^2 x \quad (56)$$

Considerando tres puntos consecutivos  $P_{-1}$ ,  $P_0$  y  $P_{+1}$  sobre una rama, de coordenadas  $(x_B - D)$ ,  $(x_B)$  y  $(x_B + D)$ , respectivamente, fácilmente se demuestra que puede escribirse la siguiente relación:

$$\phi_B(P_{-1}) - 2 \cos x \phi_B(P_0) + \phi_B(P_{+1}) = 0 \quad (57)$$

Si  $P_0$  es el átomo de un extremo libre, o sea  $(P_{-1}) = 0$ , la ecuación anterior se reduce a:

$$-2 \cos x \phi_B(P_0) + \phi_B(P_{+1}) = 0 \quad (58)$$

Por otra parte, para una junta con los tres átomos próximos  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$ , tomará la forma:

$$\sum_{B=1}^3 \phi_B(P_B) = 3 \cos x \phi_B(J) + k^{-1} \operatorname{sen} x \sum_{B=1}^3 (d \phi_B / dx_B)_J \quad (59)$$

Recordando la condición de conservación, se anula el segundo miembro de la ecuación anterior, resultando:

$$\phi(P_1) + \phi(P_2) + \phi(P_3) - 3 \cos x \phi(J) = 0 \quad (60)$$

APLICACIÓN DE LA TEORÍA.—Los valores que se obtienen para  $2 \cos x$  conducen a un número infinito de valores de  $x$ . Por definición, hemos supuesto que  $x \geq 0$ , y a cada uno de éstos corresponde uno propio de la energía  $E$  y una función de onda  $\phi$ , es decir, cada vector propio da lugar a una serie infinita de funciones propias.

Para los niveles energéticos más bajos, o sea aquellos comprendidos en el rango ( $0 \leq x \leq \pi$ ), la longitud de onda de De Broglie cumple la condición  $\lambda \geq 2D$ , de modo que no puede haber más que un nodo de cada función de onda entre dos átomos próximos. El valor propio  $x_n = 0$  implica que  $\lambda = \infty$ , o sea una función de onda constante; ello no puede ocurrir si el camino del electrón tiene un extremo libre, pues entonces una función de onda constante tendría que anularse.

Cuando la molécula contiene  $N\pi$  electrones, en el estado fundamental la mitad de los  $N$  niveles más bajos están doblemente ocupados; si  $N$  es impar, el nivel más alto estará sólo ocupado por un electrón.

Puede demostrarse que, para todos los hidrocarburos alternantes, todos los niveles para el estado fundamental cumplen la condición:

$$x_n \leq \pi/2 .$$

Ruedenberg y Scherr<sup>(8)</sup> han comprobado, por otra parte, que para los hidrocarburos no alternantes por ellos estudiados se cumple, asimismo, dicha condición.

Como es bien conocido, los espectros  $\pi$  electrónicos se originan al saltar los electrones  $\pi$  desde los niveles más altos ocupados a los más bajos vacantes. La energía de transición entre dos de estos niveles,  $m$  y  $n$ , viene dada por  $E = E_m - E_n$ ,

$$\Delta E = E_D \Delta(x^2), \quad (61)$$

siendo

$$E_D = E_H (a/D)^2 , \quad (62)$$

y el correspondiente número de ondas por

$$\begin{aligned} 1/\lambda &= \Delta E/hc , \\ 1/\lambda &= (1/\lambda D) \Delta(x^2) , \end{aligned} \quad (63)$$

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

o también

$$1/\lambda = \frac{1}{2} \lambda_c \Delta (1/\lambda\phi)^2. \quad (63')$$

Por  $\Delta x$  indicamos  $x_m - x_n$ ,  $\lambda\phi$  es la longitud de onda de De Broglie del orbital de un electrón libre,  $a$  el radio de Bohr,  $E_H$  el potencial de ionización del hidrógeno y  $\lambda_c$  la longitud de Compton.

De las fórmulas anteriores se saca la relación:

$$(E_D/E_C) = (\lambda_c / \lambda_D) = (D_C/D)^2. \quad (64)$$

Los valores de las constantes usados por nosotros son: <sup>(15)</sup>

$$\begin{aligned} a &= 0.529171 \text{ \AA} \\ E_H &= 13.59782 \text{ e. v.} \\ D &= 1.4 \text{ \AA} \text{ para sistemas conjugados} \\ D &= 1.353 \text{ para el etileno} \end{aligned}$$

Al comparar este método con el LCAO se observa que los  $N$  niveles del primero corresponden a los  $N$  niveles de la aproximación LCAO. La semejanza de las matrices para ambos métodos es notable; la única diferencia reside en el factor  $(2/3)$ , introducido para las juntas. Con el fin de simplificar el cálculo numérico, también se aplica al método FEMO los principios de la simetría molecular, lo mismo que en el método LCAO. Señalaremos que la función propia del electrón libre pertenece a una representación definida de la simetría de grupo *tridimensional* de su molécula; para hallar esta representación, se toma en consideración el hecho de que la función de onda total tridimensional del electrón libre es antisimétrica con respecto al plano molecular. Esto permite que haya una correspondencia unívoca entre los estados del FE y los del LCAO, de acuerdo con la clasificación teórica de sus grupos. Hay que señalar, no obstante, que el orden de las energías no es siempre el mismo y también que las degeneraciones de tipo accidental no tienen por qué coincidir en ambos métodos.

Unos conceptos nuevos que se introducen en el método FEMO son las llamadas *populación atómica* y *populación de enlace* <sup>(16)</sup>. Tienen un significado físico similar a  $q$  (número de electrones en un átomo, o sea, la carga electrónica del mismo) y a  $p$  (índice de enlace) del modelo LCAO. La coin-

cidencia no es totalmente exacta en cuanto a las juntas se refiere, pues, como ya hemos dicho varias veces, el término de junta se introduce y se usa exclusivamente en el método FEMO y no tiene equivalente apropiado en el LCAO. La población total  $\pi$  electrónica en la molécula se expresa así:

$$N = \int \sum_n g_n \int dx \phi_n^2(x) = \sum_P a(P) = \sum_M b(M),$$

donde el sumatorio sobre  $P$  contiene todos los átomos y el sumatorio de  $M$  contiene todos los puntos medios de enlace;  $a$  representa, pues, la población atómica, y  $b$  la población de enlace, y  $N$  el número total de electrones.

SISTEMAS CONJUGADOS.—El desarrollo matemático anterior nos permite plantear toda una serie de ecuaciones capaces de resolver la estructura de las moléculas conjugadas. Las funciones de onda de un orbital  $\phi_i$  pueden representarse por

$$\phi_i = \sum_B \phi_{Bi}.$$

siendo  $\phi_B$  la parte del orbital  $\phi_i$  localizado en la rama  $B$ , de manera que

$$\phi_{Bi} = a_{Bi} \cos(\alpha_i x + \delta_{Bi}). \quad (65)$$

Para conocer estas funciones de onda, Scherr<sup>(9)</sup> ha propuesto dos métodos; el primero consiste en obtener  $a_{Bi}^2$  y  $\text{tg } \delta_{Bi}$  directamente de las condiciones de junta; el segundo se basa en calcular los vectores propios a partir de las ecuaciones seculares. Nosotros seguiremos el primero, ya que resulta ser mucho más sencillo y fácil de aplicar.

De manera análoga al método LCAO, en el que los conceptos de índice de enlace y densidad de carga son dos magnitudes del mayor interés químico, puesto que sirven para caracterizar el comportamiento de las moléculas, en el método FEMO hay otras magnitudes similares, a saber: *densidad de enlace* y *valencia unida*, que definimos a continuación.

DENSIDAD DE ENLACE.—Para un enlace cualquiera,  $r-s$ , Scherr<sup>(9)</sup> define este concepto mediante la expresión siguiente:

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

$$b_{r,s} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \phi_j^2 (r-s), \quad (66)$$

donde  $\phi_j (r-s)$  es el valor de  $\phi_j$  en el punto medio del enlace  $r-s$ , que viene dado por

$$\phi_j (r-s) = \phi_j (r) + \phi_j (s) / 2 \cos \frac{1}{2} \alpha. \quad (67)$$

También dicho autor ha dado la siguiente fórmula aproximada para definir  $b_{r,s}$ :

$$b_{r,s} \approx f \left[ \frac{1}{2} + \sum_{j=1}^{n/2} \phi_j (r) \phi_j (s) \right], \quad (68)$$

siendo  $f$  una cierta constante, que equivale al valor medio de  $1 / \cos^2 \frac{1}{2} \alpha$  y puede tomarse como aproximadamente igual a 1,25.

El índice de enlace de Coulson y Longuet-Higgins<sup>(17)</sup> viene dado en el método FEMO por la expresión:

$$P_{r,s} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \phi_j (r) \phi_j (s). \quad (69)$$

La longitud de enlace  $r-s$  se calcula por la siguiente fórmula empírica, también debida a Scherr<sup>(9)</sup>:

$$R_{r,s} (\text{Å}) = 1,665 - 0,1398 (1 + b_{r,s}). \quad (70)$$

VALENCIA UNIDA.—El concepto de valencia libre, que tanta importancia tiene dentro de la aproximación LCAO para los hidrocarburos alternantes —ya que éstos presentan una distribución de carga unitaria uniforme—, puesto que permiten hacer predicciones acerca de la reactividad de las moléculas según la *aproximación estática*, tiene su análogo dentro del método FEMO en el concepto de *valencia unida*, que se define así: es igual a la suma de las densidades de enlace de todos aquellos que concurren en el mismo átomo. Por consiguiente, cuanto menor sea la valencia unida,  $V_r$ , tanto mayor será la reactividad del átomo  $r$ . Justamente, todo lo contrario que para la valencia libre,  $F_r$ .

RECIENTES DESARROLLOS EN EL MÉTODO FEMO.—Aun cuando en nuestros estudios hemos aplicado el método FEMO, tal como lo desarrollaron los americanos Ruedenberg y Scherr en 1953, no queremos silenciar las posteriores modificaciones que ha experimentado, de las cuales las más importantes son las que indicamos a continuación:

En 1954, Basu <sup>(18)</sup> aplicó este método al estudio de las cianinas y de los difenilpolienos. Sin embargo, los resultados que obtuvo no fueron demasiado buenos, puesto que admitió que los electrones se movían en un potencial constante, despreciando así la mayor electronegatividad del Nitrógeno frente a la del Carbono. En una publicación posterior, <sup>(19)</sup> corrigiendo la electronegatividad del heteronúcleo, mejoró los resultados precedentes.

Lichten <sup>(20)</sup> ha introducido una modificación en el método, al suponer que todos los electrones se mueven libremente en el recinto, pero con  $V \neq 0$  en el interior del mismo, aunque el potencial sigue siendo constante. Esto supone únicamente la variación del cero para la energía total, pero el valor de la energía cinética es inalterable.

El propio Ruedenberg <sup>(21)</sup> ha modificado, en parte, su teoría. Define de manera diferente la trayectoria del electrón libre, si bien emplea las mismas ecuaciones de movimiento. En esencia, la modificación se reduce a considerar que cada átomo que no sea junta tiene como una suerte de “cola”, que se prolonga justamente una longitud de enlace más. A continuación indicamos los dos tipos de esquema para la molécula de estireno. (Fig. 3.)

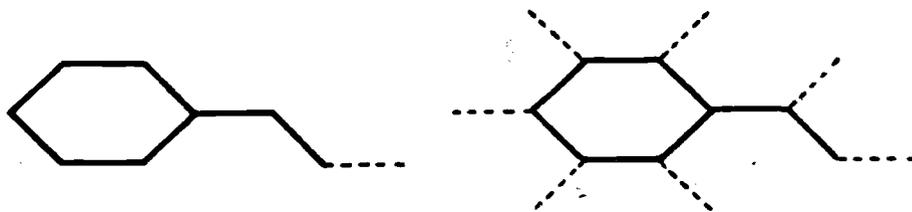


FIG. 3

O sea que, en la teoría modificada, cada átomo es una junta, en la que las tres ramas forman ángulos de  $120^\circ$  entre sí. A estas supuestas juntas las denomina “falsas juntas”, para diferenciarlas de las primitivas. En el átomo libre del estireno sólo habrá una “falsa cola”.

## REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

Un método afín a éste es el recientemente desarrollado por Frost, <sup>(22)</sup> conocido con el nombre de "Modelo de la función delta". En él se supone que el electrón se mueve en una dimensión según una línea que pasa por los núcleos, y  $V = 0$ , excepto en los mismos, donde tiende a  $-\infty$  con las funciones delta negativas. La función de onda se expresa como combinación lineal de orbitales atómicos. En este método se puede operar con heteronúcleos, no limita arbitrariamente la coordenada y pueden predecirse energías de ionización.

Muy recientemente, Ham y Ruedenberg <sup>(23)</sup> han mejorado el método FEMO incluyendo la interacción electrónica. Las funciones de onda del electrón libre se consideran como orbitales moleculares que se obtienen a partir de un potencial mesoelectrónico, y luego se introduce la interacción configuracional. En la evaluación de las integrales han precisado ciertos parámetros semiempíricos, que los determinan a partir del espectro del benceno. En un futuro próximo, nos proponemos aplicar estos cálculos a las moléculas por nosotros estudiadas.

Por último, Wangh y Fessenden, <sup>(24)</sup> haciendo uso del modelo clásico del electrón libre de Pople, predijeron los espectros de resonancia molecular de los protones unidos a los anillos aromáticos y discutieron las modificaciones necesarias para describir los espectros de los bencenos simplemente sustituidos.

## PARTE II

### DIAGRAMAS MOLECULARES

Deseando hacer un estudio lo más amplio posible de la reacción Diels-Alder por el método FEMO, y no habiéndose calculado con anterioridad—por otros autores y nosotros mismos— un número suficiente de hidrocarburos aromáticos, hemos creído conveniente realizar previamente el cálculo de aquellos que más nos han interesado a este efecto.

Las moléculas estudiadas son: 3:4 Benzofenantreno (fig. 4), Piceno (figura 5), Hexaceno (fig. 6), 1:2, 6:7 Dibenzopireno (fig. 7), 3:4, 9:10 Dibenzopireno (fig. 8), Zetreno (fig. 9) y Pleiadenó (fig. 10). (La numeración utilizada por nosotros ha sido, en general, arbitraria.)

Por no alargar la presente exposición, no describiremos la técnica del cálculo; sólo indicaremos que en la resolución de las matrices moleculares para encontrar los vectores propios hemos realizado las correspondientes factorizaciones, de acuerdo con la simetría de cada molécula.

En cada una de las figuras indicamos los orígenes elegidos para las diferentes ramas,  $x_B$ , en donde las flechas señalan las direcciones positivas. Asimismo, en dichas figuras se muestran los valores calculados para las valencias unidas,  $V_{rs}$ , y las densidades de enlace,  $b_{rs}$ .

En el Apéndice se muestran las ecuaciones seculares con indicación de sus simetrías para cada una de las moléculas estudiadas. Las Tablas I del mismo recogen las funciones de onda  $\pi$ -electrónicas:  $\cos x_i$ , y los correspondientes vectores propios normalizados; las Tablas II, las funciones de onda  $\pi$ -electrónicas:  $a_{B1}^2$ ; las Tablas III, las funciones de onda  $\pi$ -electrónicas:  $\text{tg } \delta_i$ .

La Tabla A agrupa los valores de los índices de enlace,  $p_{rs}$ , calculados según la ecuación (69), y las longitudes de enlace en Angstroms,  $R$  (Å), obtenidas según la ecuación (70). En lo que se refiere a estas longitudes de

3:4 - BENZOFENANTRENO

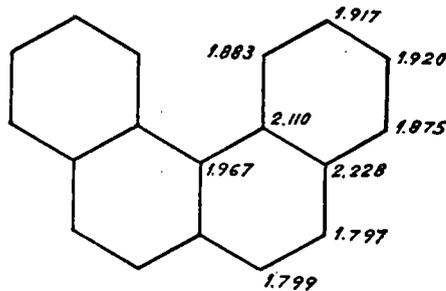
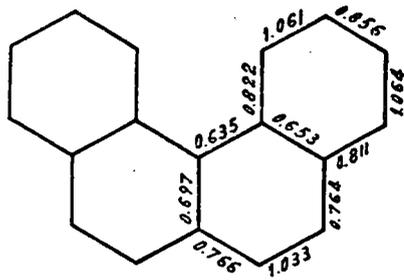
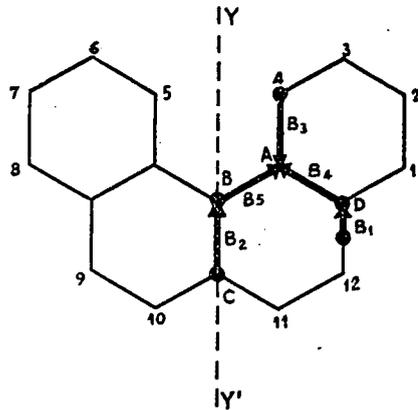


FIG. 4.—El dibujo superior muestra las ramas elegidas y las direcciones positivas, así como la numeración seguida. El central indica las densidades de enlace. Finalmente, la figura inferior muestra las valencias unidas. (Esta notación se hace extensiva a las restantes figuras.)

HEXACENO

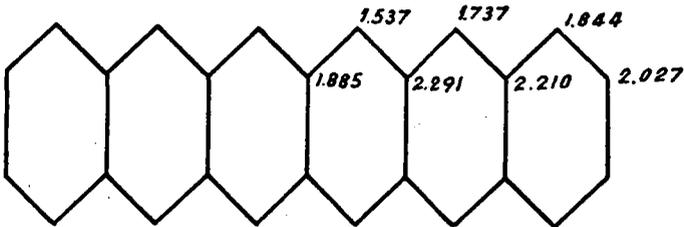
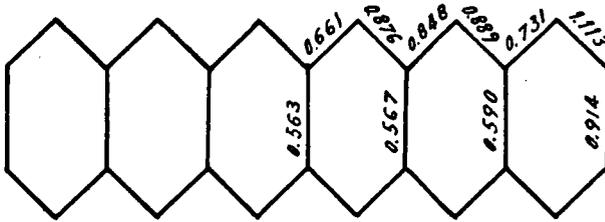
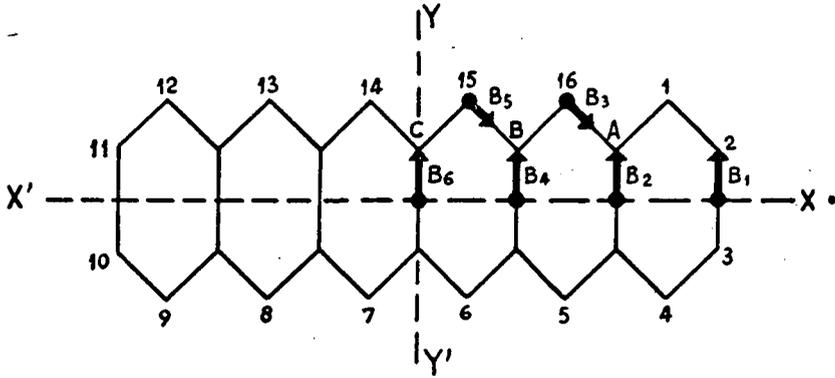


FIG. 6

3:4, 9:10-DIBENZOPIRENO

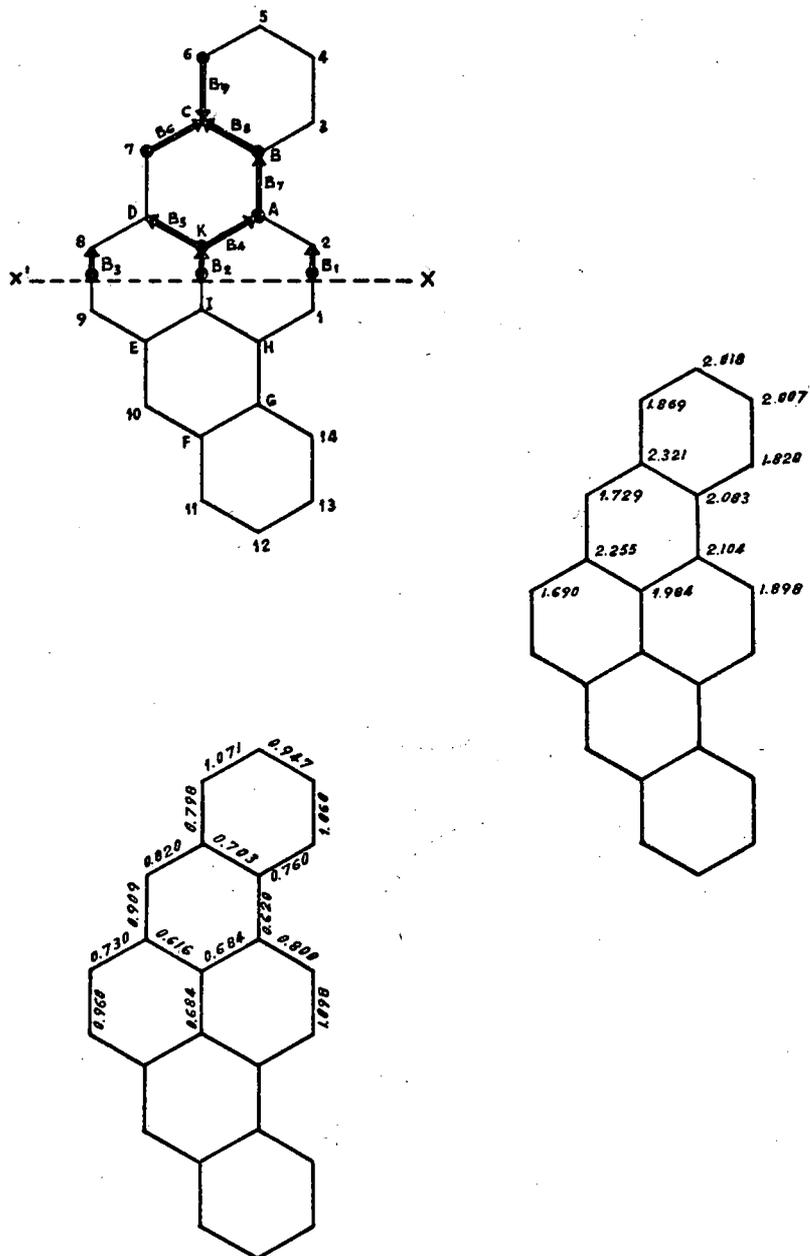


FIG. 8

PLEIADENO

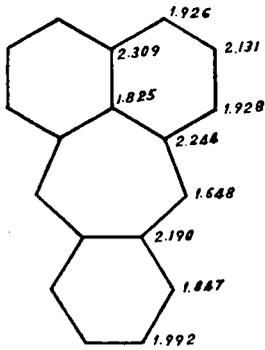
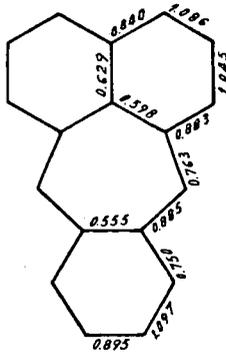
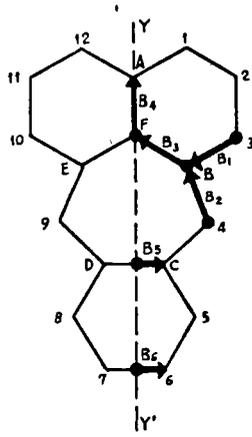


FIG. 10

enlace calculadas, puede observarse que, en general, están en buen acuerdo con las halladas mediante la curva de Coulson, Daudel y Robertson, <sup>(24)</sup> si bien son un poco más altas —aproximadamente 0,02 Å—, lo que coincide con lo obtenido por Scherr. <sup>(9)</sup>

TABLA A. — LONGITUDES DE ENLACE, R (Å), E ÍNDICES DE ENLACE, P<sub>rs</sub>

Molécula	Enlace	R (Å)	P <sub>rs</sub>	Enlace	R (Å)	P <sub>rs</sub>
3:4—Benzofenantreno ...	1:2	1,377	0,720	11:C	1,418	0,417
	2:3	1,406	0,605	11:12	1,381	0,779
	3:4	1,377	0,716	12:D	1,418	0,412
	4:A	1,410	0,478	1:D	1,412	0,466
	A:B	1,436	0,321	A:D	1,434	0,353
	B:C	1,428	0,388			
Piceno ... ..	1:14	1,372	0,748	3:4	1,392	0,608
	1:A	1,419	0,450	4:5	1,377	0,718
	A:B	1,439	0,303	5:C	1,412	0,467
	A:D	1,429	0,377	6:C	1,419	0,410
	B:2	1,409	0,484	6:7	1,368	0,775
	B:C	1,433	0,356	7:D	1,417	0,429
	2:3	1,377	0,713	D:E	1,436	0,324
Hexaceno ... ..	1:2	1,370	0,761	15:B	1,403	0,507
	2:3	1,397	0,562	B:E	1,446	0,262
	1:A	1,423	0,425	16:B	1,407	0,482
	A:D	1,443	0,291	15:C	1,433	0,492
	16:A	1,401	0,524	C:F	1,447	0,263

## REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

 TABLA A. — LONGITUDES DE ENLACE, R (Å), E ÍNDICES DE ENLACE, P<sub>rs</sub>

Molécula	Enlace	R (Å)	P <sub>rs</sub>	Enlace	R (Å)	P <sub>rs</sub>
1:2, 6:7—Dibenzopireno.	1:A	1,408	0,489	A:B	1,443	0,281
	1:14	1,379	0,698	B:C	1,431	0,371
	2:3	1,380	0,709	A:J	1,448	0,382
	3:4	1,403	0,627	J:I	1,431	0,523
	2:B	1,407	0,498			
3:4, 9:10—Dibenzopireno	1:2	1,372	0,748	B:C	1,427	0,305
	2:A	1,413	0,450	7:C	1,411	0,457
	A:B	1,439	0,205	7:D	1,398	0,546
	3:B	1,419	0,647	8:D	1,423	0,379
	3:4	1,377	0,714	8:9	1,391	0,809
	4:5	1,393	0,601	D:K	1,439	0,308
	5:6	1,376	0,725	A:K	1,430	0,374
	6:C	1,414	0,451	K:I	1,430	0,374
Zetreno ... ..	1:A	1,416	0,416	6:7	1,394	0,530
	1:G	1,391	0,597	7:C	1,400	0,580
	2:A	1,407	0,494	C:H	1,446	0,257
	2:3	1,385	0,650	C:I	1,432	0,363
	3:4	1,379	0,695	A:I	1,436	0,334
	4:B	1,413	0,447	B:I	1,434	0,352
	5:B	1,413	0,447	H:G	1,442	0,666
	5:6	1,378	0,704			
Pleiadeno ... ..	1:2	1,373	0,692	4:C	1,402	0,544
	2:3	1,379	0,652	5:C	1,420	0,410
	1:A	1,408	0,446	5:6	1,372	0,757
	A:F	1,437	0,355	6:7	1,400	0,555
	3:B	1,402	0,490	B:F	1,442	0,329
	4:B	1,419	0,422	C:D	1,448	0,268

REACTIVIDAD QUÍMICA.—El análisis de los diagramas moleculares obtenidos nos permitirá establecer conclusiones acerca del comportamiento químico de estas moléculas, prediciendo las posiciones y enlaces más reactivos, dados por los índices  $V_r$  y  $b_{rs}$ , que compararemos con los índices de valencia libre,  $F_r$ , y de enlace,  $p_{rs}$ , calculados por el método LCAO. Los valores correspondientes a estos últimos parámetros los hemos tomado, para el 3:4 Benzofenantreno y Piceno, de Coulson y Daudel<sup>(25)</sup>; para el 3:4, 9:10 Dibenzopireno, de Chalvet y Peltier<sup>(26)</sup>; para el Zetreno, de Coulson y Moser<sup>(27)</sup>; finalmente, para el Pleiadeno, de Estellés, Fernández Alonso y Mira<sup>(28)</sup>. Por lo que respecta al Hexaceno y al 1:2, 6:7 Dibenzopireno, nada hemos encontrado en la bibliografía. La Tabla B agrupa los resultados de estas comparaciones.

TABLA B.—COMPARACIÓN DE LOS ÍNDICES ESTRUCTURALES ESTÁTICOS PARA LAS POSICIONES Y ENLACES MÁS REACTIVOS, SEGÚN EL MÉTODO FEMO Y LCAO

Molécula	$V_{\min}$ (FEMO)	$F_{\max}$ (LCAO)	$b_{\max}$ (FEMO)	$p_{\max}$ (LCAO)
	POSICIONES		ENLACE	
3:4—Benzofenantreno... ..	2	2	1':2'	1:2
Piceno ... ..	13	5	5:6	5:6
Hexaceno ... ..	6	—	1:2	—
1:2, 6:7—Dibenzopireno ...	3	—	3:4	—
3:4, 9:10.—Dibenzopireno..	7	8	1:2	6:7
Zetreno ... ..	5	5	7:8	7:8
Pleiadeno ... ..	4	5	5:6	5:6

Se observa que, en general, ambos métodos asignan la máxima reactividad a las mismas posiciones y enlaces. Las mayores discrepancias se presentan en el 3:4, 9:10—dibenzopireno, si bien hemos de señalar que las diferencias numéricas para las diversas posiciones y enlaces son tan pequeñas que podemos aceptar como satisfactorios los resultados precedentes.

ESPECTROS.—Mediante la ecuación (61) hemos calculado las energías correspondientes a las transiciones  $N \rightarrow V_1$ .

## REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

 TABLA C.—FRECUENCIAS CALCULADAS (POR LOS MÉTODOS FEMO Y LCAO)  
 Y EXPERIMENTALES PARA LAS TRANSICIONES  $N \rightarrow V_1$ 

Molécula	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )		
	FEMO	LCAO	Experimentales <sup>4</sup>
3:4—Benzofenantreno ... ..	25.529	26.600 <sup>1</sup>	26.880
Piceno ... ..	22.538	23.400 <sup>1</sup>	26.600
Hexaceno ... ..	8.118	—	—
1:2, 6:7—Dibenzopireno ...	23.514	—	25.300
3:4, 9-10—Dibenzopireno ...	15.430	—	23.090
Zetreno ... ..	9.247	9.751 <sup>2</sup>	16.077*
Pleiadeno ... ..	8.534	10.087 <sup>3</sup>	—

<sup>1</sup> A. PULLMAN: *Comp. Rend.* 229, 887 (1949).

<sup>2</sup> C. A. COULSON y C. M. MOSER: *J. Chem. Soc.*, 1341 (1953).

<sup>3</sup> B. PULLMAN y A. PULLMAN, G. BERTHIER y J. PONTIS: *J. Chim. phys.* 49, 21 (1952).

<sup>4</sup> E. CLAR: "Aromatische Kohlenwasserstoffe". Springer, Berlín, 2.<sup>a</sup> ed. 1952.

\* Este valor, como indica Coulson y Moser (loc. cit.), no parece que hay forma de correlacionarlo con las transiciones predichas.

Puede observarse que el acuerdo entre los valores calculados por el método FEMO y los experimentales es francamente bueno, tanto más, puesto que, como indican Ruedenberg y Scherr<sup>(8)</sup>, en este método hay un solo parámetro ajustable,  $D$ , mientras que en el LCAO, hay dos,  $S$ , integral de recubrimiento, y  $\beta$ , integral de resonancia.

La mayor diferencia corresponde al 3:4, 9:10—Dibenzopireno, que también presentaba las máximas discrepancias en relación con la reactividad química.

### PARTE III

#### CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA REACCION DIELS-ALDER

Antes de realizar el estudio teórico de esta reacción nos ha parecido conveniente dar una idea general de sus características experimentales más importantes. <sup>(29)</sup>

En el siglo pasado se conocieron ejemplos aislados de esta reacción. Así, Zincke <sup>(29f)</sup> descubrió y desarrolló correctamente la dimerización de la tetraclorociclopentadienona. A principios del actual, Euler y Josephson <sup>(29f)</sup> reconocieron la adición del isopreno a la p-benzoquinona. Pero fue unos años más tarde cuando Diels y Alder <sup>(30)</sup> demostraron la generalidad de la adición diénica.

Se define como "reacción Diels-Alder" o "síntesis diénica" la adición de compuestos etilénicos o acetilénicos a las posiciones 1:4 de un dieno conjugado, tal como se especifica a continuación:

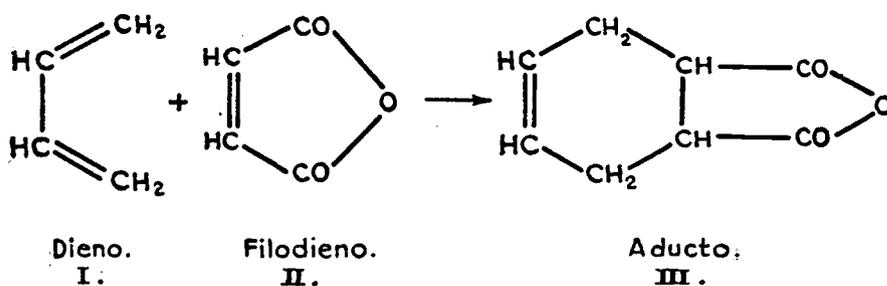


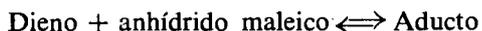
FIG. 11

Tanto el dieno como el filodieno pueden ser otras moléculas de las aquí indicadas, si bien respondiendo a la misma constitución. Hemos de señalar,

## REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

sin embargo, que nuestras consideraciones cuantitativas posteriores se referirán siempre a un solo filodieno, el anhídrico maleico (II). En cuanto a los dienos (I) considerados, se indicarán posteriormente.

Se ha observado que, frecuentemente, los aductos de la adición diénica son termodinámicamente inestables. Refiriéndonos exclusivamente al anhídrido maleico, Bachman y Kloetzel, <sup>(31)</sup> por una parte, y Wassermann, <sup>(32)</sup> por otra, se vieron en la necesidad de establecer en sus reacciones con los benzólogos del antraceno el siguiente equilibrio.



Lógicamente, la inestabilidad de ciertos aductos, a que nos hemos referido antes, se explica admitiendo que el anterior equilibrio está muy desplazado a la izquierda.

Por otra parte, la síntesis en sí viene regida por una pronunciada estereoespecificidad según la cual la formación del aducto no tiene lugar de una manera cualquiera, sino siguiendo unas ciertas leyes, conocidas con el nombre de *reglas de Alder*: <sup>(33)</sup>

- 1.º La adición de un filodieno es necesariamente *cis* con respecto al dieno y la parte no saturada de aquél; es decir, *cis* con respecto a ambos reaccionantes.
- 2.º En el caso de la adición de un dieno cíclico (ciclopentadieno, furano), pueden formarse teóricamente dos tipos de aductos: *endo*-aducto, si los grupos originales del filodieno se orientan en el aducto hacia el doble enlace superviviente del dieno, y *exo*-aducto, si la orientación es al contrario. Si bien en su casi totalidad la configuración resultante es la *endo-cis*, se conocen algunos casos (como en la adición del furano y anhídrido maleico en éter, <sup>(34)</sup>) en que se forma la *exo-cis*.

En cuanto al mecanismo de la reacción Diels-Alder, <sup>(35)</sup> es objeto de amplia discusión, si bien el estudio del efecto de los sustituyentes sobre el curso de la velocidad de la adición nos ha proporcionado una valiosa información. En general, puede establecerse que el átomo de carbono más nucleófilo del dieno reacciona con el carbono más electrófilo del filodieno. <sup>(36)</sup>

A su vez, el principio de la adición *cis*- y el que a veces los dienos *no reactivos* originen la isomerización del ácido maleico en ácido fumárico, <sup>(37)</sup> proporcionan fuerte apoyo a la suposición de que los dos nuevos enlaces C—C se forman simultáneamente.

Esta reacción casi siempre transcurre de acuerdo con un *mecanismo polar o heterolítico*, pero bajo determinadas circunstancias (por ejemplo, en fase gaseosa) puede realizarse por un *mecanismo apolar u homolítico*.

## ESTUDIO TEORICO DE BROWN SOBRE LA REACCION DIELS-ALDER

Brown <sup>(38)</sup> ha efectuado un detallado estudio de esta reacción aplicando el método de los orbitales moleculares, en la aproximación habitual LCAO. Como ya se especificó en la Introducción, nuestra investigación desarrolla un estudio paralelo al realizado por el autor precitado, pero utilizando el método del electrón libre.

Basu <sup>(39)</sup> utilizó con anterioridad el método FEMO para el estudio de dicha reacción, pero se limitó a aprovechar los resultados de Scherr, <sup>(9)</sup> a los cuales aplicó la teoría de Brown; como ya podrá comprenderse, este estudio no era sistemático. Además, convendrá aclarar que no sólo para la reacción Diels-Alder, sino para todos aquellos cálculos de energías de para-localización en los cuales el etileno es una de las moléculas residuales, nuestros resultados difieren totalmente de los obtenidos por Basu. En efecto, al calcular la energía  $\pi$ -electrónica —concepto que será aclarado más tarde— del etileno, hemos supuesto que la trayectoria del electrón libre se prolonga un enlace más por cada extremo, de acuerdo con el postulado de Ruedenberg y Scherr, <sup>(8)</sup> obteniendo para su energía el valor  $0,222 h^2 / 8ml^2$ , donde  $l$  es la longitud del enlace C—C, mientras Basu admite que sólo se prolonga  $\frac{1}{2}l$ .

Como nuestras bases teóricas de la síntesis diénica son las mismas que las expuestas por Brown, <sup>(38)</sup> vamos a indicar, con cierto detalle, los fundamentos desarrollados por este último. Sin embargo, convendrá anticipar algunos conceptos de la teoría de las *velocidades absolutas de reacción*, debida principalmente a Eyring. <sup>(40)</sup>

Según esta teoría, la constante de velocidad  $k'$  viene dada por la expresión

$$k' = \frac{ckT}{h} \cdot e^{-\Delta G^*/RT} \quad (71)$$

o lo que es lo mismo

$$k' = \frac{ckT}{h} \exp(\Delta S^*/R) \exp(-\Delta H^*/RT) \quad (72)$$

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

donde  $\tau$  es el coeficiente de transmisión,  $kT/h$  ( $k$  es la constante de Boltzmann y  $h$  la constante de Planck) el factor de frecuencia, constante universal que aparece en la ecuación de la velocidad absoluta de las reacciones químicas ordinarias y  $\Delta S^*$  y  $\Delta H^*$  son las diferencias de entropía y entalpía entre el complejo activado y las sustancias reaccionantes, respectivamente, referidas todas ellas a sus estados *standard*.

Ciertos resultados estereoquímicos y cinéticos <sup>(41)</sup> permiten sentar la hipótesis de que, en la síntesis diénica, el complejo activado tiene, en general, una configuración análoga a la del producto final de la reacción. Es decir, podemos escribir:

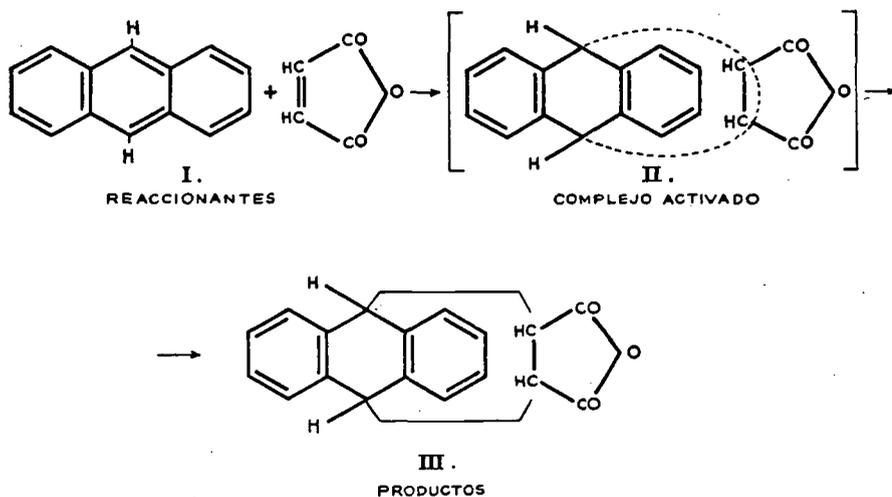


FIG. 12

Ahora bien, la formación de un aducto supone la localización de dos electrones  $\pi$  en el hidrocarburo conjugado para formar los dos nuevos enlaces  $\sigma$ , C—C, que, según Bergmann y Bergmann, <sup>(37)</sup> lo hacen simultáneamente, es decir, en un proceso de una sola etapa. Y ahora es cuando Brown <sup>(38)</sup> postula la hipótesis fundamental de su teoría, a saber: “La facilidad de la formación de un aducto en un par de átomos  $m$  y  $n$  del hidrocarburo depende solamente de la energía requerida para localizar dos electrones  $\pi$  en los átomos  $m$  y  $n$ , siempre que éstos estén orientados favorablemente”. Esto equivale a admitir que los átomos  $m$  y  $n$  estén en posición

*para*, por lo que proponen para la energía de localización de dichos electrones el nombre de *energía de para-localización*,  $P$ .

Examinando con detenimiento la ecuación (72) observamos que el coeficiente de transmisión  $\zeta$  es casi siempre la unidad para todas las reacciones químicas; por tanto, no lo tendremos en cuenta, así como tampoco consideraremos el factor  $kT/h$ , constante universal. En consecuencia, nuestra atención se centrará exclusivamente en los otros dos factores, los exponenciales, en los que figuran  $\Delta S^*$  y  $\Delta H^*$ . La hipótesis de Brown<sup>(38a)</sup> supone que la entropía de activación,  $\Delta S^*$ , es constante para un filodieno dado, y que la parte variable importante de la energía potencial de activación es la energía de *para-localización*,  $P$ . Si tales consideraciones son ciertas, es verosímil admitir que la energía de *para-localización* es la parte variable importante de la energía libre de reacción,  $\Delta G^*$ , o, lo que es lo mismo, sus diferencias se deben exclusivamente a las habidas en el calor de reacción,  $\Delta H^*$ . Dicho de otra manera, ello conduce a admitir que los productos formados más rápidamente serán los más estables. Esta deducción es realmente importante, pues experimentalmente es imposible discernir si los productos obtenidos son los más rápidamente formados o los más estables desde el punto de vista del equilibrio. La teoría de Brown interpreta cualitativamente ambos aspectos del problema, ya que, en resumen, se describe el sistema reaccionante en función de las variaciones habidas en la energía de resonancia.

Otras aproximaciones implica esta teoría: la energía de activación es la suma de la energía de formación de los enlaces  $\sigma$  en el filodieno y de las variaciones energéticas que acompañan a las posibles alteraciones en la configuración espacial del hidrocarburo; además, supone que todos estos factores son constantes al pasar de una molécula a otra. Por otra parte, se admite, desde un punto de vista cualitativo, que la energía de conjugación aumenta con el número de sistemas separados, es decir, con el número de moléculas residuales.

Finalmente, Brown<sup>(38d)</sup> demuestra que la suma de los índices de valencia libre,  $\Sigma F$ , correspondientes a las posiciones *para* elegidas, pueden tomarse como criterio de reactividad en la reacción Diels-Alder, si bien hay que señalar que es más exacto el de la energía de *para-localización*. Dado que en el método FEMO la valencia unida,  $V$ , equivale al índice de valencia libre,  $F$ , en el LCAO, en nuestras consideraciones emplearemos conjuntamente el índice  $\Sigma V$  y la energía de *p-localización*.

Aunque los resultados obtenidos por nosotros serán comparados con los

## REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

hallados por otros autores mediante el método LCAO, hay que señalar que se han utilizado distintas aproximaciones para obtener estas energías. Así, Dewar <sup>(42)</sup> calculó las energías de para-localización de doce hidrocarburos aromáticos por el método NBMO y sus valores coincidieron totalmente con los obtenidos por Brown. <sup>(38)</sup>

Indicaremos de pasada que, en estos últimos años, ha comenzado a estudiarse la importancia del factor estérico en el filodieno, habiendo desarrollado Vaughan y Andersen <sup>(43)</sup> una teoría general acerca de esta cuestión.

*Cálculo de la energía de p-localización.*—La energía de p-localización, P, viene definida por la expresión:

$$P = E_r - E + 2a \quad (73)$$

donde E es la energía  $\pi$  electrónica del sistema conjugado original,  $2a$  la energía de dos electrones  $\pi$  aislados y  $E_r$  la energía  $\pi$  electrónica total de uno o más sistemas conjugados que se separan cuando dos electrones  $\pi$  han sido localizados en los átomos  $m$  y  $n$ , que, conjuntamente, constituyen la molécula residual.

Aun cuando la energía viene dada por la expresión:

$$E = h^2/8ml^2\pi^2 \quad (74)$$

nosotros, siguiendo a Basu, <sup>(39)</sup> la expresaremos en la forma siguiente:

$$P = 2a + nK \quad (75)$$

donde  $2a$  es la energía de los dos electrones  $\pi$ ,  $n$  es el factor numérico calculado por nosotros y  $K = h^2/8ml^2$ , es constante en todas las reacciones y tiene un valor aproximado de 440 Kcal/mol. La ecuación (75) es muy apropiada y cómoda de manejar a estos fines.

Las energías  $\pi$  electrónicas totales se calculan según la Parte I, distribuyendo los N electrones  $\pi$  del sistema en N/2 niveles, que serán los de más baja energía, y teniendo en cuenta que para un número N impar de electrones el último nivel estaría ocupado solamente por un electrón. Hay que señalar que esto ocurre muy raramente.

En cuanto a la energía de las moléculas residuales, para calcularla bastará romper la primitiva por el sitio donde tiene lugar la localización de los dos electrones  $\pi$ . Supongamos, por ejemplo, la molécula del antraceno; la adición en 1:4 deja como moléculas residuales un naftaleno y un etileno según nos indica la fig. 13a; mientras que la adición en 9:10 da lugar a dos núcleos bencénicos (fig. 13b).

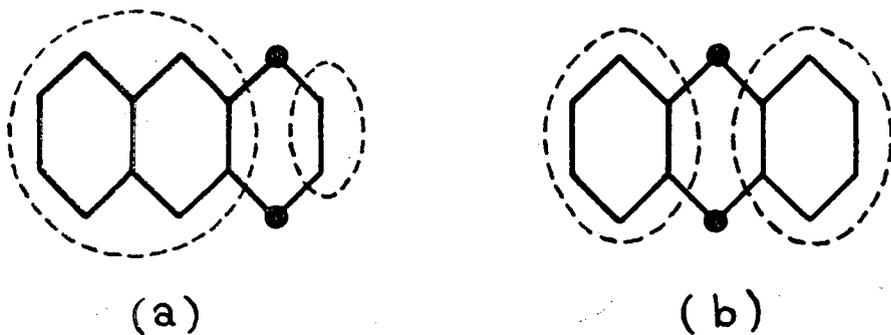


FIG. 13

## PARTE IV

### ENERGIAS DE PARA-LOCALIZACION Y SU APLICACION AL ESTUDIO DE LA REACCION DIELS-ALDER

CONSIDERACIONES GENERALES. — Nuestro estudio teórico de la reacción Diels-Alder abarca 28 hidrocarburos aromáticos, cuyos nombres se indican en las Tablas correspondientes, agrupados de la forma siguiente: la Tabla I recopila los resultados correspondientes a los *poliacenos*; la Tabla II agrupa los referentes a los *hidrocarburos aromáticos angulares*; la Tabla III, los calculados para los *benzólogos del antraceno*; finalmente, en la Tabla IV, se indican los resultados para una serie de hidrocarburos aromáticos que no encajan en ninguno de los grupos precedentes.

Antes de proseguir con nuestras consideraciones, convendrá dar una explicación de los resultados consignados en dichas Tablas. Los datos numéricos referentes al método LCAO son los hallados por Brown <sup>(38a)</sup>. Este autor calcula dos tipos de energía de para-localización:  $P(-\beta)$  y  $P'(-\gamma)$ . Las primeras corresponden a la aproximación habitual más simple, es decir, aquella en que no se tiene en cuenta ningún refinamiento del método; las segundas son las energías calculadas tomando en consideración la integral de recubrimiento. Son los valores de  $P'(-\gamma)$  los únicos que Brown convierte en Kcals/mol, adoptando como factor de conversión el dado por Dewar, <sup>(44)</sup>  $\gamma = -34$  kcal. Las constantes de velocidad,  $k_o$ , que se consignan en las Tablas I y III, también se deben a Brown, <sup>(38a)</sup> las cuales expresan valores relativos de la velocidad con respecto a la adición 9:10 del antraceno con el anhídrido maleico, a la cual se le asigna el valor unidad.

Por último, queremos hacer una observación referente a los valores de  $P(-\beta)$  y  $P'(-\gamma)$ , calculados por Brown. Ciertamente, este autor ha obtenido muchas de estas energías por métodos aproximados, sin resolver directamente las ecuaciones que resultan al efectuar las polarizaciones correspondientes.

Sin embargo, los valores numéricos calculados por nosotros para las energías de polarización, P, han sido obtenidos *resolviendo íntegramente* las ecuaciones planteadas, sin recurrir a ningún artificio de aproximación. Para dar una idea de lo laborioso de los cálculos realizados, indicaremos que hemos tenido necesidad de resolver, en muchos casos, ecuaciones de grado 22, aproximando hasta la sexta decimal. Por ello, el Instituto de Cálculo de Madrid se vio en la necesidad de solicitar el concurso del *Instituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo* (INAC), de Roma. Desgraciadamente, dado lo elevado del importe de estos cálculos, redujimos al mínimo dicha colaboración. (\*)

**POLIACENOS.**—En la Lámina I se indican las moléculas estudiadas, así como las diferentes polarizaciones consideradas. La Tabla I recoge los resultados numéricos calculados por nosotros, así como los obtenidos por Brown. <sup>(38a)</sup> En el análisis de esta última resaltan dos hechos fundamentales. En primer término, se observa que la energía de para-localización correspondiente al par de posiciones más reactivas en una molécula dada disminuye al aumentar el tamaño de la molécula. Por otra parte, para una molécula determinada, la reactividad de los sucesivos pares de posiciones “meso” (tales como, por ejemplo, los 1:4, 5:16 y 6:15, en el hexaceno) aumenta a medida que nos aproximamos al centro de la molécula.

No hemos tenido en cuenta otros pares de posiciones que los consignados, porque solamente éstos dan lugar a moléculas residuales suficientemente estables.

Comenzaremos por indicar los resultados experimentales referentes a la reacción de adición entre los poliacenos y el anhídrido maleico. El benceno no lo adiciona. <sup>(45)</sup> A este efecto, convendrá recordar el hecho importante siguiente: <sup>(46)</sup> con un filodieno determinado, la facilidad de la adición parece estar gobernada por el “carácter” de los dobles enlaces que forman el dieno. Un ejemplo de ello lo constituye el que, si bien el 1:2-dihidrobenceno funciona como dieno en esta reacción, el benceno no. Esto se debe a que en el primer caso los enlaces son etilénicos y originan un dieno reactivo; por el contrario, en el benceno todos los enlaces son aromáticos y, por consiguiente, relativamente inactivos.

---

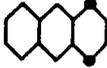
(\*) Sólo a título puramente informativo, diremos que en la resolución de las tres únicas ecuaciones de grado 22 que se enviaron, en cuya resolución la máquina electrónica trabajó durante 30 horas, el INAC ha pasado una factura de 1.500.000 L.



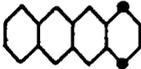
Benceno.



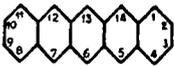
Naftaleno.



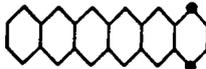
Antraceno.



Naftaceno.



Pentaceno.



Hexaceno.

Lámina I.—POLIACENOS

*Los puntos señalados indican las polarizaciones consideradas, cuyas energías de para-localización se indican en la Tabla I*

## REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

TABLA I.—POLIACENOS

Molécula	Posiciones	L C A O			F E M O			Velocidad <sup>2</sup> relativa
		$\Sigma F$	$P(-\beta)$	$P(-\gamma)$	$P(Kcals)$	$\Sigma V$	P	
Benceno ... ..	1:4	0,7974 <sup>1</sup>	4,00 <sup>2</sup>	2,67 <sup>2</sup>	91 <sup>2</sup>	4,000 <sup>3</sup>	2 <sub>a</sub>	c. a. 10 <sup>-15</sup>
Naftaleno ... ..	1:4	0,9056 <sup>1</sup>	3,68 <sup>2</sup>	2,40 <sup>2</sup>	82 <sup>2</sup>	3,746 <sup>3</sup>	2 <sub>a</sub> —0,173K	c. a. 10 <sup>-8</sup>
Antraceno ... ..	1:4	0,9186 <sup>1</sup>	3,63 <sup>2</sup>	2,34 <sup>2</sup>	80 <sup>2</sup>	3,742 <sup>3</sup>	2 <sub>a</sub> —0,181K	c. a. 10 <sup>-7</sup>
	9:10	1,0402	3,31	2,07	70	3,468	2 <sub>a</sub> —0,354K	1
Naftaceno ... ..	1:4	0,9214 <sup>1</sup>	3,62 <sup>2</sup>	2,33 <sup>2</sup>	79 <sup>2</sup>	3,742 <sup>3</sup>	2 <sub>a</sub> —0,182K	—
	5:12	1,0590	3,25	2,01	68	3,458	2 <sub>a</sub> —0,363K	30
Pentaceno ... ..	1:4	0,9222 <sup>1</sup>	3,61 <sup>2</sup>	2,33 <sup>2</sup>	79 <sup>2</sup>	3,742 <sup>3</sup>	2 <sub>a</sub> —0,183K	—
	5:14	1,0636	3,23	1,99	68	3,458	2 <sub>a</sub> —0,365K	90
	6:13	1,0802	3,18	1,94	66	3,448	2 <sub>a</sub> —0,373K	1600
Hexaceno ... ..	1:4	—	3,61 <sup>2</sup>	2,33 <sup>2</sup>	79 <sup>2</sup>	3,688	2 <sub>a</sub> —0,183K	—
	5:16	—	3,23	1,99	68	3,474	2 <sub>a</sub> —0,366K	90
	6:15	—	3,16	1,92	65	3,174	2 <sub>a</sub> —0,376K	5000

<sup>1</sup> C. A. COULSON y R. DAUDEL: *Dictionnaire des Grandeurs théoriques descriptives des molécules*. Vol. II. Mathematical Institute, Oxford y Centre de Chimie Théorique de France, Paris.

<sup>2</sup> R. D. BROWN: *J. Chem. Soc.*, 691 (1950).

<sup>3</sup> C. W. SCHERR: *J. Chem Phys*, 21, 1582 (1953).

Tampoco el naftaleno adiciona anhídrido maleico. <sup>(45)</sup> Sin embargo, mencionaremos el hecho siguiente: <sup>(47)</sup> cuando el naftaleno se funde a 100° C durante 24 horas con 30 partes moleculares de anhídrido maleico, la reacción tiene lugar en proporción inferior al 1 %; ahora bien, en presencia de grupos alquílicos convenientemente distribuidos, se llegan a obtener aductos con un rendimiento de hasta el 90 %.

El antraceno es el primero de los poliacenos que forma un aducto con el anhídrido maleico, reacción que tiene lugar en las posiciones 9:10 (fig. 12).

La pronunciada reactividad de las posiciones mesoantracénicas viene indicada por el hecho de que el 2-isopropenilantraceno experimenta la adición exclusivamente en las posiciones 9:10. <sup>(48)</sup>

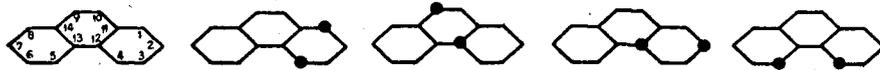
Como la reacción anterior es un verdadero equilibrio, se ha sugerido que puede utilizarse como medio de purificación del antraceno al realizarse la inversión pirolítica. Añadiremos que Diels y Alder <sup>(49)</sup> sugieren que la anterior reacción constituye una valiosa prueba en favor de la estructura Armstrong-Hinsberg, propuesta para la molécula del antraceno.

Finalmente, señalaremos que la presencia de grupos *meso*-metilo aumentan la velocidad de reacción; por el contrario, los grupos *meso*-fenilo la retardan extraordinariamente. <sup>(50)</sup>

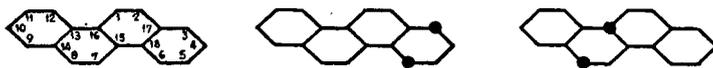
Como la energía de para-localización calculada por nosotros en las posiciones 9:10 vale:  $P = 2\alpha - 0,354 K$ , éste será el *valor umbral* que, a partir de ahora, nos indicará *a priori* cuándo la formación de un aducto procede con velocidad apreciable. Recordaremos, a este efecto, que los valores críticos hallados por Brown <sup>(38)</sup> son  $P'(-\gamma) = 2,07$ , o bien 70 Kcal/mol.

Por lo que se refiere a los restantes poliacenos, naftaceno, pentaceno y hexaceno, todos ellos adicionan con facilidad anhídrido maleico en las posiciones meso-centrales, facilidad que aumenta rápidamente al ir avanzando en la serie homóloga. Así, por ejemplo, el antraceno lo hace muy fácilmente; el pentaceno y hexaceno, casi instantáneamente. <sup>(51)</sup> Como se observará consultando la Tabla I, los valores numéricos calculados por nosotros para estas moléculas se encuentran por debajo del valor umbral antes definido.

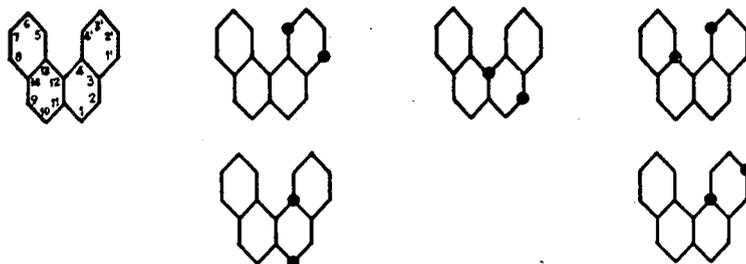
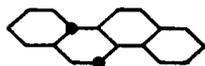
Resumiendo nuestras consideraciones sobre los resultados consignados, diremos que entre los valores teóricos calculados por nosotros y los hallados por Brown existe un total y perfecto acuerdo, así como con los resultados experimentales.



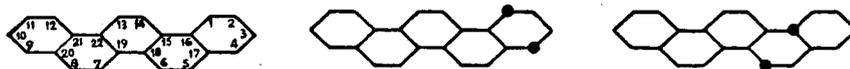
Fenantreno.



Criseno.



3:4 - Benzofenantreno.



Piceno.



Lámina II.—HIDROCRBUROS ANGULARES

Los puntos señalados indican las polarizaciones consideradas, cuyas energías de para-localización se recogen en la Tabla II

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

TABLA II.—HIDROCARBUROS ANGULARES

Molécula	Posiciones	L C A O				F E M O	
		$\Sigma F$	$P(-\beta)$	$P(-\gamma)$	$P'(Kcals)$	$\Sigma V$	P
Fenantreno	1:4	0,8908 <sup>1</sup>	3,77 <sup>2</sup>	2,47 <sup>2</sup>	84 <sup>2</sup>	3,761 <sup>3</sup>	2 $\alpha$ —0,153 K
	9:12	0,5909	4,46	2,88	98	3,986	2 $\alpha$ —0,194 K
	2:12	0,5418	4,51	2,91	99	4,111	2 $\alpha$ —0,127 K
	4:5	0,8812	4,37	—	—	3,772	2 $\alpha$ —0,062 K
Criseno	3:6	0,894 <sup>1</sup>	3,74 <sup>2</sup>	2,45 <sup>2</sup>	83 <sup>2</sup>	3,781 <sup>4</sup>	2 $\alpha$ —0,157 K
	8:16	0,602	4,33	—	—	3,957	2 $\alpha$ —0,162 K
	7:13	0,578	4,52	2,94	100	4,028	2 $\alpha$ —0,179 K
	6:7	0,882	4,57	—	—	3,821	—

TABLA II.—HIDROCARBUROS ANGULARES (CONTINUACIÓN)

Molécula	Posiciones	$\Sigma F$	L C A O			F E M O	
			P(- $\beta$ )	P(- $\gamma$ )	P'(Kcals)	$\Sigma V$	P
3:4 Benzofenantreno	1':4'	0,895 <sup>1</sup>	3,74 <sup>2</sup>	2,45 <sup>2</sup>	83 <sup>2</sup>	3,758 <sup>4</sup>	2 $\alpha$ -0,158 K
	2:12	0,631	4,25	2,70	92	3,764	2 $\alpha$ -0,285 K
	1:4	0,580	4,52	2,93	100	3,909	2 $\alpha$ -0,179 K
	4':13	0,577	5	—	—	3,993	2 $\alpha$ -0,112 K
	2':4	0,536	—	—	—	4,030	2 $\alpha$ -0,115 K
Piceno	1:4	0,893 <sup>1</sup>	3,75 <sup>2</sup>	2,46 <sup>2</sup>	84 <sup>2</sup>	3,760 <sup>4</sup>	2 $\alpha$ -0,155 K
	6:16	0,580	4,51	2,92	99	4,002	2 $\alpha$ -0,181 K
	6:7	0,884	c.a 3,80	—	—	3,806	—
	1:14	0,887	c.a 3,97	—	—	3,743	—
	15:22	0,288	—	—	—	4,120	2 $\alpha$ -0,251 K

- 1 C. A. Coulson y R. Daudel, "Dictionnaire des Grandeurs théoriques descriptives des molécules. Vol. II. Mathematical Institute, Oxford, y Centre de Chimie Théorique de France, Paris.
- 2 R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 691 (1950).
- 3 C. W. Scherr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1582 (1953).
- 4 J. I. Fernández Alonso, J. Mira y J. L. Ollate. *J. Chim. phys.*, 54, 822 (1957).

## REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

**HIDROCARBUROS ANGULARES.**—Las moléculas consideradas dentro de este grupo son las representadas en la Lámina II. Los resultados numéricos obtenidos para las diferentes posiciones estudiadas se muestran en la Tabla II.

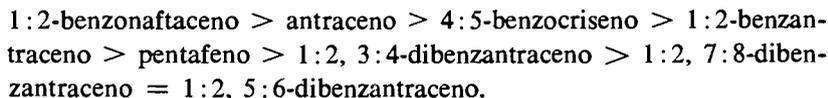
Tomando como base el valor umbral antes definido, el análisis de nuestros resultados numéricos —lo mismo que los de Brown— sugiere que ninguna de estas moléculas formará aducto con el anhídrido maleico. Esto está en total acuerdo con los resultados experimentales referentes al fenantreno y criseno. <sup>(52)</sup> Nada podemos decir con respecto al 3:4-benzofenantreno y piceno, para los cuales no hemos encontrado datos en la bibliografía.

En resumen, nuestros resultados numéricos coinciden totalmente con los de Brown y los experimentales.

**BENZÓLOGOS DEL ANTRACENO.**—La Lámina III muestra los cuerpos estudiados en esta serie, cuyos resultados numéricos se recogen en la Tabla III.

En términos generales, puede indicarse que todos estos cuerpos adicionan anhídrido maleico, preferentemente en las posiciones *meso*-antracénicas.

En total acuerdo con los resultados teóricos de Brown, de los nuestros se deduce que la facilidad de reacción con el anhídrido maleico sigue el orden siguiente:



El 1:2—benzantraceno reacciona con el anhídrido maleico en las posiciones *meso-antracénicas*, pero lo hace con menos facilidad que el propio antraceno <sup>(53)</sup>, en franco contraste con su isómero, el naftaceno.

Como hace observar Brown, el 1:2-benzantraceno y el naftaceno nos proporcionan un magnífico ejemplo del diferente efecto originado por las anillaciones angular y lineal sobre la energía de resonancia de un hidrocarburo policíclico —la molécula residual es la misma para la adición *meso* en los dos hidrocarburos—, hecho que está relacionado con la diferencia en las densidades de enlace de los enlaces 1—2 y 2—3 del antraceno, 1,094 y 0,921 respectivamente, <sup>(9)</sup> resultado coincidente con lo hallado por Brown. <sup>(38)</sup> (Los valores de los índices de enlace, LCAO, son a su vez 0,7376 y 0,5858 <sup>(25)</sup>).

Los 1:2, 5:6- y 1:2, 7:8-Dibenzantracenos reaccionan en las posiciones *meso-antracénicas*, mucho más difícilmente que el antraceno y el 1:2-Benzantraceno. <sup>(54)</sup> Convendrá llamar la atención de que, si empleáramos un

mayor número de cifras significativas en el valor de P, nos encontraríamos con que el derivado 1:2, 5:6- reacciona ligerísimamente con más facilidad que el 1:2, 7:8-Dibenzantraceno. Este hecho, también observado por Brown, pone de manifiesto que la velocidad de reacción dependerá de algún otro factor no tenido en cuenta por nosotros, como, por ejemplo, la energía de activación.

El Pentafeno (2:3, 6:7-Dibenzofenantreno) adiciona dos moléculas de anhídrido maleico en las posiciones 1:4 y 5:14, pero mucho más lentamente que el antraceno. <sup>(55)</sup> Respecto a este cuerpo, hace observar Brown que la adición de la primera molécula de anhídrido maleico en las posiciones 5:14 da origen a un aducto que contiene una molécula de antraceno; por consiguiente, la segunda adición debe ocurrir en las posiciones *meso*-antracénicas, que corresponden a las 8:13 del Pentafeno, y debemos esperar, en consecuencia, que esta adición se realice más rápidamente que la de la primera molécula del filodieno.

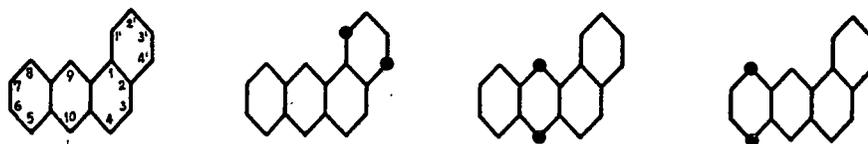
Por último, se sabe experimentalmente <sup>(56)</sup> que la reactividad de los cuerpos considerados en este grupo y hasta ahora no estudiados con el anhídrido maleico, sigue el orden siguiente:



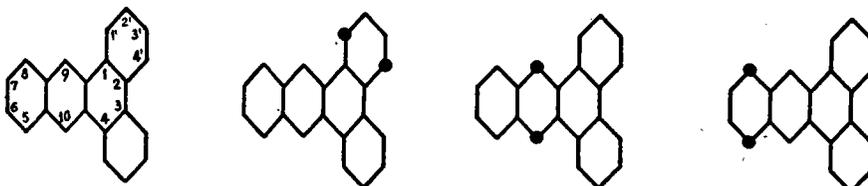
En este hecho experimental se basa precisamente un método para la separación de los mismos.

Queremos llamar la atención acerca de los valores teóricos dados para el 1:2-Benzonaftaceno y 4:5-Benzocriseno que, de acuerdo con lo indicado en la Tabla III, se han obtenido por interpolación de los correspondientes a las posiciones *meso*-antracénicas de los cuerpos de este grupo (fig. 16). Por ello, no les damos el mismo peso que a los otros calculados directamente; sin embargo, el hecho de que sigan el orden correcto esperado nos inclina a aceptarlos como buenos.

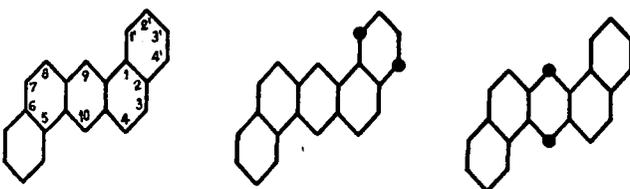
En resumen, de la comparación de nuestros resultados teóricos con los experimentales podemos establecer que para que haya reacción con el anhídrido maleico la energía de para-localización debe tener un valor  $P < 2\alpha - 0,300$  K. Asimismo, que el orden de la facilidad de reacción predicha teóricamente coincide totalmente con el experimental.



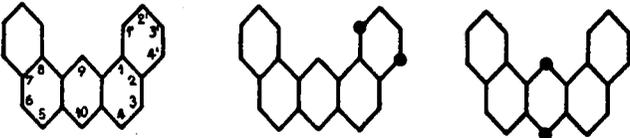
1:2 - Benzantraceno.



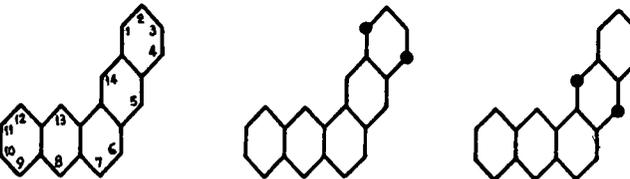
1:2, 3:4 - Dibenzantraceno.



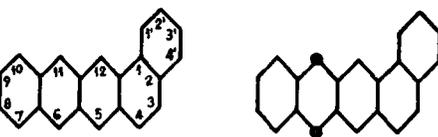
1:2, 5:6 - Dibenzantraceno.



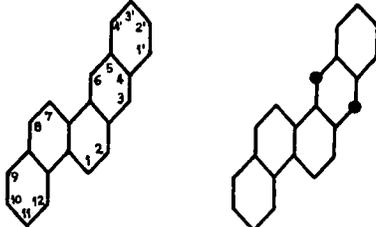
1:2, 7:8 - Dibenzantraceno.



Pentafeno.



1:2 - Benzonaftaceno.



4:5 - Benzocriseno.

Lámina III.—ANTRACENO Y SUS HOMÓLOGOS

Los puntos señalados indican las polarizaciones consideradas, cuyas energías de para-localización se recogen en la Tabla III

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

TABLA III.—ANTRACENO Y SUS BENZÓLOGOS

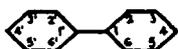
Molécula	Posiciones	L C A O			F E M O			Velocidad relativa K <sub>a2</sub>
		ΣF	P(-β)	P'(-γ)	P'(Kcals)	ΣV	P	
Antraceno	1:4	0,9186 <sup>1</sup>	3,63	2,34	80 <sup>2</sup>	3,742 <sup>3</sup>	2 <sub>a</sub> -0,181 K	—
	9:10	1,0402	3,31	2,07	70	3,468	2 <sub>a</sub> -0,354 K	1
1:2-Benzantraceno	1':4'	0,891 <sup>1</sup>	3,78 <sup>2</sup>	2,49 <sup>2</sup>	85 <sup>2</sup>	3,940 <sup>4</sup>	2 <sub>a</sub> -0,149 K	—
	9:10	1,017	3,41	2,17	74	3,646	2 <sub>a</sub> -0,330 K	0,003
	5:8	0,914	3,64	2,36	80	3,971	2 <sub>a</sub> -0,176 K	—
1:2,3:4-Dibenzantraceno	1':4'	0,879 <sup>1</sup>	3,83 <sup>2</sup>	2,55 <sup>2</sup>	87 <sup>2</sup>	3,775 <sup>5</sup>	2 <sub>a</sub> -0,137 K	—
	9:10	0,998	3,49	2,24	76	3,452	2 <sub>a</sub> -0,314 K	0,00006
	5:8	0,914	3,70	—	—	3,596	2 <sub>a</sub> -0,174 K	—
1:2,5:6-Dibenzantraceno	1':4'	0,891 <sup>1</sup>	3,79 <sup>2</sup>	2,49 <sup>2</sup>	85	3,765 <sup>4</sup>	2 <sub>a</sub> -0,151 K	—
	9:10	0,996	3,51	2,26	77	3,138	2 <sub>a</sub> -0,308 K	0,00002
1:2,7:8-Dibenzantraceno	1':4'	0,891 <sup>1</sup>	3,79 <sup>2</sup>	2,49 <sup>2</sup>	85 <sup>2</sup>	3,814 <sup>4</sup>	2 <sub>a</sub> -0,151 K	—
	9:10	0,996	3,51	2,26	77	3,507	2 <sub>a</sub> -0,308 K	0,00002
Pentafeno	1:4	0,914 <sup>1</sup>	3,67 <sup>2</sup>	2,38 <sup>2</sup>	81 <sup>2</sup>	3,750 <sup>4</sup>	2 <sub>a</sub> -0,175 K	—
	5:14	1,015	3,45	2,20	75	3,490	2 <sub>a</sub> -0,324 K	0,00006

TABLA III (CONTINUACIÓN)

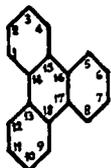
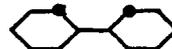
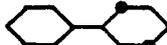
Molécula	Posiciones	L C A O				F E M O		Velocidad relativa ka <sup>2</sup>
		ΣF	P(-β)	P'(-γ)	P(Kcals)	ΣV	P	
1:2-Benzonaftaceno	1':4'	—	3,80 <sup>2</sup>	2,49 <sup>2</sup>	85 <sup>2</sup>	—	—	—
	5:12	—	3,36	2,11	72	—	—	0,1
	6:11	—	3,28	2,03	69	—	2 <sub>a</sub> -0,355 K*	10
	7:10	—	3,74	2,34	79	—	—	—
4:5-Benzocriseno	9:12	—	3,74 <sup>2</sup>	2,45 <sup>2</sup>	83 <sup>2</sup>	—	—	—
	3:6	—	3,38	2,14	73	—	2 <sub>a</sub> -0,337 K*	0,02
	1':4'	—	3,64	2,36	80	—	—	—

\* Estas energías de para-localización se han obtenido por interpolación, de acuerdo con los datos de la Tabla V (figura 16).

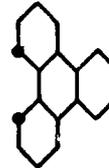
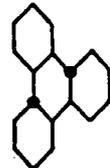
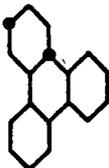
- 1 C. A. Coulson y R. Daudel, "Dictionnaire des Grandeurs théoriques descriptives des molécules". Vol. II. Mathematical Institute, Oxford, y Centre de Chimie Théorique de France, Paris.
- 2 R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 691 (1950).
- 3 C. W. Scherr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1582 (1953).
- 4 J. I. Fernández Alonso, J. Mira y J. L. Olliete, *J. Chim. phys.*, 54, 822 (1957).
- 5 J. I. Fernández Alonso y J. L. Olliete, trabajo no publicado.



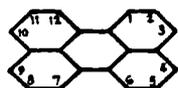
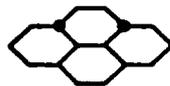
**Bifenilo.**



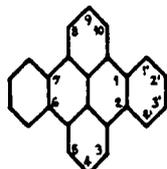
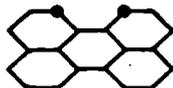
**Trifenileno.**



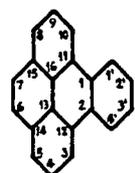
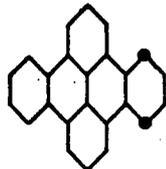
**Pireno.**



**Perileno.**



**1:2, 6:7 - Dibenzopireno.**



**1:2 - Benzopireno.**

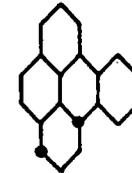
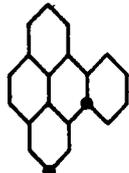
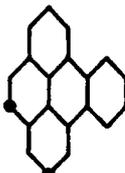
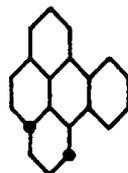
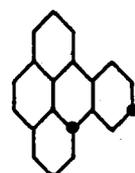
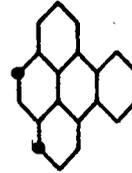
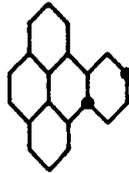
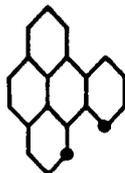
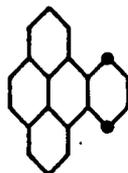
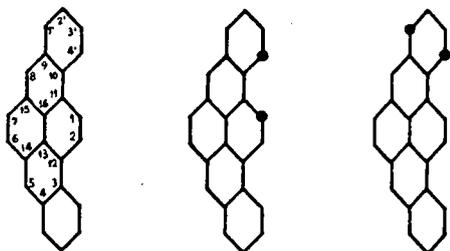


Lámina IV.—OTROS HIDROCARBUROS

Los puntos señalados indican las polarizaciones consideradas, cuyas energías de para-localización se recogen en la Tabla III



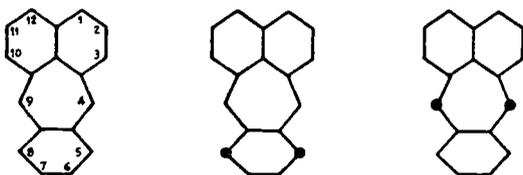
3:4, 9:10 - Dibenzopireno.



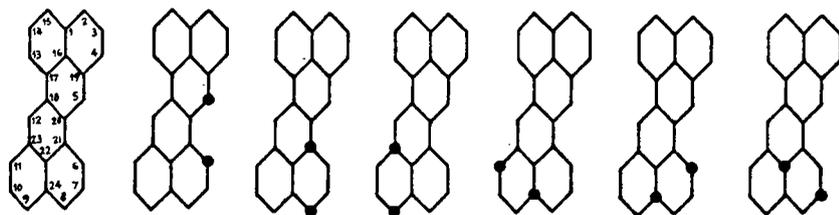
Bifenileno.



A 5-Indaceno.



Pleiadeno.



Zetreno.

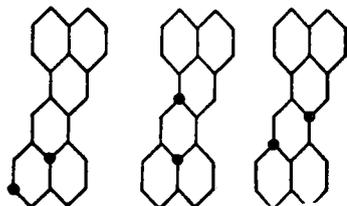


Lámina IV.—OTROS HIDROCARBUROS

*Los puntos señalados indican las polarizaciones consideradas, cuyas energías de para-localización se recogen en la Tabla III*

## REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FÉMO

TABLA IV.—OTROS HIDROCARBUROS

Molécula	Posiciones	L C A O			F E M O		
		$\Sigma F$	$P(-\beta)$	$P'(-\gamma)$	$\Sigma V$	P	
Bifenilo	1:4	0,536 <sup>1</sup>	4,38 <sup>2</sup>	2,78 <sup>2</sup>	95 <sup>2</sup>	4,111 <sup>3</sup>	2 $\alpha$ -0,092 K
	2:5	0,831	3,96	2,64	90	3,898	2 $\alpha$ -0,070 K
	2:2'	0,872	4,33	3,01	102	4,430	2 $\alpha$ -0,071 K
Trifenileno	1:4	0,8782 <sup>1</sup>	3,79 <sup>2</sup>	—	—	3,772 <sup>3</sup>	2 $\alpha$ -0,140 K
	2:15	0,5448	4,42	—	—	4,113	2 $\alpha$ -0,135 K
	13:16	0,2794	5,19	—	—	4,204	2 $\alpha$ -0,223 K
	1:12	0,8782	4	—	—	3,772	2 $\alpha$ -0,118 K
Pireno	3:14	0,5791 <sup>1</sup>	4,38 <sup>2</sup>	2,79 <sup>2</sup>	95 <sup>2</sup>	4,097 <sup>3</sup>	2 $\alpha$ -0,151 K
	6:16	0,6008	4,50	2,93	100	3,868	—
	11:12	0,2216	5,43	—	—	4,470	2 $\alpha$ -0,076 K
Perileno	1:12	0,906 <sup>1</sup>	3,92 <sup>2</sup>	2,60 <sup>2</sup>	—	3,744 <sup>3</sup>	2 $\alpha$ -0,124 K
	1:4'	—	—	—	—	3,768	2 $\alpha$ -0,141 K
1:2, 6:7-Dibenzopireno	1':4'	0,878 <sup>5</sup>	—	—	—	3,774 <sup>4</sup>	2 $\alpha$ -0,139 K
	4':3	0,894	—	—	—	3,819	2 $\alpha$ -0,085 K
	2:2'	0,544	—	—	—	4,115	2 $\alpha$ -0,130 K
	5:12	0,606	—	—	—	3,907	2 $\alpha$ -0,223 K
	3:14	0,565	—	—	—	3,971	2 $\alpha$ -0,136 K

TABLA IV (CONTINUACIÓN)

Molécula	Posiciones	$\Sigma F$	L C A O			$\Sigma V$	F E M O	
			$P(-\beta)$	$P'(-\gamma)$	$P'(Kcals)$			P
3:4, 9:10-Dibenzopireno	1:4'	0,885 <sup>5</sup>	—	—	—	3,718	2 $\alpha$ —0,059 K	
	1':4'	0,899	—	—	—	3,689	2 $\alpha$ —0,159 K	
Bifenileno	1:4	0,856 <sup>1</sup>	—	—	—	3,792 <sup>6</sup>	2 $\alpha$ —0,093 K	
	1:8	0,856	—	—	—	3,792	2 $\alpha$ —0,073 K	
	2:11	0,641	—	—	—	4,104	2 $\alpha$ —0,173 K	
as-Indaceno	3:4	1,116 <sup>7</sup>	—	—	—	3,664 <sup>6</sup>	2 $\alpha$ —0,241 K	
Pleiadeno	5:8	1,366 <sup>8</sup>	—	—	—	3,694	2 $\alpha$ —0,184 K	
	4:9	1,154 <sup>1</sup>	—	—	—	3,296	2 $\alpha$ —0,384 K	

TABLA IV (CONTINUACIÓN)

Molécula	Posiciones	L C A O			F E M O	
		$\Sigma F$	$P(-\beta)$	$P(-\gamma)$	$\Sigma V$	P
Zetreno	5:6	0,994 <sup>9</sup>	3,591 <sup>10</sup>	2,331 <sup>10</sup>	3,575	2 $\alpha$ -0,262 K
	8:21	0,617	4,21	2,85	3,990	2 $\alpha$ -0,231 K
	9:23	0,596	4,29	3,00	4,119	2 $\alpha$ -0,162 K
	11:24	0,588	4,53	3,43	4,108	2 $\alpha$ -0,126 K
	6:24	0,569	4,56	3,48	4,090	—
	7:22	0,549	4,61	3,58	3,954	2 $\alpha$ -0,178 K
	3:16	0,548	4,64	3,68	4,017	2 $\alpha$ -0,170 K
	16:20	0,305	5,01	4,10	4,086	2 $\alpha$ -0,318 K
	20:23	0,258	5,36	4,29	4,391	2 $\alpha$ -0,202 K
	12:21	0,666	4,40	3,47	3,876	2 $\alpha$ -0,118 K

- 1 C. A. Coulson y R. Daudel, "Dictionnaire des Grandeurs théoriques descriptives des molécules". Vol. II. Mathematical Institute, Oxford, y Centre de Chimie Théorique de France, París.
- 2 R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 691 (1950).
- 3 C. W. Scherr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1582 (1953).
- 4 J. I. Fernández Alonso, J. Mira y J. Oliete, *J. Chim. phys.*, 54, 822 (1957).
- 5 O. Chalvet y J. Peltier, *Comp. Rend.*, 240, 1709 (1955).
- 6 J. I. Fernández Alonso y R. Domingo, *Anal. Fis. y Quim. B 51*, 447 (1955).
- 7 J. I. Fernández Alonso y J. L. Santos Lucas, *ibid.*, B 50, 143 (1954).
- 8 I. Estellés, J. I. Fernández Alonso y J. Mira, *ibid.*, B 50, 11 (1954).
- 9 C. A. Coulson y C. M. Moser, *J. Chem. Soc.*, 1341 (1953).
- 10 C. A. Coulson, C. M. Moser y M. P. Barnett, *ibid.*, 3108 (1954).

**OTROS HIDROCARBUROS.**—En este grupo hemos incluido todos aquellos hidrocarburos que no encajan en ninguna de las secuencias anteriores, Lámina IV y Tabla IV.

Comenzaremos por indicar los resultados experimentales conocidos acerca de estos cuerpos.

El Bifenilo no adiciona anhídrido maleico, <sup>(57)</sup> así como tampoco el Pireno. <sup>(58)</sup> En cuanto al Perileno, reacciona con una molécula de anhídrido maleico en nitrobenzeno hirviendo, pero el aducto a medida que se forma se va eliminando, debido a su oxidación mediante el mismo nitrobenzeno, originándose un compuesto aromático estable. Observó Clar que la reacción no tiene lugar con el xileno hirviendo. <sup>(59)</sup>

En cuanto al estudio experimental de la reacción del Zetreno con el anhídrido maleico, los únicos datos que conocemos se deben a Clar. <sup>(60)</sup> Según este autor, la reacción se realiza rápidamente, desapareciendo velozmente el color verde de la disolución de Zetreno. Sin embargo, experimentalmente nada ha podido establecerse en cuanto a la estructura del aducto obtenido. Coulson, Moser y Barnett <sup>(60)</sup> sugieren la existencia de dos posibles tipos de aducto: un complejo formado por una molécula de dieno y otra de filo-dieno; la otra posibilidad es la formación del siguiente copolímero (fig. 14):

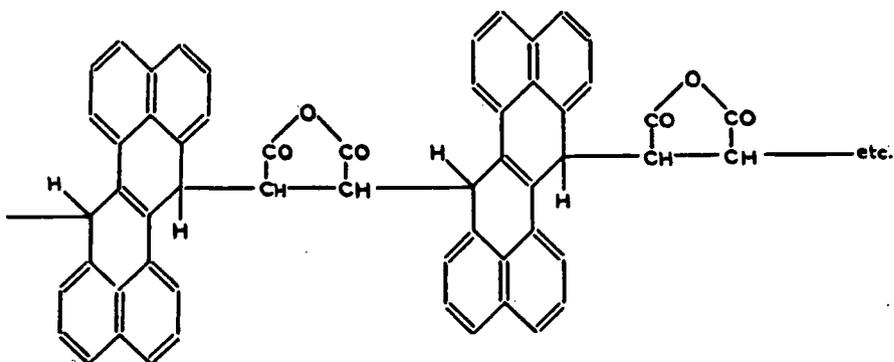


FIG. 14

Como dicen muy bien Coulson y colaboradores, <sup>(60)</sup> esta segunda hipótesis es muy atractiva, puesto que tiene lugar en las posiciones más reactivas del Zetreno (fig. 9), pero, siguiendo a estos autores, no la tendremos en cuenta.

## REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO,

Del análisis de los valores de P (Tabla IV), se observa una franca discrepancia entre los nuestros y los hallados por Coulson y colaboradores. <sup>(60)</sup> Según estos autores, la adición tiene lugar en la posición 5:6 (o su equivalente 12:13), aunque con velocidad muy pequeña con respecto a la del antraceno, y en contraposición a Clar, <sup>(60)</sup> que halló un valor bastante apreciable para la misma. Según nuestros cálculos, la posición más favorecida es la 16:20, que ocupa el penúltimo lugar entre las diez posiciones consideradas por Coulson como posibles lugares de adición del anhídrido maleico. El valor que hemos calculado para la posición 5:6,  $P=2\alpha-0,262$  K, muestra que la velocidad en relación con la correspondiente a la posición *meso* del antraceno es nula. Por otra parte, nuestros resultados concuerdan con los de Coulson y colaboradores en señalar que la posición *meso*-antracénica de esta molécula no es la más reactiva, condición que Brown había admitido que se cumplía siempre.

Para los restantes cuerpos de esta serie no hemos encontrado en la bibliografía ningún resultado experimental.

El análisis de nuestros valores teóricos pone de manifiesto que, salvo la posición 4:9 del Pleiaden y la 16:20 del Zetreno (indicadas anteriormente), ninguno de estos cuerpos deberán formar aductos con el anhídrido maleico. Si bien es cierto que no hay acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales para el Perileno, no hemos de perder de vista que el aducto formado por este último es tan inestable que evoluciona inmediatamente al formarse, como ya hemos dicho anteriormente. En relación con el Pleiaden, haremos observar que, hasta ahora, no ha podido ser sintetizado. <sup>(28)</sup>

Queremos hacer una breve referencia al empleo de los índices estáticos, valencias libres y valencias unidas, en la predicción de la reacción Diels-Alder. Podrá observarse que, en general, las variaciones de  $\Sigma F$  y  $\Sigma V$  son paralelas a las de  $P'(-\gamma)$  y  $P$  y, por consiguiente, coincidentes con los resultados experimentales. Sin embargo, existen discrepancias con las variaciones de los índices dinámicos, discrepancias que hacemos mínimas supeditando siempre nuestras conclusiones, en estos casos, a las que se deducen del análisis de las energías de para-localización, que, como hemos puesto de manifiesto en páginas anteriores, coinciden plenamente con los resultados experimentales.

TABLA V.—ENERGÍAS DE PARA-LOCALIZACIÓN Y VELOCIDADES RELATIVAS PARA LAS POSICIONES *meso* DE LOS BENZÓLOGOS DEL ANTRACENO

Benzólogo	$P'(-\gamma)^1$ (LCAO)	P(FEMO)	Velocidad <sup>1</sup> relativa
1:2, 5:6-Dibenzantraceno (I)	2,26	2 $\alpha$ —0,308 K	0,00002
1:2, 7:8-Dibenzantraceno (II)	2,26	2 $\alpha$ —0,308 K	0,00002
1:2, 3:4-Dibenzantraceno (III)	2,24	2 $\alpha$ —0,314 K	0,00006
Pentafeno (IV)	2,20	2 $\alpha$ —0,324 K	0,00006
1:2-Benzantraceno (V)	2,17	2 $\alpha$ —0,330 K	0,003
4:5-Benzocriseno (VI)	2,14	2 $\alpha$ —0,337 K*	0,02
Antraceno (VII)	2,07	2 $\alpha$ —0,353 K	1
1:2-Benzonaftaceno (VIII)	2,03	2 $\alpha$ —0,355 K*	10
Naftaceno (IX)	2,01	2 $\alpha$ —0,363 K	30
Pentaceno (X)	1,94	2 $\alpha$ —0,373 K	1600
Hexaceno (XI)	1,92	2 $\alpha$ —0,376 K	5000

<sup>1</sup> R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 691 (1950).

\* Estos valores se han obtenido por interpolación de la fig. 15.

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

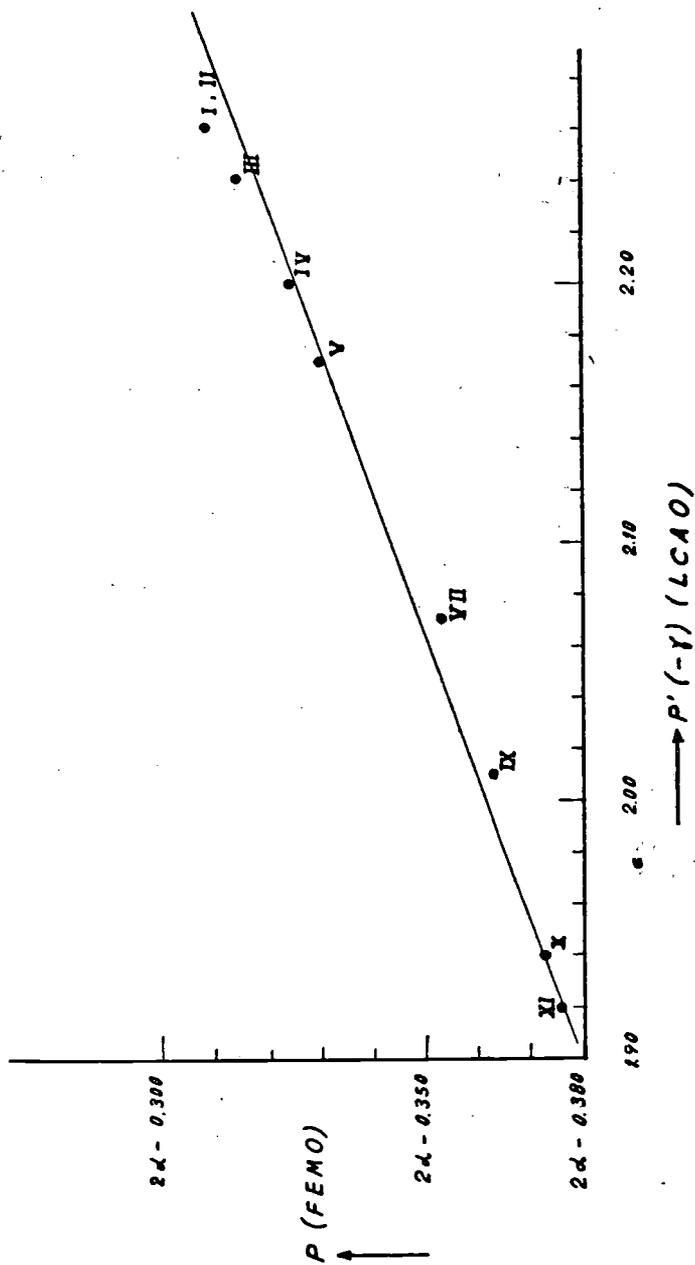


FIG. 15

TABLA VI.—ENERGÍAS DE PARA-LOCALIZACIÓN, ÍNDICES DE VALENCIA LIBRE Y DE VALENCIA UNIDA, Y VELOCIDADES RELATIVAS PARA LAS POSICIONES *meso* DE LOS POLIACENOS

Aceno	LCAO		FEMO		Velocidad <sup>2</sup> relativa
	$\Sigma F1$	$P'(-\gamma)$	$\Sigma V$	P	
Benceno (I)	0,7974	2,67 <sup>2</sup>	4,000 <sup>3</sup>	2a	c.a. 10 <sup>-15</sup>
Naftaleno (II)	0,9056	2,40 <sup>2</sup>	3,746 <sup>3</sup>	2a—0,173 K	c.a. 10 <sup>-8</sup>
Antraceno (III)	1,0402	2,07 <sup>2</sup>	3,468 <sup>3</sup>	2a—0,353 K	1
Naftaceno (IV)	1,0590	2,01 <sup>2</sup>	3,458 <sup>3</sup>	2a—0,363 K	30
Pentaceno (V)	1,0802	1,94 <sup>2</sup>	3,448 <sup>3</sup>	2a—0,373 K	1600
Hexaceno (VI)	—	1,92	3,174	2a—0,376 K	5000

<sup>1</sup> C. A. Coulson y R. Daudel, "Dictionnaire des Grandeurs théoriques descriptives des molécules". Vol. II. Mathematical Institute, Oxford, y Centre de Chimie Théorique de France, París.

<sup>2</sup> R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 691 (1950).

<sup>3</sup> C. W. Scherr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1582 (1953).

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

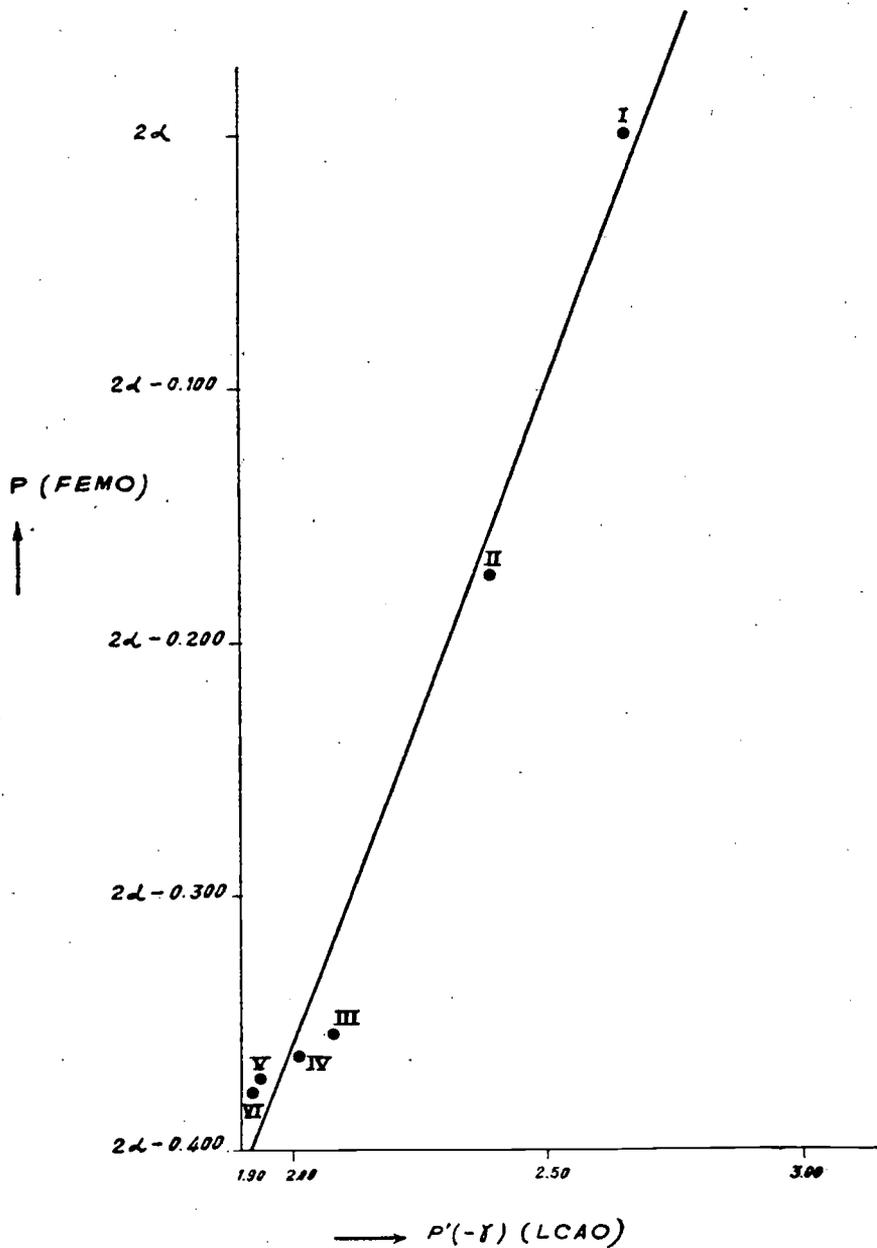


FIG. 16

ENERGÍAS DE PARA-LOCALIZACIÓN Y VELOCIDADES RELATIVAS PARA LAS POSICIONES MESO DE LOS BENZÓLOGOS DEL ANTRACENO.—La Tabla V recoge los valores de  $P'(-\gamma)$  y  $P$  en las posiciones *meso* de los benzólogos del antraceno, valores que se comparan con las velocidades relativas de adición del anhídrido maleico, calculadas por Brown. <sup>(38a)</sup>

Por otra parte, se ha representado (figura 15) la variación de ambos índices dinámicos (métodos FEMO y LCAO), y se puede observar que es lineal.

En cuanto a las variaciones de dichos índices con respecto a la velocidad de adición, también siguen una marcha paralela (Tabla V).

ENERGÍAS DE PARA-LOCALIZACIÓN, ÍNDICES DE VALENCIA LIBRE Y DE VALENCIA UNIDA, Y VELOCIDADES RELATIVAS PARA LAS POSICIONES MESO DE LOS POLIACENOS.—En la Tabla VI se muestran los valores de  $\Sigma F$  y  $P'(-\gamma)$  (LCAO) y  $\Sigma V$  y  $P$  (FEMO), así como las velocidades relativas para las posiciones *meso* de los poliacenos.

Estos resultados numéricos, que nos dan una indicación de la “reactividad” de los acenos, siguen una marcha paralela a los resultados experimentales, indicados por las velocidades relativas de la adición con anhídrido maleico.

A medida que aumenta el número de anillos bencénicos lineales, aumentan los valores de  $\Sigma F$  y disminuyen los de  $\Sigma V$ , mientras que los valores de  $P'(-\gamma)$  y  $P$  disminuyen (fig. 16).

Como podrá observarse, también hay un buen acuerdo para la variación entre los valores de los índices estáticos y de los dinámicos calculados por ambos métodos (LCAO y FEMO).

ENERGÍAS DE PARA-LOCALIZACIÓN Y POTENCIALES POLAROGRAFICOS DE ALGUNOS HIDROCARBUROS POLINUCLEARES. <sup>(61)</sup>—Los hidrocarburos aromáticos polinucleares en disolución de dioxano al 75%, a la que se adicionó 175 M de yoduro de tetrabutilamonio, son reducidos en el electrodo de gotas de mercurio. <sup>(62)</sup> Como muestran los correspondientes polarogramas, se trata de un proceso de adición de dos electrones en una sola etapa y similar a la reducción de dichos hidrocarburos por los metales alcalinos o de sus amalgamas con los alcoholes <sup>(29e')</sup>, hecho que, por otra parte, tiene fácil explicación.

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

Basu y Bhattacharva <sup>(63)</sup> han admitido que, análogamente a la reducción química, en la polarográfica tiene lugar la adición de dos átomos de hidrógeno en posiciones *para*—. De esta forma han establecido una relación entre la energía de para-localización  $P(-\beta)$ , y los potenciales polarográficos  $-E_{1/2}$ . Representando los valores de  $P(-\beta)$ , calculados por Brown <sup>(38)</sup>, *versus* los de  $-E_{1/2}$ , determinados por Wawzonek y Laitinen <sup>(62)</sup>, para un cierto número de hidrocarburos polinucleares obtienen una buena línea recta <sup>(63)</sup>.

Puede formularse, sin embargo, ciertos reparos a esta gráfica. En efecto, el valor que Basu y Bhattacharva <sup>(63)</sup> han utilizado para  $P(-\beta)$  en la posición 1:4 del Naftaleno, no es 4,00, como por error han consignado, sino 3,68. Con este valor, la gráfica  $P(-\beta) - (-E_{1/2})$  no resulta tan buena. En cambio, representando  $P'(-\gamma)$  frente a  $-E_{1/2}$ , Tabla VII, la gráfica es bastante mejor (fig. 17).

Representando las energías de para-localización, calculadas por el método FEMO para los mismos hidrocarburos (Tabla VII), se obtiene una gráfica excelente (fig. 18).

TABLA VII.—VARIACIÓN DE LOS POTENCIALES POLAROGRAFICOS DE SEMIONDA CON LAS ENERGÍAS DE PARA-LOCALIZACIÓN

Compuesto	Posiciones	P(FEMO)	$P'(-\gamma)^1 - E_{1/2}^2$	
Naftaleno (I) ... ..	1:4	$2a - 0,173 K$	2,40	2,50
Antraceno (II) ... ..	9:10	$2a - 0,354 K$	2,07	1,94
Fenantreno (III) ... ..	1:4	$2a - 0,153 K$	2,47	2,46
1:2-benzantraceno (IV) ... ..	5:10	$2a - 0,330 K$	2,17	2,03
1:2, 5:6-dibentraceno (V) ... ..	5:10	$2a - 0,308 K$	2,26	2,07
Bifenilo (6) ... ..	1:4	$2a - 0,092 K$	2,78	2,70

<sup>1</sup> R. D. BROWN: *J. Chem Soc.*, 691 (1950).

<sup>2</sup> H. A. LAITINEN y S. WAWZONEK: *J. Chem. Soc.* 64, 1765 (1948).

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

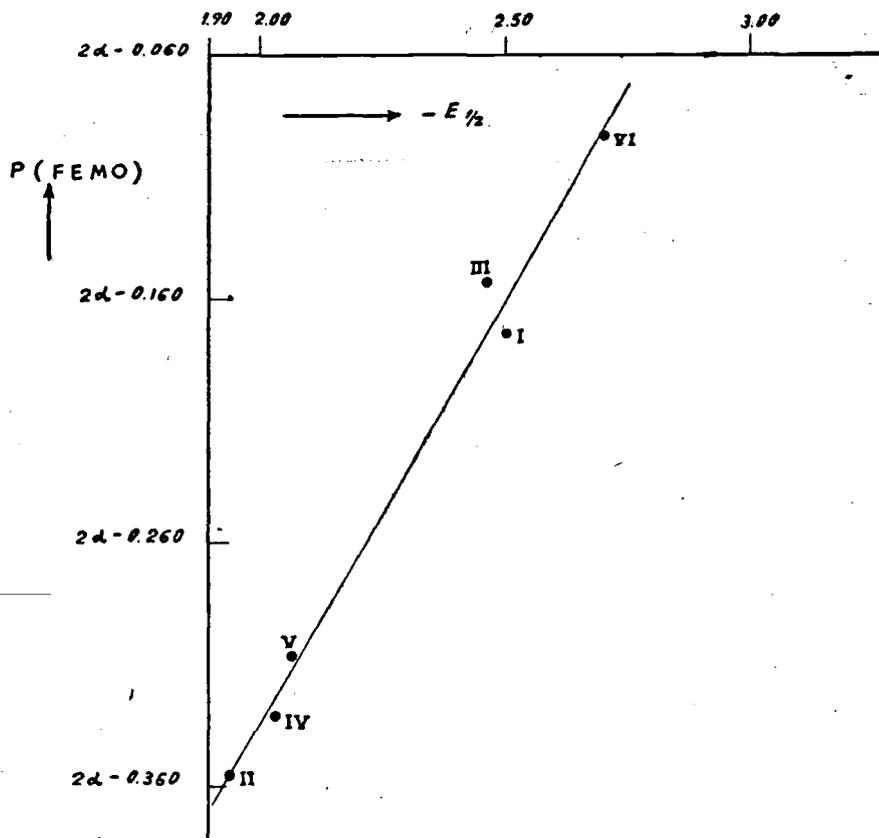


FIG. 18

## CONCLUSIONES

De todo lo que acabamos de exponer en la presente Tesis Doctoral, cabe deducir las siguientes conclusiones:

PRIMERA. Se han calculado, mediante el método del electrón libre (FEMO), los diagramas moleculares de los siguientes hidrocarburos polibencénicos: 3-4-benzofenantreno, piceno, hexaceno, 1:2, 6:7-dibenzopireno, 3:4, 9:10-dibenzopireno, zetreno y pleaideno.

SEGUNDA. Los índices de valencia unida obtenidos para los anteriores hidrocarburos, parámetros que nos permiten hacer consideraciones sobre la reactividad de los diferentes carbonos de una molécula, coinciden muy bien con los índices de valencia libre que, para estos mismos cuerpos, han calculado diferentes autores por el método LCAO.

TERCERA. Las densidades de enlace halladas por nosotros, índices que nos consienten, hacer consideraciones acerca de la mayor o menor proporción del carácter del doble enlace de un enlace y de su reactividad, coinciden muy bien con los índices de enlace, calculados por la aproximación LCAO.

CUARTA. Las longitudes de enlace que hemos determinado para los diferentes enlaces de los hidrocarburos precitados, son ligeramente superiores—del orden de  $0,02 \text{ \AA}$ — a las obtenidas por el método LCAO, lo que está en consonancia con los resultados hallados con anterioridad por el método FEMO.

QUINTA. La predicción de las posiciones y enlaces más reactivos de los hidrocarburos estudiados en la presente Tesis, realizada a partir del análisis de los índices de valencia unida y de las densidades de enlace, coinciden bastante bien con las que se deducen según la aproximación LCAO, es decir, empleando los índices de valencia libre y de enlace.

SEXTA. Realizando un desarrollo análogo al de Brown en el cálculo de las energías de para-localización, según la aproximación LCAO, calculamos estas energías mediante el método FEMO para un conjunto de 28 hidro-

## REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

carburos, y las hemos empleado para predecir teóricamente la posibilidad de la adición de dichos cuerpos con el anhídrido maléico en las posiciones más favorables estéricamente.

SÉPTIMA. De la comparación de las energías de para-localización calculadas para los seis primeros términos de la serie poliacénica con los resultados experimentales, y teniendo presente que el antraceno es el primero de la serie que adiciona anhídrido maléico y adoptando la velocidad de esta reacción como unidad, establecemos como valor umbral teórico en la síntesis diénica de estos hidrocarburos, la siguiente energía de para-localización, obtenida para la posición 9:10,  $P = 2a - 0,354$  K. Como los términos superiores al antraceno tienen valores de  $P$  inferiores a éste, adicionarán anhídrido maléico con velocidades crecientes, en total acuerdo con los hechos experimentales. Nuestros resultados concuerdan plenamente con los de Brown, según el método LCAO.

OCTAVA. Como para los cuatro hidrocarburos angulares estudiados, nuestras energías de para-localización son superiores al valor umbral precitado, ello indica que ninguno es capaz de adicionar anhídrido maléico, lo que coincide con lo hallado por Brown y con los resultados experimentales.

NOVENA. Comparando las energías de para-localización calculadas para los cinco benzólogos del antraceno con los resultados experimentales, y observando que los 1:2, 5:6- y 1:2, 7:8-dibenzantracenos adicionan anhídrido maléico, aunque lo hacen con mucha menor facilidad que el antraceno, definimos como valor umbral de la adición en estos hidrocarburos, el siguiente valor crítico:  $P = 2a - 0,308$  K. Por tanto, los restantes términos verificarán esta reacción con más facilidad. Para los otros hidrocarburos incluidos en este grupo (1:2-benzonaftaceno y 4:5-benzocriseno), no hemos calculado los valores de  $P$ , y los consignados en la Tabla III se han obtenido por interpolación, indicando que también hay adición. Todos nuestros resultados coinciden plenamente con los de Brown.

DÉCIMA. Para los restantes once hidrocarburos aromáticos, agrupados bajo el nombre de "Otros hidrocarburos", nuestras energías de para-localización, teniendo en cuenta que para  $P > 2a - 0,300$  K, aproximadamente, no hay reacción, indican que, salvo en una posición en el Zetreno y otra en el Pleiadena, estos cuerpos no reaccionarán con el anhídrido maléico, aunque el valor óptimo para la reacción no se da en la misma posición según Coulson y colaboradores que por nuestros cálculos. En cuanto al Pleiadena nada puede confirmarse por no haber sido sintetizado todavía.

UNDÉCIMA. La comparación de las energías de para-localización calculadas por nosotros con las de Brown y con las velocidades relativas de la adición del anhídrido maleico, en los benzólogos del Antraceno, pone de manifiesto que existe una variación unívoca entre ambos conjuntos de resultados teóricos, P y P'(- $\gamma$ ).

DUODÉCIMA.—Comparando las energías de para-localización y las valencias unidas calculadas por nosotros, con las energías de para-localización y los índices de valencia libre, hallados mediante la aproximación LCAO, así como con las velocidades relativas para la reacción de adición en las posiciones *meso* de los poliacenos con el anhídrido maleico, se pone de manifiesto que existe una variación paralela de todos estos resultados numéricos.

DÉCIMOTERCERA. Representando gráficamente las energías de para-localización calculadas por nosotros para un conjunto de hidrocarburos polinucleares frente a los potenciales de dioxano, se muestra que esta variación es mejor que la obtenida por Basu al comparar estos potenciales polarográficos con las energías de para-localización obtenidas según la aproximación LCAO.

DÉCIMOCUARTA. Finalmente puede establecerse que el empleo del método FEMO en el cálculo de las energías de para-localización y su aplicación a la predicción de la posibilidad de la reacción de adición de los hidrocarburos aromáticos policíclicos con el anhídrido maleico, goza de la misma validez y generalidad que el método LCAO.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) P. P. LÖWDIN: *J. Phys. Chem.*, 61, 55 (1957).
- (2) N. S. BAYLISS: *J. Chem. Phys.*, 16, 286 (1948).
- (3) H. KUHN: *Ibid.*, 16, 840 (1948).
- (4) S. NIKITINE: *J. Chim. phys.*, 47, 614 (1950).
- (5) S. NIKITINE y S. G. KOMOSS: *Ibid.*, 47, 798 (1950).
- (6) S. NIKITINE y S. G. KOMOSS: *Ibid.*, 51, 129 (1954).
- (7) N. S. BAYLISS: *Quart. Rev.*, 6, 319 (1952).
- (8) K. RUEDENBERG y C. W. SCHERR: *J. Chem. Phys.*, 21, 1565 (1953).
- (9) C. W. SCHERR: *Ibid.*, 21, 1582 (1953).
- (10) J. R. PLATT: *Ibid.*, 21, 1597 (1953).
- (11) K. RUEDENBERG y R. G. PARR: *Ibid.*, 19, 1268 (1951).
- (12) S. GRIFFITH: *Trans. Faraday Soc.*, 49, 345 (1953).
- (13) H. KUHN: *Helv. Chim. Acta*, 31, 1441 (1948).
- (14) H. KUHN: *J. Chem. Phys.*, 21, 293 (1956).
- (15) "Fundamental fórmulas of Physics". Prentice. Hall. Inc., New York, 1955. Cap. 4, pág. 145.
- (16) K. RUEDENBERG: *J. Chem. Phys.*, 22, 1878 (1954).
- (17) C. A. COULSON y H. C. LONGUET-HIGGINS: *Proc. Roy. Soc., A* 191, 39 (1947).
- (18) S. BASU: *J. Chem. Phys.*, 22, 1270 (1954).
- (19) S. BASU: *Ibid.*, 22, 1625 (1954).
- (20) W. LICHTEN: *Ibid.*, 22, 1278 (1954).
- (21) K. RUEDENBERG: *Ibid.*, 22, 1878 (1954).
- (22) A. A. FROST: *Ibid.*, 25, 1150 (1956).
- (23) N. S. HAM y K. RUEDENBERG: *Ibid.*, 25, 1 (1956).
- (24) C. A. COYLSON, R. DAUDEL y J. M. ROBERTSON: *Proc. Roy. Soc., A* 207, 307 (1951).
- J. S. WAUG: y R. W. FESSENDEN: *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 846 (1957).
- J. A. POPE: *J. Chem. Phys.*, 24, 1111 (1956).
- (25) C. A. COULSON y R. DAUDEL: *Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules*. Mathematical Institute, Oxford, Centre de Chimie Théorique de France. Paris, 1956, Vol. II.
- (26) O. CHALVET y J. PELTIER: *Comp. Rend.*, 240, 1709 (1955).
- (27) C. A. COULSON y C. M. MOSER: *J. Chem. Soc.*, 1341 (1953).
- (28) I. ESTELLÉS, J. I. FERNÁNDEZ ALONSO y J. MIRA: *Anal. Fis. y Quím., B* 50, 11 (1954).
- (29) a) K. ALDER: *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*. Interscience, New York, 1948, pág. 381-511.
- b) M. L. KLOSTZEL: *Organic Reactions*. J. Wiley, New York, 1948. Vol. 4, Cap. I, pág. 1-59.

ROSARIO DOMINGO SEBASTIAN

- c) H. L. HOLMES: *Organic Reactions*, J. Wiley, New York, 1948, Vol. 4, Cap. II, Pág. 60-173.
- d) L. W. BUTZ y A. W. RYTINA: *Organic Reactions*, J. Wiley, New York, 1949, Vol. 3, Cap. , Pág. 136-92.
- e) E. CLAR: *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, 2te. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1952.
- e') Esrte Auflage. 1941.
- f) C. K. INGOLD: *Structure and Mechanims in Organic Chemistry*, G. Bell and Sans, London, 1953, Pág. 711-721.
- g) G. M. BADGER: *The Structures Reactions of the Aromatic Compounds*. Cambridge University Press, 1954, Pág. 334-363.
- (30) O. DIELS y K. ALDER: *Ann.*, 460, 98 (1928) y trabajos posteriores.
- (31) W. E. BACKMAN y M. C. KLOETZEL: *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 481 (1938).
- (32) A. WASSERMANN: *Trans. Faraday Soc.*, 34, 128 (1938).
- (33) a) K. ALDER y G. STEIN: *Angew. Chem.*, 47, 837 (1934); 50, 510 (1937);  
b) F. BERGMAN y H. E. ESCHINAZI: *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1405 (1943).
- (34) R. B. WOODWARD y H. BAER: *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1161 (1948).
- (35) R. ÁLVAREZ P.-OSORIO y M. SANZ: *Afinidad*, 31, 523 (1954).
- (36) Ref. 29 g., Pág. 361.
- (37) F. BERGMANN y E. BERGMANN: *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1443 (1937).
- (38) R. D. BROWN, *J. Chem. Soc.* (a) 691; (b) 2730 (1950); (c) 1612; (d) 3129. (1951).
- (39) S. BASU: *J. Chem. Phys.*, 23, 1548 (1955).
- (40) Véase, a este efecto, S. GEASSTONE, K. J. LAIDLERY, H. EYING: *The Theory of Rate Processes*. Mc. Graw-Gill, New-Yoork, 1941.
- (41) A. WASSERMAN: *J. Chem. Soc.*, 6121 (1942).
- (42) M. J. S. DEWAR: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3358 (1952).
- (43) W. R. WAUGHAN y H. S. ANDERSEN: *J. Org. Chem.*, 21, 672 (1956).
- (44) M. J. S. DEWAR: *Trans. Faraday Soc.*, 42, 767 (1946).
- (45) MAMELI, PANCOTTO y CRESTANI: *Gazzetta*, 67, 669 (1937) (tomado de Brown, Ref. 38 a).
- Ref. 29 a, Pág. 465.
- Ref. 29 e', Pág. 12.
- (46) Ref. 29 g., Pág. 334.
- (47) Ref. 29 g., Pág. 347.
- (48) F. BERGMANN y E. BERGMANN: *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1699 (1940).
- (49) E. CLAR: *Ber.*, 64, 1682 (1931).
- Ref.: 29 e', Pág. 126.
- O. DIELS y K. ALDER: *Ann.*, 486, 191 (1931).
- (50) Ref. 29 g., Pág. 351.
- Ref. 29 b, Pág. 28.
- (51) E. CLAR: *Ber.*, 64, 2194 (1931); 65, 503 (1932); 72, 1817 (1939); Ref.. 29 e.
- (52) R. N. JONES, C. J. GOGOK y R. V. SHARPE: *Can. J. Research, B*, 26, 719 (1948).
- Ref. 29 a, Pág. 485.
- E. CLAR: *Ber.*, 65, 853 (1932).
- Ref. 29 g, Pág. 349.
- (53) E. CLAR: *Ber.*, 65, 519 (1932); Ref. 29 e', Pág. 133.
- Ref. 29 g, Pág. 350.
- (54) COOK: *J. Chem. Soc.*, 3273 (1931).
- Ref. 29 g, Pág. 350.

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

- (55) E. CLAR: *Ber.*, 64, 2194 (1931).
- (56) E. CLAR y L. LOMBARDI: *Ber.*, 65, 1411 (1931).
- (57) ARBUZOV, SALMINA y SHARPSHIMSKAYA: *Trans. Butlerov. Inst. Chem. Tech. Kazan*, 9, núm. 2 (1934) (tomado de Brown, ref. 38 a).
- (58) E. CLAR: *Ber.*, 69, 1683 (1936).  
Ref. 29 g, pág. 349.
- (59) E. CLAR: *Ber.*, 65, 846 (1932).  
Ref. 29 g, pág. 347.
- (60) C. A. COULSON, C. M. MOSER y M. P. BERNETT: *J. Chem. Soc.*, 3108 (1954).
- (61) J. I. FERNÁNDEZ-ALONSO y R. DOMINGO: *Nature*, 179, 829 (1957).
- (62) S. WAWZONEK y LAITINEN: *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2365 (1942).
- (63) S. BASU y R. BATTACHARVA: *J. Chem. Phys.*, 25, 596 (1956).

ROSARIO DOMINGO

Valencia, 1 de junio de 1957.

## APÉNDICE NUMÉRICO

### **3:4 - BENZOFENANTRENO**

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

$$S_y \quad Y^{10} - 20,5 Y^8 + 145,375 Y^6 - 432,421875 Y^4 + 520,171875 Y^2 - 182,25 = 0 \quad (Y = 3y)$$

$$A_y \quad 576 y^8 - 928 y^6 + 456 y^4 - 79 y^2 + 4 = 0$$

TABLA I.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\cos x$  Y LOS CORRESPONDIENTES VECTORES PROPIOS NORMALIZADOS

Cos. x	Sim.	$\Phi$ (1)	$\Phi$ (2)	$\Phi$ (3)	$\Phi$ (4)	$\Phi$ (A)
1	$S_y$	0,218218	0,218218	0,218218	0,218218	0,218218
0,935605	$A_y$	0,290072	0,319004	0,306851	0,255179	0,170642
0,809583	$S_y$	-0,160215	-0,278990	-0,291515	-0,193021	-0,021019
0,665499	$A_y$	0,043981	-0,178941	-0,282151	-0,196602	0,020475
0,589438	$S_y$	0,297530	0,222925	-0,034729	-0,263866	-0,276337
0,458847	$S_y$	-0,150024	0,171144	0,307081	0,110663	-0,205527
0,453701	$A_y$	0,359903	0,312817	-0,076052	-0,381827	-0,270418
0,294991	$A_y$	0,185458	-0,135538	-0,265423	-0,021057	0,253000
0,253723	$S_y$	0,256272	0,213448	-0,147969	-0,288534	0,001553

TABLA I.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\cos x$  Y LOS CORRESPONDIENTES VECTORES PROPIOS NORMALIZADOS

Cos. x	Sim.	$\Phi$ (B)	$\Phi$ (C)	$\Phi$ (11)	$\Phi$ (12)	$\Phi$ (D)
1	$S_y$	0,218218	0,218218	0,218218	0,218218	0,218218
0,935605	$A_y$	0	0	0,089461	0,167401	0,223782
0,809583	$S_y$	0,122397	0,339310	0,350852	0,228776	0,019574
0,665499	$A_y$	0	0	0,307793	0,409672	0,237480
0,589438	$S_y$	-0,352611	-0,070854	0,113660	0,204845	0,127827
0,458847	$S_y$	-0,084759	0,294380	0,244992	-0,069552	-0,308820
0,453701	$A_y$	0	0	-0,077903	-0,070690	0,013759
0,294991	$A_y$	0	0	-0,375743	-0,221682	0,244955
0,253723	$S_y$	0,373115	0,280896	-0,079652	-0,321316	-0,083398

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

TABLA II.—FUNCIONES DE ONDA -ELECTRÓNICAS:  $\alpha_{Bj}^2$

Orb.	Sim.	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>
1	S <sub>y</sub>	0,047619	0,047619	0,047619	0,047619	0,047619
2	A <sub>y</sub>	0,064210	—	0,102327	0,062112	0
3	S <sub>y</sub>	0,131961	0,182449	0,090342	0,004326	0,056848
4	A <sub>y</sub>	0,170049	—	0,079749	0,090367	0
5	S <sub>y</sub>	0,042038	0,153083	0,091989	0,205874	0,131523
6	S <sub>y</sub>	0,101954	0,147876	0,095456	0,100530	0,042356
7	A <sub>y</sub>	0,007642	—	0,157684	0,087923	0
8	A <sub>y</sub>	0,154640	—	0,073972	0,095784	0
9	S <sub>y</sub>	0,103248	0,176282	0,089226	0,007506	0,148482

TABLA III.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\lg \delta_1$

Orb.	Sim.	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$B_5$
1	$S_y$	0	0	0	0	0
2	$A_y$	-1,136371	—	0,755953	0,490207	— $\infty$
3	$S_y$	1,233421	0,764662	1,193668	3,208504	1,671728
4	$A_y$	0,114974	—	1,031146	0,776104	— $\infty$
5	$S_y$	-0,042607	-5,430889	-0,566745	3,405788	-0,240464
6	$S_y$	-4,480839	0,840473	2,606692	-0,232610	-2,212678
7	$A_y$	0,727528	—	-0,285607	-1,545296	— $\infty$
8	$A_y$	1,465174	—	12,883291	-0,772215	— $\infty$
9	$S_y$	-0,006025	-1,110931	0,267870	0,281557	0,258003

## PICENO

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

$$\begin{aligned}
 S_z \quad & Y^{11} - 2,5 Y^{10} - 18 Y^9 + 44 Y^8 + 111,25 Y^7 - 263,625 Y^6 - 293,203125 Y^5 + \\
 & + 662,132812 Y^4 + 329,0625 Y^3 - 679,640625 Y^2 - 136,6875 Y + 222,117187 = 0 \quad (Y=3y) \\
 A_z \quad & Y^{11} + 2,5 Y^{10} - 18 Y^9 - 44 Y^8 + 111,25 Y^7 + 263,625 Y^6 - 293,203125 Y^5 - \\
 & - 662,132812 Y^4 + 329,0625 Y^3 + 679,640625 Y^2 - 136,6875 Y - 222,117187 = 0 \quad (Y=3y)
 \end{aligned}$$

TABLA I.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\cos x$  Y LOS CORRESPONDIENTES VECTORES PROPIOS NORMALIZADOS

Cos x	Sim.	$\Phi$ (1)	$\Phi$ (A)	$\Phi$ (B)	$\Phi$ (2)	$\Phi$ (3)
1	$S_z$	0,196116	0,196116	0,196116	0,196116	0,196116
0,959081	$A_z$	-0,035183	-0,102683	-0,201070	-0,249700	-0,277897
0,846839	$S_z$	-0,270763	-0,187824	0,027368	0,183375	0,283208
0,716055	$A_z$	0,044593	0,108454	0,044785	-0,167719	-0,284977
0,712394	$S_z$	0,399611	0,169751	0,079945	0,146355	0,128580
0,563618	$A_z$	-0,131608	-0,279962	-0,261051	-0,269411	-0,042639
0,5	$S_z$	-0,258199	0	0	0,258199	0,258199
0,444435	$S_z$	0,147050	-0,016342	-0,322189	-0,262766	0,088624
0,372712	$A_z$	0,061621	0,107554	0,175551	-0,156238	-0,292015
0,285751	$A_z$	-0,196315	-0,308510	0,134877	0,261924	0,014813
0,226882	$S_z$	-0,278145	0,151932	0,155993	-0,121254	-0,211014

TABLA I.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\cos x$  Y LOS CORRESPONDIENTES VECTORES PROPIOS NORMALIZADOS

Cos x	Sim.	$\Phi$ (4)	$\Phi$ (5)	$\Phi$ (6)	$\Phi$ (7)	$\Phi$ (C)	$\Phi$ (D)
1	$S_z$	0,196116	0,196116	0,196116	0,196116	0,196116	0,196116
0,959081	$A_z$	-0,283352	-0,265617	-0,226143	-0,182984	-0,126768	-0,059180
0,846839	$S_z$	0,296290	0,218614	0,073971	-0,058060	-0,172301	-0,233762
0,716055	$A_z$	-0,240400	-0,059302	0,155472	0,348497	0,343614	0,143597
0,712394	$S_z$	0,036845	-0,076085	-0,145249	-0,314284	-0,302539	-0,116769
0,563618	$A_z$	0,221347	0,292149	0,107974	0,151470	0,062768	-0,080716
0,5	$S_z$	0	-0,258199	-0,258199	-0,129099	0,129099	0,258199
0,444435	$S_z$	0,341541	0,214961	-0,150468	-0,093393	0,067454	0,153351
0,372712	$A_z$	-0,061437	0,246219	0,244974	0,147855	-0,355189	-0,116912
0,285751	$A_z$	-0,253458	-0,159665	0,162209	0,163843	-0,068572	-0,203032
0,226882	$S_z$	0,025504	0,222587	0,075498	-0,327192	-0,223967	0,225564

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

TABLA II.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $a_{Bi}^2$

Orb.	Sim.	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$B_5$	$B_6$	$B_7$
1	$S_2$	0,038461	0,038461	0,038461	0,038461	0,038461	0,038461	0,038461
2	$A_2$	0,060530	0,141828	0,080759	0,054262	0,064641	0,029808	0,171185
3	$S_2$	0,079393	0,158146	0,091476	0,009870	0,056973	0,055008	0,059176
4	$A_2$	0,014002	0,013980	0,083928	0,033263	0,139611	0,020685	0,145240
5	$S_2$	0,186509	0,032226	0,022621	0,089406	0,111334	0,143539	0,015925
6	$A_2$	0,059669	0,094005	0,090060	0,163526	0,023693	0,087084	0,014930
7	$S_2$	0,088889		0,088889	0	0,066663	0,088889	0,088889
8	$S_2$	0,029941	0,123830	0,121622	0,193872	0,023517	0,032413	0,032562
9	$A_2$	0,012106	0,032879	0,087883	0,068255	0,126437	0,040192	0,043579
10	$A_2$	0,107905	0,149335	0,072520	0,035560	0,041344	0,109536	0,115427
11	$S_2$	0,126116	0,038652	0,050204	0,026030	0,130691	0,061582	0,082940

TABLA III.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $fg \delta_1$

Orb. Sim.	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$B_5$	$B_6$	$B_7$
1 $S_z$	0	0	0	0	0	0	0
2 $A_z$	-6,920509	-3,528601	0,380359	-0,584934	1,738530	-2,740766	$\infty$
3 $S_z$	0,287970	1,866243	0,956062	-3,489724	-0,958680	0,081518	0
4 $A_z$	-2,458339	0,434234	4,781574	-3,947402	0,427126	-0,056173	$\infty$
5 $S_z$	0,409820	0,344040	-1,705157	3,604067	0,465148	3,086627	0
6 $A_z$	-1,563623	-0,446508	0,234896	1,183034	2,239074	-3,516623	$\infty$
7 $S_z$	0,577347		-0,577347		-1,732042	0,577347	0
8 $S_z$	0,620186	-21,512403	1,277522	-0,025210	-2,041713	0,615089	0
9 $A_z$	-1,479291	-1,357303	-0,670548	-1,102163	0,046940	1,393046	$\infty$
10 $A_z$	-1,341577	0,754326	1,358199	-0,977092	-2,791252	-1,287329	$\infty$
11 $S_z$	0,793816	-0,821264	-0,115309	-0,263985	1,267054	-0,458643	0

HEXACENO

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

$$\begin{aligned}
 S_x S_y & 432 y^7 - 648 y^6 - 180 y^5 + 524 y^4 - 22 y^3 - 122 y^2 + 9 y + 7 = 0 \\
 S_x A_y & 144 y^6 - 168 y^5 - 68 y^4 + 96 y^3 + 10 y^2 - 12 y - 1 = 0 \\
 A_x S_y & 432 y^7 + 648 y^6 - 180 y^5 - 524 y^4 - 22 y^3 + 122 y^2 + 9 y - 7 = 0 \\
 A_x A_y & 144 y^6 + 168 y^5 - 68 y^4 - 96 y^3 + 10 y^2 + 12 y - 1 = 0
 \end{aligned}$$

TABLA I.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\cos x$  Y LOS CORRESPONDIENTES VECTORES PROPIOS NORMALIZADOS

Cos x	Sim.	$\Phi$ (1)	$\Phi$ (2)	$\Phi$ (A)	$\Phi$ (16)	$\Phi$ (B)	$\Phi$ (15)	$\Phi$ (C)
1	$S_x S_y$	0,179605	0,179605	0,179605	0,179605	0,179605	0,179605	0,179605
0,974496	$S_x A_y$	0,241237	0,254203	0,215965	0,174170	0,123491	0,063363	—
0,900045	$S_x S_y$	0,203905	0,254852	0,112195	-0,013159	-0,135881	0,217858	0,256283
0,782971	$S_x A_y$	0,144892	0,256020	-0,029127	-0,184182	-0,259291	-0,165579	—
0,650244	$A_x S_y$	0,148280	0,064456	0,128381	0,230537	0,171430	0,275306	0,186602
0,634786	$S_x S_y$	0,069363	0,257309	-0,169247	-0,222424	-0,113135	0,120109	0,265622
0,599107	$A_x A_y$	0,254342	0,115704	0,189052	0,274498	0,139855	0,116721	—
0,510651	$A_x S_y$	0,300845	0,148837	0,158416	0,100258	-0,056023	-0,242105	0,191239
0,477215	$S_x A_y$	0,011507	0,252507	-0,263489	-0,102227	0,165921	0,173846	—
0,386555	$A_x A_y$	0,301657	0,170129	0,063085	-0,165414	-0,190969	-0,247014	—
0,362006	$S_x S_y$	-0,051058	0,185002	-0,221969	0,031965	0,245112	-0,010881	0,252990
0,235943	$A_x S_y$	0,238653	0,162141	-0,049525	-0,323232	-0,103004	0,147318	0,172531
0,082354	$A_x A_y$	0,146341	0,125646	-0,101542	-0,272971	0,056582	0,343532	—

TABLA II.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $a_{B_i}^2$

Orbital	Simetría	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	B <sub>6</sub>
1	S <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	0,032258	0,032258	0,032258	0,032258	0,032258	0,032258
2	S <sub>x</sub> A <sub>y</sub>	0,065454	0,047243	0,072780	0,015447	0,079707	—
3	S <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	0,068366	0,013250	0,080461	0,019435	0,066548	0,079136
4	S <sub>x</sub> A <sub>y</sub>	0,073524	0,000952	0,068149	0,075416	0,070853	—
5	A <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	0,023757	0,094247	0,053950	0,168050	0,075893	0,199112
6	S <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	0,080999	0,035044	0,050790	0,015659	0,074495	0,086317
7	A <sub>x</sub> A <sub>y</sub>	0,066788	0,178305	0,076293	0,097579	0,021252	—
8	A <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	0,090538	0,102567	0,025604	0,012828	0,064798	0,149473
9	S <sub>x</sub> A <sub>y</sub>	0,086324	0,093996	0,070150	0,037273	0,039135	—
10	A <sub>x</sub> A <sub>y</sub>	0,094365	0,012975	0,046333	0,118899	0,071735	—
11	S <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	0,050258	0,072350	0,063741	0,088223	0,071509	0,093985
12	A <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	0,068816	0,006420	0,105236	0,027772	0,041801	0,077918
13	A <sub>x</sub> A <sub>y</sub>	0,034407	0,022472	0,080806	0,006978	0,118820	—

## REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

 TABLA III.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\text{tg } \delta_l$ 

Orbital	Simetría	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$B_5$	$B_6$
1	$S_x S_y$	0	0	0	0	0	0
2	$S_x A_y$	0	0	-1,182878	0	-4,434192	-
3	$S_x S_y$	0	0	21,542824	0	0,634144	0
4	$S_x A_y$	0	0	1,004451	0	-1,258711	-
5	$A_x S_y$	$\infty$	$\infty$	0,122895	$\infty$	0,036270	$\infty$
6	$S_x S_y$	0	0	-0,163242	0	2,040575	0
7	$A_x A_y$	$\infty$	$\infty$	-0,111922	$\infty$	-0,748240	-
8	$A_x S_y$	$\infty$	$\infty$	-1,243841	$\infty$	0,324793	$\infty$
9	$S_x A_y$	0	0	-2,390176	0	-0,543067	-
10	$A_x A_y$	$\infty$	$\infty$	0,832661	$\infty$	-0,419138	-
11	$S_x S_y$	0	0	7,837709	0	24,596844	0
12	$A_x S_y$	$\infty$	$\infty$	0,085131	$\infty$	0,962304	$\infty$
13	$A_x A_y$	$\infty$	$\infty$	-0,290622	$\infty$	-0,082634	-

**1:2, 6:7 - DIBENZOPIRENO**

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

$$\begin{aligned}
 S_x A_y & 72 y^5 - 60 y^4 - 38 y^3 + 26 y^2 + 5y - 2 = 0 \\
 S_x S_y & 432 y^7 - 504 y^6 - 420 y^5 + 564 y^4 + 68 y^3 - 152 y^2 + 2 y + 10 = 0 \\
 A_x S_y & 432 y^7 + 504 y^6 - 420 y^5 - 564 y^4 + 68 y^3 + 152 y^2 + 2 y - 10 = 0 \\
 A_x A_y & 72 y^5 + 60 y^4 - 38 y^3 - 26 y^2 + 5y + 2 = 0
 \end{aligned}$$

TABLA I.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS: COS x Y LOS CORRESPONDIENTES VECTORES PROPIOS NORMALIZADOS

Cos x	Sim.	$\Phi$ (I)	$\Phi$ (A)	$\Phi$ (B)	$\Phi$ (2)	$\Phi$ (3)	$\Phi$ (14)	$\Phi$ (J)
1	$S_x S_y$	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695
0,936861	$S_x A_y$	0,047112	0,088273	0,200992	0,275637	0,315476	0	0
0,868833	$A_x S_y$	0,326481	0,191545	0,066560	0,048502	0,017721	0,375769	0,106222
0,854806	$S_x S_y$	0,209155	0,112893	-0,063976	-0,212979	0,300134	0,244681	0,144325
0,597469	$S_x A_y$	0,186931	0,223371	0,213441	-0,054239	-0,278253	0	0
0,586988	$S_x S_y$	0,235984	-0,124986	-0,127586	0,027897	0,160337	0,402025	-0,328493
0,568489	$A_x A_y$	0,193694	0,220226	0,181894	0,271882	0,127230	0	0
0,505476	$A_x S_y$	0,106917	-0,103429	-0,181557	-0,353446	-0,175760	0,211517	-0,082203
0,377472	$S_x S_y$	0,010947	-0,020736	0,278772	0,057650	0,235249	0,029001	-0,313202
0,369045	$A_x A_y$	0,265488	0,195954	-0,048540	0,298235	-0,171584	0	0
0,278290	$A_x S_y$	0,079751	-0,242187	-0,017963	0,209228	0,134415	0,286575	-0,263983
0,236538	$S_x A_y$	0,302458	0,143086	-0,200922	-0,084741	0,160834	0	0

TABLA II.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $a_{B_i}^2$

Orbital	Simetría	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$B_5$	$B_6$
1	$S_x S_y$	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483
2	$S_x A_y$	0,018144	0,122215	0,063716	0	0,041715	0,102770
3	$A_x S_y$	0,141202	0,077365	0,051472	0,172042	0,067551	0,004788
4	$S_x S_y$	0,059869	0,108375	0,021238	0,022460	0,004413	0,097132
5	$S_x A_y$	0,054340	0,059842	0,077592	0	0,057036	0,096934
6	$S_x S_y$	0,161623	0,020107	0,114925	0,135991	0,020514	0,032399
7	$A_x A_y$	0,055431	0,053248	0,071657	0	0,153347	0,075027
8	$A_x S_y$	0,044738	0,033144	0,011901	0,027329	0,133311	0,124934
9	$S_x S_y$	0,000840	0,096174	0,108928	0,142428	0,112835	0,080353
10	$A_x S_y$	0,081597	0,055304	0,044452	0	0,007468	0,093322
11	$A_x S_y$	0,082122	0,061366	0,100543	0,193116	0,000894	0,050068
12	$S_x A_y$	0,096903	0,078856	0,021687	0	0,065295	0,041839

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

TABLA III.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\text{tg } \delta_i$

Orbital	Simetría	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	B <sub>6</sub>
1	S <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	0	0	0	0	0	0
2	S <sub>x</sub> A <sub>y</sub>	-2,678895	1,423125	2,679004	0	0	0
3	A <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	0,569847	-4,057575	0,634766	0	0	0
4	S <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	0,607093	5,047589	-0,816304	0	0	0
5	S <sub>x</sub> A <sub>y</sub>	-0,745055	-0,559978	0,745055	0	0	0
6	S <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	1,379240	-0,484976	-2,521322	0	0	0
7	A <sub>x</sub> A <sub>y</sub>	-0,691013	-0,780669	0,691012	0	0	0
8	A <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	1,706983	-0,074408	-0,335289	0	0	0
9	S <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	2,450292	0,487380	-15,884621	0	0	0
10	A <sub>x</sub> A <sub>y</sub>	-0,397074	4,740636	0,397074	0	0	0
11	A <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	3,451410	-13,747274	-0,845088	0	0	0
12	S <sub>x</sub> A <sub>y</sub>	-0,243447	0,976390	0,243446	0	0	0

**3:4, 9:10 - DIBENZOPIRENO**

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

$$\begin{aligned}
 S_x \quad Y^{12} + 4 Y^{11} - 14,5 Y^{10} - 70,25 Y^9 + 53,625 Y^8 + 425,0625 Y^7 + 29,578125 Y^6 - 1108,54687 Y^5 - 445,5 Y^4 + 1237,148437 Y^3 + 639,773475 Y^2 - 478,40625 Y - 239,203125 = 0 \quad (Y = 3y). \\
 A_x \quad Y^{12} - 4 Y^{11} - 14,5 Y^{10} + 70,25 Y^9 + 53,625 Y^8 - 425,0625 Y^7 + 29,578125 Y^6 + 1108,54687 Y^5 - 445,5 Y^4 - 1237,148437 Y^3 + 639,7734375 Y^2 + 478,40625 Y - 239,203125 = 0 \quad (Y = 3y).
 \end{aligned}$$

TABLA I.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\cos x$  Y LOS CORRESPONDIENTES VECTORES PROPIOS NORMALIZADOS

Cos x	Sim.	$\Phi$ (2)	$\Phi$ (A)	$\Phi$ (B)	$\Phi$ (3)	$\Phi$ (4)	$\Phi$ (5)
1	$S_x$	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695
0,952717	$A_x$	0,034132	0,099159	0,202358	0,258281	0,289779	0,293873
0,867871	$S_x$	-0,122240	-0,089948	0,075756	0,206264	0,282260	0,283642
0,783133	$S_x$	0,441987	0,250280	0,088949	0,033159	-0,037012	-0,091130
0,688573	$A_x$	-0,051971	-0,123542	-0,071444	0,149414	0,277209	0,232343
0,563254	$A_x$	0,130075	0,276605	0,257609	0,271738	0,048506	-0,217096
0,544998	$S_x$	-0,009277	-0,000853	0,047261	-0,237739	-0,306421	-0,096263
0,458087	$S_x$	0,333551	-0,027961	-0,262610	-0,288004	-0,001252	0,286857
0,407802	$S_x$	-0,206813	0,038136	-0,157400	-0,132799	0,049089	0,172836
0,393257	$A_x$	-0,051567	-0,092124	0,160171	0,146497	0,275393	0,070104
0,286825	$A_x$	-0,198641	-0,312592	0,121733	0,268187	0,032113	-0,249766
0,156069	$S_x$	0,195432	-0,134430	0,190611	0,092233	0,219400	-0,023749

TABLA I.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\cos x$  Y LOS CORRESPONDIENTES VECTORES PROPIOS NORMALIZADOS

Cos x	Sim.	$\Phi$ (6)	$\Phi$ (C)	$\Phi$ (7)	$\Phi$ (D)	$\Phi$ (8)	$\Phi$ (K)
1	$S_x$	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695
0,952717	$A_x$	0,270177	0,220932	0,158920	0,081880	0,028182	0,046923
0,867871	$S_x$	0,210077	0,081002	-0,074928	-0,211097	-0,286926	-0,187771
0,783133	$S_x$	-0,105723	-0,074460	-0,158161	-0,173264	-0,305975	0,057070
0,688573	$A_x$	0,042761	-0,173455	-0,329625	-0,280488	-0,117993	-0,131790
0,563254	$A_x$	-0,293066	-0,113045	-0,155563	-0,062197	-0,029248	0,079713
0,544998	$S_x$	0,201511	0,315901	0,267709	-0,024101	-0,267822	-0,039303
0,458087	$S_x$	0,264064	-0,044929	-0,063198	-0,012971	0,154739	-0,109366
0,407802	$S_x$	0,091877	-0,097901	-0,054249	0,053655	-0,290977	0,410868
0,393257	$A_x$	-0,220256	-0,243338	0,093343	0,316754	0,177303	0,103052
0,286825	$A_x$	-0,175391	0,149153	0,182000	-0,044748	-0,028436	-0,192069
0,156069	$S_x$	-0,226813	-0,047048	0,395396	0,170466	-0,247820	-0,067763

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

TABLA II.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $a_{Bi}^2$

Orb. Sim.	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	B <sub>6</sub>	B <sub>7</sub>	B <sub>8</sub>	B <sub>9</sub>
1 S <sub>x</sub>	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483
2 A <sub>x</sub>	0,049278	0,093132	0,033595	0,034322	0,017172	0,077611	0,135892	0,049527	0,087402
3 S <sub>x</sub>	0,016000	0,037752	0,088150	0,056858	0,037575	0,092015	0,103963	0,006682	0,085723
4 S <sub>x</sub>	0,219111	0,003653	0,105007	0,112556	0,126105	0,031326	0,092276	0,061624	0,011357
5 A <sub>x</sub>	0,017346	0,111542	0,089410	0,019414	0,085831	0,114099	0,015616	0,034465	0,080092
6 A <sub>x</sub>	0,077480	0,029098	0,003917	0,084987	0,023153	0,025147	0,091692	0,163965	0,089852
7 S <sub>x</sub>	0,000111	0,002000	0,092852	0,002147	0,001555	0,112779	0,004454	0,122009	0,101019
8 S <sub>x</sub>	0,152606	0,016406	0,032843	0,012581	0,013706	0,004317	0,079774	0,047155	0,104560
9 S <sub>x</sub>	0,060764	0,239824	0,120283	0,188902	0,184372	0,009831	0,037324	0,026138	0,030420
10 A <sub>x</sub>	0,008765	0,035006	0,103623	0,031436	0,100883	0,101487	0,054117	0,136659	0,077568
11 A <sub>x</sub>	0,110655	0,103454	0,002267	0,109140	0,037006	0,043366	0,146406	0,029039	0,074113
12 S <sub>x</sub>	0,066075	0,007944	0,106247	0,020315	0,038188	0,168461	0,063959	0,042377	0,051583

TABLA III.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\text{tg } \delta_l$

Orb. Sim.	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$B_5$	$B_6$	$B_7$	$B_8$	$B_9$
1 $S_x$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2 $A_x$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	-3,819242	-2,607357	-1,439786	-3,580694	-0,457683	0,444239
3 $S_x$	0	0	0	0,782705	-0,256355	3,923048	3,442274	-0,405355	0,970809
4 $S_x$	0	0	0	-5,792941	6,141522	0,502284	0,687839	2,605506	0,126782
5 $A_x$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	-0,343150	-1,985358	0,223884	0,152069	-2,398435	6,543233
6 $A_x$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	3,517862	1,625970	-0,197788	-0,445452	1,212751	0,214843
7 $S_x$	0	0	0	0,624133	-0,081356	-0,757385	66,732215	-7,322191	-1,219728
8 $S_x$	0	0	0	0,227722	0,381914	-0,284437	-10,050504	0,322871	0,706749
9 $S_x$	0	0	0	0,344972	0,303605	-1,529848	4,966909	-0,234578	1,613642
10 $A_x$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	1,400015	-2,915370	3,263094	2,318727	2,080093	-0,773893
11 $A_x$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	-1,399475	0,056208	-0,556061	0,705916	-0,979581	1,187107
12 $S_x$	0	0	0	-1,850436	2,704840	0,278471	1,593519	0,407895	-0,051999

ZETRENO

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

$$\begin{aligned}
 S_1 \quad & Y^{12} + Y^{11} - 22 Y^{10} - 19,5 Y^9 + 178,25 Y^8 + 137,25 Y^7 - 664,6875 Y^6 - 437,0625 Y^5 + \\
 & + 1162,265625 Y^4 + 659,390625 Y^3 - 850,5 Y^2 - 381,585937 Y + 153,773437 = 0 \quad (Y = 3y), \\
 A_1 \quad & Y^{12} - Y^{11} - 22 Y^{10} + 19,5 Y^9 + 178,25 Y^8 - 137,25 Y^7 - 664,687 Y^6 + 437,0625 Y^5 + \\
 & + 1162,265625 Y^4 - 659,390625 Y^3 - 850,5 Y^2 + 381,585937 Y + 153,773437 = 0. \quad (Y = 3y).
 \end{aligned}$$

TABLA I.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS: COS X Y LOS CORRESPONDIENTES VECTORES PROPIOS NORMALIZADOS

Cos. x	Sim.	$\Phi$ (1)	$\Phi$ (A)	$\Phi$ (2)	$\Phi$ (3)	$\Phi$ (4)	$\Phi$ (B)
0	$S_1$	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695
0,957297	$A_1$	0,078552	0,164371	0,209741	0,237197	0,244397	0,230722
0,807836	$A_2$	-0,171606	-0,181095	-0,268613	-0,252898	-0,139987	0,026728
0,788314	$S_2$	-0,006425	0,118550	0,287833	0,335875	0,242110	0,045322
0,771554	$S_1$	0,286858	0,153765	0,043231	-0,087061	-0,177572	-0,186949
0,586690	$A_2$	0,297857	0,289481	0,058240	-0,221143	-0,317725	-0,151679
0,492520	$A_1$	-0,267147	-0,034983	0,108473	0,142426	0,032600	-0,110135
0,429913	$S_2$	-0,033933	0,062214	0,298245	0,194225	-0,131245	-0,307073
0,423037	$A_2$	0,007537	-0,024858	0,250023	0,236396	-0,050013	-0,278712
0,384985	$S_2$	0,068985	0,314404	0,094779	-0,241427	-0,280670	0,025319
0,322453	$S_1$	-0,284951	-0,022547	-0,001007	0,021898	0,015129	-0,012141
0,093775	$A_1$	0,316718	-0,112317	-0,298263	0,056378	0,308837	0,001544

TABLA I.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\cos x$  Y LOS CORRESPONDIENTES VECTORES PROPIOS NORMALIZADOS

Cos. x	Sim.	$\Phi$ (5)	$\Phi$ (6)	$\Phi$ (7)	$\Phi$ (C)	$\Phi$ (H)	$\Phi$ (I)
1	$S_1$	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695	0,185695
0,957297	$A_2$	0,234448	0,218155	0,183228	0,132651	0,013972	0,183763
0,807836	$A_3$	0,203435	0,301955	0,284425	0,157583	0,096155	0,001328
0,788314	$S_4$	-0,132305	-0,253885	-0,268315	-0,169209	-0,128079	-0,002582
0,771554	$S_2$	-0,280968	-0,246619	0,099593	0,092942	0,288908	0,025817
0,586690	$A_4$	-0,102633	0,031241	0,139291	0,132200	-0,060019	0,153410
0,495250	$A_2$	-0,302931	-0,189918	0,144817	0,303645	0,229625	0,106697
0,429913	$S_1$	-0,080726	0,237662	0,285074	0,007453	-0,091389	-0,184073
0,423037	$A_3$	-0,014595	0,266364	0,239958	-0,063341	-0,031237	-0,289108
0,384985	$S_2$	0,110554	0,059804	-0,064506	-0,109472	-0,261288	0,199359
0,322453	$S_2$	-0,291021	-0,175540	0,177814	0,290214	-0,161220	0,264147
0,093775	$A_2$	-0,258349	-0,049997	0,248972	0,096692	-0,171718	-0,050053

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

TABLA II.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $a_{B_i}^2$

Orb. Sim.	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$B_5$	$B_6$	$B_7$	$B_8$
1 $S_1$	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483	0,034483
2 $A_1$	0,101300	0,059855	0,069706	0,035363	0,056162	0,055439	0,170214	0,009133
3 $A_1$	0,034640	0,075862	0,001895	0,095524	0,070511	0,095895	0,027625	0,096230
4 $S_1$	0,040131	0,113858	0,005931	0,038417	0,073831	0,076721	0,028705	0,018346
5 $S_1$	0,093566	0,37695	0,106410	0,044933	0,013842	0,010559	0,125206	0,094231
6 $A_1$	0,108791	0,102789	0,112594	0,084210	0,026250	0,023288	0,046336	0,013828
7 $A_1$	0,083916	0,022195	0,046578	0,021607	0,094728	0,092231	0,100521	0,208925
8 $S_1$	0,008384	0,094304	0,097618	0,058398	0,042655	0,096559	0,011032	0,011682
9 $A_1$	0,001089	0,089412	0,116015	0,118051	0,134533	0,097078	0,004263	0,003561
10 $S_1$	0,102033	0,099660	0,042846	0,106051	0,080456	0,012571	0,068364	0,098587
11 $S_1$	0,086562	0,000552	0,080122	0,082664	0,116693	0,092142	0,156681	0,039309
12 $A_1$	0,120657	0,096132	0,002135	0,014191	0,012875	0,067408	0,042322	0,065074

TABLA III.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\lg \delta_1$

Orb. Sim.	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	B <sub>6</sub>	B <sub>7</sub>	B <sub>8</sub>
1 S <sub>z</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
2 A <sub>z</sub>	-3,926599	-1,102439	0,556288	-0,555776	-1,480462	-1,466513	-29,527832	6,770111
3 A <sub>z</sub>	-0,419844	-1,145957	1,286293	1,383032	1,356294	-1,691676	-1,409903	3,067212
4 S <sub>z</sub>	31,269789	-2,664855	1,373820	1,316627	1,256428	-1,295976	-0,865973	-0,344048
5 S <sub>z</sub>	0,370224	0,770880	1,429905	0,948903	0,776185	-0,471590	0,707137	-0,359101
6 A <sub>z</sub>	-0,475653	0,476040	1,973511	0,070068	-0,708498	-0,576614	3,444420	1,959336
7 A <sub>z</sub>	0,419336	4,139239	1,685209	4,080802	0,165597	0,018321	-0,952054	1,721141
8 S <sub>z</sub>	2,506827	-4,833392	-0,187768	3,753148	27,830852	-41,888072	0,566485	-0,631414
9 A <sub>z</sub>	4,255689	11,986632	-0,702498	13,784819	5,703750	4,816330	-1,835226	1,627448
10 S <sub>z</sub>	-4,521069	0,090505	-8,114359	-0,269904	2,390327	-0,221321	-0,036824	-0,666379
11 S <sub>z</sub>	0,257057	0,293466	23,324893	12,717092	-0,620890	-0,306624	2,242332	-0,715778
12 A <sub>z</sub>	0,450374	-2,573030	32,654416	-0,353411	0,614116	-2,492028	0,659749	1,098582

PLEIADENO

REACCION DIELS-ALDER POR EL METODO FEMO

$$\begin{aligned}
 S_y & y^{10} - 2,5 y^9 - 17,25 y^8 - 40,5 y^7 + 100,125 y^6 - 208,6875 y^5 - 250,03125 y^4 + \\
 & + 415,96875 y^3 + 272,109375 y^2 - 280,96875 y - 102,515625 = 0 \\
 A_y & 576 y^8 + 480 y^7 - 720 y^6 - 544 y^5 + 280 y^4 + 172 y^3 - 38 y^2 - 14 y + 1 = 0
 \end{aligned}$$

TABLA I.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\cos x$  Y LOS CORRESPONDIENTES VECTORES PROPIOS NORMALIZADOS

Cos x	Sim.	$\Phi$ (1)	$\Phi$ (2)	$\Phi$ (3)	$\Phi$ (B)	$\Phi$ (4)
1	$S_y$	0,218218	0,218218	0,218218	0,218218	0,218218
0,926264	$S_y$	-0,242583	-0,221942	-0,168571	-0,090338	0,064413
0,809017	$A_y$	0,241046	0,390021	0,390021	0,241046	0,195010
0,679068	$S_y$	0,277226	0,167292	-0,050020	-0,235227	-0,300953
0,586974	$A_y$	0,203663	0,239090	0,077016	-0,148677	-0,338825
0,462294	$S_y$	-0,241160	0,026959	0,266085	0,219061	-0,097966
0,420447	$S_y$	0,005326	-0,353048	-0,302202	0,098929	-0,013327
0,291942	$A_y$	0,242500	0,190092	-0,093490	-0,263377	-0,216196
0,063849	$A_y$	0,372995	0,047631	-0,366913	-0,094485	0,348814

TABLA I.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\cos x$  Y LOS CORRESPONDIENTES VECTORES PROPIOS NORMALIZADOS

Cos x	Sim.	$\Phi$ (C)	$\Phi$ (S)	$\Phi$ (6)	$\Phi$ (A)	$\Phi$ (F)
1	$S_y$	0,218218	0,218218	0,218218	0,218218	0,218218
0,926264	$S_y$	0,209663	0,308535	0,361907	-0,227452	-0,146874
0,809017	$A_y$	0,074487	0,060261	0,023018	0	0
0,679068	$S_y$	-0,173509	0,120989	0,337828	0,209218	-0,128232
0,586974	$A_y$	-0,249085	-0,348881	-0,160482	0	0
0,462294	$S_y$	-0,309639	-0,021828	0,289457	-0,249932	0,135692
0,0420447	$S_y$	-0,110136	-0,015456	0,097140	0,357527	0,440311
0,391942	$A_y$	0,093905	0,420517	0,235731	0	0
0,063849	$A_y$	0,139065	-0,183156	-0,162417	0	0

TABLA II.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $a_{Bi}^2$

Orbital	Simetría	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	B <sub>6</sub>
1	S <sub>y</sub>	0,047619	0,047619	0,047619	0,047619	0,047619	0,047619
2	S <sub>y</sub>	0,058902	0,162565	0,036281	0,080399	0,045641	0,135990
3	A <sub>y</sub>	0,168175	0,058103	0,168172	—	0,058103	0,005548
4	S <sub>y</sub>	0,077670	0,092340	0,057174	0,179356	0,035859	0,135942
5	A <sub>y</sub>	0,063277	0,118647	0,033724	—	0,300433	0,124717
6	S <sub>y</sub>	0,082534	0,098469	0,049495	0,142739	0,131132	0,114594
7	S <sub>y</sub>	0,153363	0,013481	0,202900	0,229978	0,017079	0,013286
8	A <sub>y</sub>	0,069476	0,084446	0,081957	—	0,029004	0,182776
9	A <sub>y</sub>	0,139695	0,135359	0,008963	—	0,041316	0,056357

TABLA III.—FUNCIONES DE ONDA  $\pi$ -ELECTRÓNICAS:  $\lg \delta_1$

Orbital	Simetría	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	B <sub>6</sub>
1	S <sub>y</sub>	0	0	0	0	0	0
2	S <sub>y</sub>	1,035787	6,179140	-1,856235	-1,651372	0	0
3	A <sub>y</sub>	0,324916	-0,726535	1,376361	—	∞	∞
4	S <sub>y</sub>	-5,481157	-0,139684	0,182443	3,147662	0	0
5	A <sub>y</sub>	3,109474	0,183018	0,725014	—	∞	∞
6	S <sub>y</sub>	0,407094	3,043099	-0,177205	2,598558	0	0
7	S <sub>y</sub>	0,824195	8,644971	4,442027	-0,431536	0	0
8	A <sub>y</sub>	-2,636141	0,898150	0,081957	—	∞	∞
9	A <sub>y</sub>	-0,194060	0,335409	0,063980	—	∞	∞

# I N D I C E

Págs.

INTRODUCCIÓN .....	7
--------------------	---

## PARTE I

### MÉTODO DEL ELECTRÓN LIBRE

Consideraciones generales .....	11
Método-FEMO .....	12
Movimiento longitudinal .....	14
Trayectoria no lineal .....	15
Juntas o puntos ramificados .....	17
Condiciones de continuidad y conservación .....	18
Hermicidad, Ortogonalidad y Normalización .....	21
Potencial constante .....	22
Vectores propios de la función propia del electrón libre .....	24
Aplicación de la teoría .....	26
Sistemas conjugados .....	28
Densidad de enlace .....	28
Valencia unida .....	29
Recientes desarrollos en el método FEMO .....	30

## PARTE II

### DIAGRAMAS MOLECULARES

Diagramas moleculares .....	32
Reactividad química .....	42
Espectros .....	42

## PARTE III

### REACCIÓN DIELS-ALDER

Consideraciones generales .....	44
Estudio teórico de BROWN sobre la reacción DIELS-ALDER .....	46
Cálculo de la energía de p-localización .....	49

PARTE IV

ENERGÍAS DE P-LOCALIZACIÓN Y SU APLICACIÓN AL ESTUDIO  
DE LA REACCIÓN DIELS-ALDER

	<u>Págs.</u>
Consideraciones generales .....	51
Poliacenos .....	52
Hidrocarburos angulares .....	57
Benzólogos del Antraceno .....	57
Otros hidrocarburos .....	64
Energías de p-localización y velocidades relativas para las posiciones meso de los benzólogos del antraceno .....	70
Energías de p-localización, índices de valencia libre y de valencia unida, y velocidades relativas para las posiciones meso de los poliacenos .....	70
Energías de p-localización y potenciales polarográficos de algunos hidrocarburos polinucleares .....	70
CONCLUSIONES .....	74
BIBLIOGRAFÍA .....	77
APÉNDICE NUMÉRICO .....	81

**IMPRESO EN TIPOGRAFÍA MODERNA  
VALENCIA**