

UCH-FC
DOC-A
B895
C.2

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA Y LA ENERGIA
POTENCIAL TORSIONAL DE BIFENILO Y 2-FENILNAFTALENO
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA

TESIS

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Doctor en Ciencias con Mención en Química

Facultad de Ciencias

por

Juan Eduardo Brunet Polanco

Diciembre, 1977

Patrocinante: Dr. Gabriel Traverso Rueda

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS

INFORME DE APROBACION

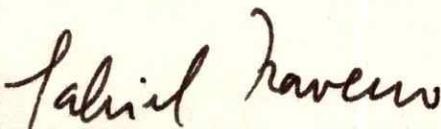
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Comisión de Doctorado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el Candidato

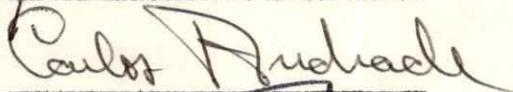
JUAN EDUARDO BRUNET POLANCO

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de tesis para el grado de Doctor en Ciencias con mención en Química, en el Examen de Defensa de Tesis rendido el día 12 de Enero de 1978.

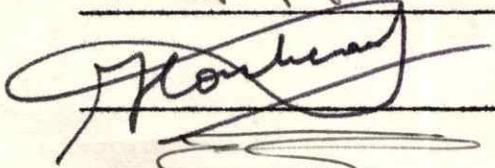
Dr. Gabriel Traverso R.
Patrocinante de Tesis



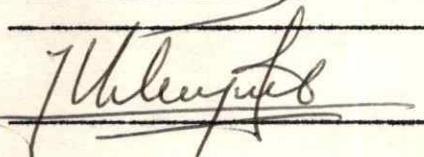
Dr. Carlos Andrade P.
Comisión Informante de Tesis



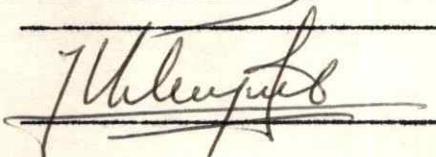
Dr. Martín Contreras S.
Comisión Informante de Tesis



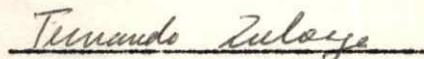
Dr. Eduardo Lissi
Comisión Informante de Tesis



Dr. Jorge Valenzuela P.
Comisión Informante de Tesis



Dr. Fernando Zuloaga
Comisión Informante de Tesis



a Kattina, Felipe y Vicente...

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos al Dr. Gabriel Traverso R. por proponer el tema de esta tesis y por su continua guía y colaboración durante el desarrollo de ésta.

También quiero agradecer al Grupo de Espectroscopía Molecular de esta Facultad, ya que su constante ayuda y estímulo fueron decisivos en la realización de este trabajo.

Finalmente agradezco al Centro de Promoción de Docentes y Becas de la Universidad Católica de Valparaíso, el financiamiento concedido durante mi primer año de estudio en el plan de Doctorado en Ciencias de esta Facultad.

INDICE DE MATERIAS

1. INTRODUCCION.....	1
2. REVISION BIBLIOGRAFICA.....	9
2.1 ANTECEDENTES TEORICOS.....	9
2.1.1 Energía Estérica.....	10
2.1.2 Cálculo de Orbitales Moleculares.....	16
2.2 ANTECEDENTES EXPERIMENTALES.....	32
3. ENERGIA POTENCIAL TORSIONAL.....	42
3.1 CALCULO DE LA ENERGIA ESTERICA.....	42
3.2 CALCULO DE ORBITALES MOLECULARES.....	51
3.2.1 Método.....	51
3.2.2 Parametrización.....	52
3.2.3 Resultados y Discusión.....	55
3.3 CALCULO DE LA ENERGIA POTENCIAL.....	69
4. TRABAJO EXPERIMENTAL.....	80
4.1 MATERIALES Y METODOS.....	80
4.1.1 Solventes.....	80
4.1.2 Solutos.....	81
4.1.3 Técnicas Espectroscópicas.....	83

4.2 ESPECTROS Y DISCUSION.....	88
4.2.1 Bifenilo.....	88
4.2.2 Fluoreno.....	104
4.2.3 9,10-Dihidrofenantreno.....	108
4.2.4 2-Fenilnaftaleno.....	112
4.2.5 1,2-Benzofluoreno.....	119
4.2.6 5,6-Dihidrocriseno.....	123
4.2.7 Comentario Final.....	126
5. SIMULACION ESPECTRAL.....	128
5.1 METODO.....	128
5.2 RESULTADOS Y DISCUSION.....	133
6. CONCLUSIONES.....	139
BIBLIOGRAFIA SELECCIONADA.....	149
APENDICE A:.....	152
PROGRAMA DE COMPUTACION Y RESULTADOS DEL CALCULO DE LA ENERGIA ESTERICA.....	152
APENDICE B:.....	167
PROGRAMA DE COMPUTACION PARA LA SIMULACION ESPEC- TRAL.....	167

LISTA DE TABLAS

I.	Tiempo de vida observado, rendimiento cuántico, y tiempos de vida intrínsecos, experimental y calculado, determinados por Berlman para el estado fluorescente de bifenilo, fluoreno y 9,10-dihidrofenantreno en ciclohexano a temperatura ambiente.....	36
II.	Tiempo de vida observado, rendimiento cuántico y tiempo de vida intrínseco, determinados por Berlman para el estado fluorescente de 2-fenilnaftaleno y 1,2-benzofluoreno en ciclohexano a temperatura ambiente.....	41
III.	Factores geométricos de deformación b_{ij} y de torsión a_j y c_j	43
IV.	Energía estérica de bifenilo a diferentes ángulos torsionales según los potenciales de Muller, Bartell, Kitaygorodski y Zuccarello, Buemi y Favini(Z.B.F.).....	45
V.	Valores experimentales y calculados para la geometría de bifenilo coplanar deformado.....	48
VI.	Longitud de enlace interanular de bifenilo e integral de resonancia respectiva, en función del ángulo entre los anillos, empleados en el cálculo por el método P.P.P.....	54
VII.	Energía de las tres primeras transiciones electrónicas y la fuerza del oscilador de la tercera, de bifenilo en función del ángulo interanular, calculada mediante el método P.P.P.....	57
VIII.	Energía de deslocalización de bifenilo en los estados electrónicos basal y primeros tres singuletes excitados, en kcal/mol.....	62
IX.	Energía de las cuatro primeras transiciones observadas en el espectro de absorción de 2-fenilnaftaleno, en función del ángulo interanular, calculada mediante el método P.P.P.....	65

X.	Energía de deslocalización de 2-fenilnaftaleno en los estados electrónicos basal y excitados, en kcal/mol, en función del ángulo entre los anillos....	68
XI.	Energía potencial de bifenilo en los estados electrónicos basal y primeros tres singuletes excitados en kcal/mol, en función del ángulo entre los anillos.....	71
XII.	Ordenes parciales de algunos enlaces de bifenilo con 40° de ángulo interanular en los estados electrónicos basal y primeros tres singuletes excitados, calculados por el método P.P.P.....	74
XIII.	Energía potencial de 2-fenilnaftaleno en los estados electrónicos basal y primeros cuatro singuletes excitados, en kcal/mol, en función del ángulo interanular.....	76
XIV.	Ordenes parciales de algunos enlaces de 2-fenilnaftaleno con 40 y 50° de ángulo interanular en los estados electrónicos basal y primeros cuatro singuletes excitados, calculados por el método P.P.P.....	79
XV.	Parámetros de las dos bandas ajustadas a la primera banda observada en el espectro de absorción de bifenilo en fase vapor.....	95
XVI.	Tiempos de vida intrínsecos experimental, y calculado por el método de Forster y el de Strickler y Berg para la primera banda ajustada de bifenilo en ciclohexano.....	104
XVII.	Longitudes y números de onda de los espectros electrónicos de absorción de fluoreno en 2,2-dimetilbutano y n-pentano a 298 y 77°K, y diferencias entre bandas vibrónicas sucesivas (espectro a 77°K).....	107
XVIII.	Longitudes y números de onda de los espectros electrónicos de absorción de 9,10-dihidrofenantreno en 2,2-dimetilbutano y n-pentano a 298 y 77°K, y diferencias entre bandas vibrónicas sucesivas (espectro a 77°K).....	111

- XIX. Longitudes y números de onda de los espectros electrónicos de absorción de 2-fenilnaftaleno en 2,2-dimetilbutano y n-pentano a 298 y 77°K, y diferencias entre bandas vibrónicas sucesivas (espectro a 77°K).....114
- XX. Longitudes y números de onda de los espectros electrónicos de absorción de 1,2-benzofluoreno en 2,2-dimetilbutano y n-pentano a 298 y 77°K, y diferencias entre bandas vibrónicas sucesivas (espectro a 77°K).....121
- XXI Longitudes y número de onda de los espectros electrónicos de absorción de 5,6-dihidrocriseno en 2,2-dimetilbutano y n-pentano a 298 y 77°K, y diferencias entre bandas vibrónicas sucesivas (espectro a 77°K).....125

LISTA DE FIGURAS

1-1	Fórmula de las moléculas estudiadas y la numeración empleada en el cálculo teórico.....8	8
2-1	Potenciales de interacción H-H de Muller, Bartell, Kitaygorodski y Zuccarello, Buemi y Favini.....15	15
3-1	Energía estérica total, E_S , y sus contribuciones parciales, empleando los potenciales de Bartell V_1 , V_2 y V_347	47
3-2	Energía potencial torsional de bifenilo en los estados electrónicos basal y primer y tercer singuletes excitados.....72	72
3-3	Energía potencial torsional de 2-fenilnaftaleno en los estados electrónicos basal y primeros cuatro singuletes excitados.....77	77
4-1	Espectros de absorción de bifenilo vapor a 349°K y en ciclohexano a temperatura ambiente.....89	89
4-2	Espectros de absorción de bifenilo a 298 y 77°K en 2,2-dimetilbutano y n-pentano (8:3).....90	90
4-3	Espectro de absorción de bifenilo vapor a 349°K y bandas ajustadas.....96	96
4-4	Extremo de menor energía de la banda de absorción observada de bifenilo vapor a 349°K y banda ajustada I.....97	97
4-5	Espectro de fluorescencia y banda de absorción ajustada I, de bifenilo, en ciclohexano.....102	102
4-6	Espectros de absorción de fluoreno a 298 y 77°K en 2,2-dimetilbutano y n-pentano (8:3).....105	105
4-7	Espectros de absorción de 9,10-dihidrofenantreno a 298 y 77°K en 2,2-dimetilbutano y n-pentano (8:3)..109	109

4-8	Espectros de absorción de 2-fenilnaftaleno a 298 y 77°K en 2,2-dimetilbutano y n-pentano (8:3).....	113
4-9	Espectro de absorción de 2-fenilnaftaleno vapor a 403°K.....	116
4-10	Espectros de absorción de 2-fenilnaftaleno en 2-me tilbutano a 155, 223 y 299°K.....	117
4-11	Espectros de absorción de 1,2-benzofluoreno a 298 y 77°K en 2,2-dimetilbutano y n-pentano (8:3).....	120
4-12	Espectros de absorción de 5,6-dihidrocriseno a 298 y 77°K en 2,2-dimetilbutano y n-pentano (8:3).....	124
5-1	Distribución de conformeros rotacionales de 2-fenil naftaleno en el estado electrónico basal a 77 y 363°K.....	129
5-2	Banda correspondiente a la transición ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$ de 2-fenilnaftaleno en solución y banda simulada correspondiente, a 77 y 363°K.....	135

RESUMEN

Se calculan las energías de transición de bifenilo y 2-fenilnaftaleno en función del ángulo interanular mediante el método P.I.P. y se comparan con las obtenidas a partir de los espectros electrónicos de absorción en fase vapor y en solución. De esta comparación se estiman ángulos más probables, entre los anillos, para bifenilo y 2-fenilnaftaleno, de 40 y 50° en fase vapor, y de 20 y 30° en solución respectivamente.

Las curvas de energía potencial torsional de bifenilo y 2-fenilnaftaleno se calculan sumando las contribuciones de la energía estérica en función del ángulo interanular, debida a la interacción entre átomos no enlazados y a la deformación de la molécula, con la energía del sistema de electrones pi correspondiente a la deslocalización electrónica a través del enlace interanular, expresada también en función del ángulo entre los anillos. Mediante este método se obtienen curvas de energía potencial correspondientes a los estados basal y primeros singuletes excitados de las dos moléculas antes mencionadas.

Se registran experimentalmente los espectros electrónicos de absorción de bifenilo, fluoreno, 9,10-dihidrofenantreno, 2-fenilnaftaleno, 1,2-benzofluoreno y 5,6-dihidrocriseno a temperatura ambiente y a 77° K, en una mezcla de 2,2-dimetilbutano y n-pentano.

Para bifenilo y 2-fenilnaftaleno se obtienen los espectros electrónicos de absorción en vapor. Para éste último se presentan los espectros de absorción en solución a varias temperaturas entre 363 y 77° K.

Se entregan nuevas evidencias tanto teóricas como experimentales que permiten considerar la banda de absorción observada en el espectro electrónico de bifenilo como correspondiente al menos a dos transiciones electrónicas. Esto se ha logrado mediante un cálculo de orbitales moleculares con el método P.P.P., que predice la existencia de al menos dos estados electrónicos singuletes excitados con energías de transición en el rango medido experimentalmente. Además, la banda observada en el espectro de absorción en fase vapor, se ha descompuesto en dos, mediante un ajuste computacional de gaussianas. En solución, empleando la banda ajustada de menor intensidad, se calcula su coeficiente de extinción máximo y el tiempo de vida intrínseco de fluorescencia, obteniéndose una buena concordancia con los datos experimentales.

Para comprobar la calidad de las curvas de energía potencial torsional calculadas, se propone un método semiempírico de simulación espectral. La fidelidad de la simulación a la forma de la banda electrónica de absorción correspondiente, a distintas temperaturas, se emplea como indicador de la bondad de las curvas de energía potencial torsional calculadas para el estado electrónico basal de bifenilo y de 2-fenilnaftaleno.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

Las moléculas compuestas por dos o más sistemas conjugados (eventualmente aromáticos) unidos por enlaces esencialmente simples, tales como bifenilo, estilbena, fenilnaftaleno, etc., han sido objeto de constante estudio en los últimos veinte años. Se ha buscado determinar la geometría torsional de estas moléculas en solución o en fase vapor, sea a través de trabajos experimentales o esencialmente teóricos, aunque en última instancia casi todos ellos, en alguna u otra medida, han debido estar basados en datos de espectroscopía electrónica. Sólo para moléculas mucho más pequeñas, tales como butadieno, la espectroscopía vibracional ha podido ser determinante en este tipo de estudios conformacionales.

La espectroscopía electrónica da información sobre las energías de las transiciones electrónicas. Al producirse una deformación torsional entre dos cromóforos conjugados, entre sí, inicialmente coplanares, se afecta fundamentalmente la energía de los electrones π y por lo tanto varían las energías de transiciones electrónicas que involucran cambios en dichos electrones.

En primera aproximación, por lo tanto, se podrían considerar sólo los electrones π del sistema para una interpretación de los cambios

espectrales producidos por cambios torsionales. Sobre este criterio se basa el enfoque de Suzuki,¹ uno de los autores más prolíficos en este campo. Su método consiste en comparar la variación de las energías de transición, considerando sólo los electrones pi a través de cálculos semiempíricos (Huckel y Pariser-Parr-Pople), con los corrimientos espectrales y los cambios de intensidad de las bandas. Este método tiene la limitación de considerar las moléculas con un ángulo torsional más probable común, en lugar de distribuciones de conformeros torsionales en torno a un ángulo de equilibrio.

Un enfoque más completo sería tener presente que, aunque se siga trabajando con la aproximación de calcular las transiciones electrónicas sólo tomando en cuenta los electrones pi, hay un cambio en la energía total del sistema al deformarse torsionalmente, producto del aumento de la interacción entre átomos no enlazados vecinos, es decir, de una variación en interacciones sigma-sigma. Con esto se tiene la ventaja, si se pueden estimar estas energías, de poder calcular la energía potencial torsional del sistema, como una suma de la energía de deslocalización de los electrones pi y de la energía de interacción entre átomos no enlazados, ambas funciones del ángulo interanular. Sobre este

1 Suzuki, H., Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Academic Press, New York: 1967

enfoque se basan los trabajos de Fischer-Hjalmar, ² Simonetta y col., ³ Inamura y Hoffmann, ⁴ Nauman y col. ⁵ etc. que se describen con más detalle en la sección 2.1. Algunos de estos trabajos no consideran rígida a la molécula durante la torsión, sino que toman en cuenta la deformación dependiente del ángulo torsional, que experimentan sus enlaces y ángulos como consecuencia de la intensidad de las interacciones entre los átomos no enlazados. La estimación de esta deformación la efectúan mediante el método de Westheimer ⁶ descrito en la sección 2.1.1.

Un tercer enfoque, aun más completo, sería considerar los electrones de valencia del sistema en el cálculo de orbitales moleculares y no sólo los electrones pi, con lo cual no sería necesario trabajar con funciones empíricas para estimar la interacción sigma-sigma. Un cálculo de este tipo se puede hacer mediante el método CNDO, pero las referencias de literatura (ver sección 2.1.2) indican la imposibilidad de obtener mínimos para las curvas de energía potencial torsional de bifenilo, aun con la parametrización CNDO/S desarrollada para fines

2 Fischer-Hjalmar, I., Tetrahedron, 19, 1085 (1963)

3 Casalone, C.; Mariani, C.; Mugnoli, A., y Simonetta, M., Mol. Phys., 15, 339 (1968)

4 Inamura, A. y Hofmann, R., J. Amer. Chem. Soc., 90, 5379 (1968)

5 Holloway, H.; Nauman, R. y Wharton, J., J. Phys. Chem., 72, 4474

6 Westheimer, F.H., Steric Effects in Organic Chemistry, M.S. Newman (editor), Wiley and Sons, New York: 1965

espectroscópicos, empleando la geometría determinada experimentalmente mediante difracción electrónica.

En los trabajos realizados hasta ahora, en los sistemas torsionales de interés en esta tesis, basados todos ellos en alguno de los enfoques anteriores, han quedado algunos aspectos sin resolver o incompletamente resueltos.

En el caso del cálculo de la energía estérica mediante el método de Westheimer, es conveniente realizar un estudio crítico de las diferentes funciones de potencial para las interacciones entre átomos no enlazados, descritos en la literatura (ver sección 2.1.1). Este estudio debe consistir en comparar la estructura de bifenilo plano obtenida empleando la función de potencial cuya calidad se desea medir, con la estructura determinada experimentalmente mediante difracción de rayos X.

Para cuantificar la deformación de la molécula, en el método de Westheimer, se hace necesario emplear constantes fuerzas para los desplazamientos de las coordenadas internas. Hasta ahora, para bifenilo, se han empleado constantes de fuerza obtenidas, ya sea suponiendo una relación lineal entre éstas y los órdenes de enlace (calculados por algún método semiempírico), o por similitud con otros sistemas.⁷ Para

⁷ Holloway, H.; Nauman, R. y Wharton, J., op. cit., pag. 4476

mejorar la calidad de los cálculos es conveniente emplear las constantes de fuerza obtenidas directamente para bifenilo mediante la espectroscopía vibracional.

No se ha estimado el ángulo torsional de equilibrio para 2-fenilnaftaleno en vapor, por lo tanto esta es una de las metas propuestas. Para este efecto es necesario obtener el espectro electrónico de absorción en fase vapor, el que tampoco ha sido publicado, y compararlo con los cálculos semiempíricos.

Los autores que han empleado el método de Westheimer para obtener la energía estérica, han calculado la energía de deslocalización por medio de métodos semiempíricos sin considerar la deformación de la molécula. En rigor dicha deformación debe ser tomada en consideración para cálculos de este tipo. De esta manera la geometría utilizada para el cálculo de la energía de resonancia no es independiente del ángulo de torsión.

Dos de los efectos más interesantes observados por el Prof. Nauman y col. en los sistemas moleculares estudiados en esta tesis, han sido el de la fotoselección de conformeros⁸ y el efecto de la temperatura en los espectros de absorción.⁹

8 Hughes, E.; Wharton, J. y Nauman, R., J. Phys. Chem., 75, 3097 (1971)

9 Holloway, H.; Nauman, R. y Wharton, J., J. Phys. Chem., 72, 4468 (1968)

La fotoselección de conformeros (descrita en la sección 2.2) es un efecto observado mediante técnicas complejas que requieren equipos de emisión con una alta resolución y una gran sensibilidad. Actualmente no es posible llevar a cabo en este laboratorio este tipo de experimentos, debido a que aún falta completar el equipo necesario.

El efecto de la temperatura fue observado, en el laboratorio de ese profesor, en los espectros de absorción de sistemas de 2-fenilnaftaleno, a las temperaturas extremas de 77°K y 298°K. Este consiste en una estructuración y afinamiento de las bandas de absorción, siendo mayor en algunas bandas de absorción y en algunos derivados de 2-fenilnaftaleno. Una de las moléculas con la que se ha observado un gran efecto, ha sido el 2'-metil-2-fenilnaftaleno. Nauman ha buscado una interpretación a este efecto, en base a la curva de energía potencial del 2-fenilnaftaleno, suponiendo a los conformeros torsionales distribuidos en torno a un ángulo de equilibrio.

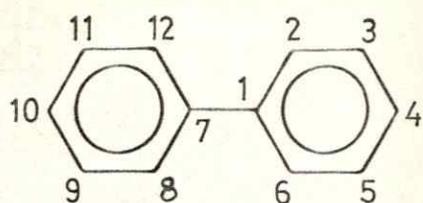
Resulta interesante, llevar a cabo un estudio más detallado y preciso que los realizados hasta ahora sobre el efecto de la temperatura en los conformeros rotacionales. La primera parte de este estudio debe consistir en obtener las energías potenciales torsionales mediante alguno de los métodos descritos anteriormente.

En seguida, se hace necesario obtener los espectros electrónicos de absorción de 2-fenilnaftaleno a varias temperaturas controladas, desarrollando la técnica pertinente, para observar gradualmente el efecto estudiado. Por comparación con los espectros de moléculas similares

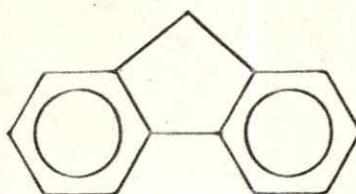
al 2-fenilnaftaleno, pero con su rotación impedida, como 1,2-benzofluoreno y 5,6-dihidrocriseno (figura 1-1) y mediante la forma de las curvas de energía potencial torsional, se puede intentar una explicación que de cuenta de este efecto.

Este estudio es posible realizarlo en las moléculas de bifenilo y 2-fenilnaftaleno, para lo cual es necesario efectuar una correcta asignación de bandas, especialmente para bifenilo en donde hay discrepancias al respecto (ver sección 2.2). En el caso de esta última molécula, los conformeros rígidos a emplear, son: fluoreno y 9,10-dihidrofenantreno (figura 1-1).

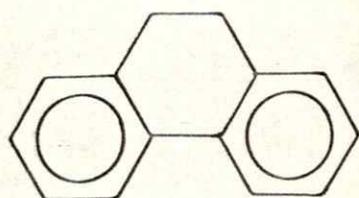
El método propuesto anteriormente debe servir para interpretar el efecto de la temperatura en los espectros de absorción, siendo además un método único hasta el momento para medir la calidad de las curvas de energía potencial torsional calculadas en forma semiempírica.



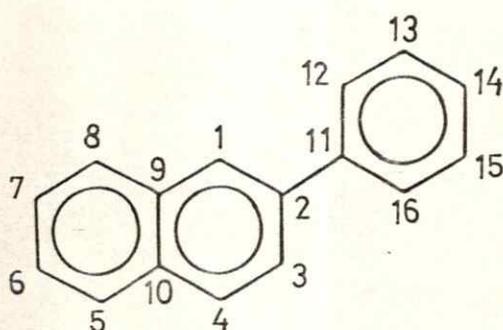
Bifenilo



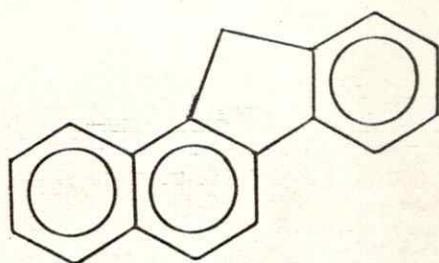
Fluoreno



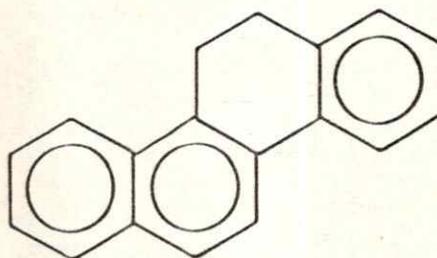
9,10-Dihidrofenantreno



2-Fenilnaftaleno



1,2-Benzofluoreno



5,6-Dihidrocriseno

FIGURA 1-1 Fórmula de las moléculas estudiadas y la numeración empleada en el cálculo teórico.

CAPITULO 2
REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 ANTECEDENTES TEORICOS

Para alcanzar los principales objetivos de esta tesis, es necesario el cálculo de las curvas de energía potencial de bifenilo y 2-fenilnaftaleno en función del ángulo entre los anillos.

Las curvas de energía potencial dan cuenta de las variaciones de todas las interacciones electrónicas dentro de la molécula al variar la conformación.

Una completa revisión bibliográfica de los diferentes métodos empleados en el análisis conformacional teórico de moléculas ha sido publicado por Golebiewski y Parczewski.¹

Como en esta tesis se aplica el enfoque mencionado en la introducción considerando la energía potencial como resultante de dos contribuciones obtenidas por métodos enteramente diferentes, esta sección de antecedentes teóricos se divide en dos partes: una que revisa los métodos que han aparecido en la literatura para el cálculo de la energía estérica, y otro que estudia las principales referencias sobre la aplicación de los métodos de cálculo de orbitales moleculares a las moléculas que son objeto de este estudio.

¹ Golebiewski, A. y Parczewski, A., Chem. Rev., 74, 519 (1974)

2.1.1. Energía Estérica

Uno de los métodos para el cálculo de la energía estérica lo desarrolló Adrian, ² haciendo una aplicación de la aproximación del "apareamiento perfecto", propuesto por Eyring ³ en la teoría de enlace de valencia. Con esto obtuvo curvas de energía estérica en función de la distancia para las interacciones H-H y C-H. La curva correspondiente a la interacción C-H, la obtuvo suponiendo la existencia de una proporcionalidad simple entre ésta y la de la interacción H-H. La constante de proporcionalidad la calculó empíricamente.

Coulson y Senent ⁴ emplearon una aproximación de esfera dura, es decir, empleando una distancia fija entre átomos no enlazados, y una función de interacción repulsiva, que no es del tipo de van der Waals, usando además un modelo molecular rígido que no permitía distorsiones en el plano, sino solamente fuera de él. Con esto obtuvieron una función de potencial aproximada. Esta función la probaron obteniendo las vibraciones fuera del plano para etileno, benceno y naftaleno. Mediante esta función es posible calcular la energía estérica suponiendo que ésta es debida solamente a las deformaciones fuera del plano.

² Adrian, F.J., J. Chem. Phys., 28, 608 (1958)

³ Eyring, H., ibid., 18, 130 (1950)

⁴ Coulson, C.A. y Senent, S., J. Chem. Soc., 1813 (1955)

Más tarde Coulson y Haigh,⁵ empleando un modelo que permitía distorsiones en el plano y utilizando una función de tipo van der Waals, calcularon la energía estérica de fenantreno, trifenileno y criseno, logrando un acuerdo moderado al comparar los resultados de la geometría calculada para este último con datos experimentales obtenidos de difracción de rayos X. Estos mismos autores hicieron una extensa revisión de las distintas funciones de potencial de tipo van der Waals publicadas en la literatura para la interacción H-H llegando a la conclusión de que las que más se ajustan a la realidad experimental en las moléculas estudiadas son las de Muller⁶, Bartell⁷ y una propuesta por los mismos autores.

Golebiewski y Parzewski,⁸ empleando el método de Coulson y Senent, calcularon la energía estérica de bifenilo, suponiendo a ésta como formada por la energía de interacción de tipo van der Waals entre átomos no enlazados y la energía debida a la deformación de la molécula. Sin embargo, estos autores no desarrollaron una función de potencial de la energía estérica en función de la conformación molecular.

5 Coulson, A.A. y Haigh, C.W., Tetrahedron, 19, 527 (1963)

6 Muller, A., Proc. Roy. Soc., A 154, 624 (1936)

7 Bartell, L.S., J. Chem. Phys., 32, 827 (1960)

8 Golebiewski, A., y Parzewski, A., Theor. Chem. Acta, 7, 171 (1967)

El método más empleado para el cálculo de la energía estérica, en moléculas aromáticas capaces de rotar en torno a un enlace esencialmente simple, es el de Westheimer.⁹ Este método fue desarrollado simultáneamente por Hill¹⁰ y considera a la energía estérica como debida a la deformación de la molécula y a las interacciones de tipo van der Waals entre átomos no enlazados.

Según Westheimer la energía estérica, E_S , está dada por

$$E_S = 1/2 \sum_j k_j q_j^2 + \sum_i V_i(d_i) \quad (2-1)$$

El primer término de la ecuación 2-1 da cuenta de la energía de deformación de la molécula, donde q_j es el desplazamiento de la coordenada interna j desde la geometría no deformada a la deformada y k_j es la constante de fuerza correspondiente.

9 a) Westheimer, F.H. y Mayer, J.E., J. Chem. Phys., 14, 733 (1946)

b) Westheimer, F.H., ibid., 15, 252 (1947)

c) Westheimer, F.H., Steric Effects in Organic Chemistry, cap. 12, Newman (editor), Wiley and Sons, New York: 1956

10 a) Hill, T., J. Chem. Phys., 14, 465 (1946)

b) Hill, T., ibid., 15, 252 (1947)

El segundo término de la ecuación 2-1 da cuenta de la energía de interacción entre los átomos no enlazados de la molécula. Los potenciales que corresponden a la interacción entre cada par de átomos no enlazados, simbolizados por el subíndice "i", V_i , están en función de d_i' , que es la distancia entre el par de átomos i correspondientes. Estas distancias están definidas por las relaciones:

$$d_i' = d_i^0 + \sum_j b_{ij} q_j \quad (2-2)$$

donde d_i^0 es la distancia de equilibrio para la molécula no deformada y los b_{ij} son los factores geométricos, calculables a partir de la geometría y simetría de la molécula.

Para obtener la geometría de la molécula deformada, es necesario minimizar la energía E_S para cada desplazamiento q_j y resolver las ecuaciones resultantes. Con la geometría obtenida, se puede calcular la energía estérica total mediante la ecuación 2-1.

Los potenciales de interacción, necesarios en el método de Westheimer, que han aparecido en la literatura hasta el momento, se componen de dos partes: una, con signo positivo, que representa la parte repulsiva entre los átomos no enlazados, y la otra, con signo negativo, que representa la parte atractiva de la interacción. Las formas más comunes para estos tipos de potenciales son:

$$\text{"6 - exp"} : V_i = A \exp(-ad_i) - B d_i^{-6} \quad (2-3)$$

$$y \quad "6 - 12" : V_i = C d_i^{-12} - D d_i^{-6} \quad (2-4)$$

En esta tesis se consideran los potenciales de Muller,¹¹ Bartell,¹² Kitaygorodsky¹³ y los de Zuccarello, Buemi y Favini (Z.B.F.),¹⁴ los que de acuerdo a los antecedentes bibliográficos, son los que mejor se adaptan al sistema en estudio.

Potencial de Muller:

$$V_1 (d_1) = 6,334 \times 10^4 \exp (-5,0 d_1) - 62,0 d_1^{-6} \quad (2-5)$$

Potenciales de Bartell:

$$V_1 (d_1) = 0,659 \times 10^4 \exp (-4,1 d_1) - 49,2 d_1^{-6} \quad (2-6)$$

$$V_2 (d_2) = 2,994 \times 10^5 d_2^{-12} - 3,253 \times 10^2 d_2^{-6} \quad (2-7)$$

$$V_3 (d_3) = 4,475 \times 10^4 d_3^{-6} \exp (-2,0 d_3) - 1,250 \times 10^2 d_3^{-6} \quad (2-8)$$

Potenciales de Kitaygorodsky:

$$V_1 (d_1) = 3,000 \times 10^4 \exp (-5,0 d_1) - 43,0 d_1^{-6} \quad (2-9)$$

$$V_2 (d_2) = 3,000 \times 10^4 \exp (-3,5 d_2) - 4,2 \times 10^2 d_2^{-6} \quad (2-10)$$

$$V_3 (d_3) = 3,000 \times 10^4 \exp (-4,2 d_3) - 1,40 \times 10^2 d_3^{-6} \quad (2-11)$$

11 Muller, A., op. cit.

12 Bartell, L.S., op. cit.

13 Kitaygorodsky, A.I., Tetrahedron, 14, 230 (1961)

14 Zuccarello, F., Buemi, G. y Favini, G., J. Molec. Struc., 18, 285 (1973)

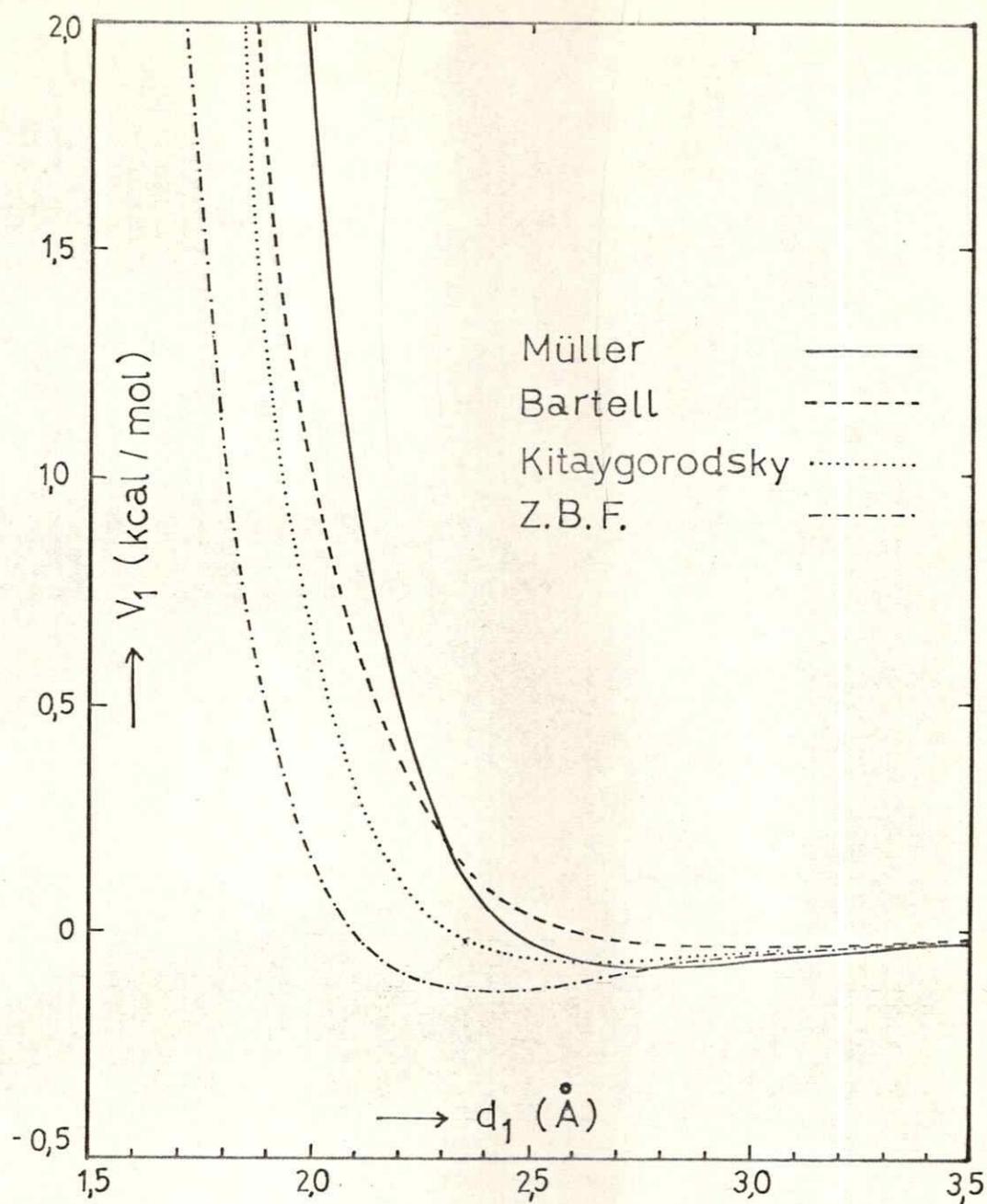


FIGURA 2-1 Potenciales de interacción H-H de Muller, Bartell, Kitaygorodsky y Zuccarello, Buemi y Favini.

Potenciales de Zuccarello, Buemi y Favini (Z.B.F.):

$$V_1 (d_1) = 2,000 \times 10^4 \exp (-5,0 d_1) - 47,8 d_1^{-6} \quad (2-12)$$

$$V_2 (d_2) = 2,000 \times 10^4 \exp (-3,6 d_2) - 3,23 \times 10^2 d_2^{-6} \quad (2-13)$$

$$V_3 (d_3) = 2,000 \times 10^4 \exp (-4,2 d_3) - 1,34 \times 10^2 d_3^{-6} \quad (2-14)$$

Todas estas expresiones se refieren a interacciones (en kcal/mol) entre los pares de átomos no enlazados H,H (indicado por el subíndice 1), C,C (subíndice 2) y C,H (subíndice 3), separados a la distancia d_i (en Å), siendo $i = 1, 2$ y 3 .

En la figura 2-1 se comparan los potenciales $V_1(d_1)$ correspondientes a las expresiones 2-5, 2-6, 2-9 y 2-12.

2.1.2 Cálculo de Orbitales Moleculares

i) Bifenilo

El estudio teórico de la estructura electrónica de bifenilo ha sido objeto de numerosas publicaciones, la primera de las cuales apareció en 1945.¹⁵

Sin duda los trabajos más importantes publicados en este tema y los que más han contribuido a esclarecer la estructura electrónica de bifenilo, se han publicado después de 1960. Es por eso que la presente revisión se limitará a los trabajos publicados con posteridad a esa fecha, remitiéndose a la extensa revisión bibliográfica de King¹⁶ para publicaciones anteriores.

15 London, A., J. Chem. Phys., 13, 396 (1945)

16 King, J.R., Ph. D. Dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana: 1969

Goodwin y Morton-Blake¹⁷ han calculado la energía potencial para el estado electrónico basal de bifenilo en función del ángulo interanular, mediante un método de Huckel simple para la energía de deslocalización y una función original de tipo Buckingham¹⁸ para la energía estérica considerando solamente la interacción entre los hidrógenos en posiciones orto. Esta expresión la minimizaron con la condición de que se obtenga un mínimo a 42° de ángulo entre los anillos. Con esto obtuvieron una expresión para la función de la energía electrónica basal de bifenilo.

Fischer-Hjalmar¹⁹ obtuvo curvas de energía potencial en función del ángulo interanular para el estado electrónico basal de bifenilo. Para esto empleó el método Pariser Parr Pople²⁰ (P.P.P.), que sólo considera los electrones pi para el cálculo de la energía de deslocalización, y empleó las funciones de Bartell²¹ y Haigh²² para el cálculo de la energía estérica. Esta última la consideró como debida a las interacciones entre los hidrógenos y los carbonos en posición orto, y las interacciones

17 Goodwin, T.H. y Morton-Blake, D.A., Theor. Chim. Acta, 1, 458 (1963)

18 Buckingham, R.A., Trans. Far. Soc., 54, 453 (1958)

19 Fischer-Hjalmar, I., Tetrahedron, 19, 1805 (1963)

20 Parr, R.G., Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W.A Benjamin, Reading: 1963

21 Bartell, L.S., op. cit.

22 Coulson, C.A. y Haigh, C.W., op. cit.

entre ambos. Con esto obtuvo dos curvas, recomendando la obtenida empleando las funciones de Bartell, con un mínimo a 40° de ángulo interanular, y una barrera de torsión de aproximadamente 3 kcal/mol.

Suzuki²³ empleó el método P.P.P. calculando las energías de transición de bifenilo con distintos ángulos entre los anillos. Empleando la ubicación de la banda de conjugación del espectro de absorción en cristal, solución y vapor, obtuvo la conformación más probable con un mínimo entre 40 y 43° de ángulo interanular en el caso de bifenilo gaseoso y de 20° en solución. Para la transición electrónica correspondiente a la banda de conjugación de bifenilo plano, obtuvo un valor de 4,71 ev (37.989 cm^{-1}).

También Suzuki corrigió el valor para la banda de conjugación de bifenilo en cristal obtenida por Dale²⁴, tomando en cuenta la interacción del campo cristalino, siendo ésta finalmente 4,96 ev (40.000 cm^{-1}). La misma banda en solución de ciclohexano aparece a 5,01 ev (40.000 cm^{-1}) y a 5,23 ev (42.179 cm^{-1}) en fase vapor.

Golebiewski y Parczewski²⁵ calcularon la conformación más probable de bifenilo empleando una combinación del método de Coulson y Senent²⁶, que utiliza coordenadas fuera del plano de la molécula, y un método de tipo P.P.P.

23 Suzuki, H., Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules., Academic Press, New York: 1967

24 Dale, J., Acta. Chem. Scand., 11, 640 (1957)

25 Golebiewski, A. y Parczewski, A., Theor. Chim. Acta, 7, 171 (1967)

26 Coulson, C.A. y Senent, S., op. cit.

Mediante ésto obtuvieron un valor de $41^{\circ}50'$ para el ángulo entre los anillos en la molécula aislada y en equilibrio. Las energías de transición calculadas para la banda de conjugación fueron de 5,11 ev ($41,215 \text{ cm}^{-1}$) y 5,21 ev ($42,021 \text{ cm}^{-1}$) en la molécula plana y en el ángulo de equilibrio respectivamente.

Inamura y Hoffmann²⁷, estudiaron la estructura electrónica de bifenilo mediante dos métodos. Uno de ellos, fue el método llamado "Huckel Extendido"²⁸, el cual considera los electrones de valencia. Mediante este método obtuvieron, para el estado basal electrónico de bifenilo, una curva de energía potencial en función del ángulo interanular con un mínimo de alrededor de 50° . El otro método empleado fue uno de tipo P.P.P., con el cual obtuvieron la energía de deslocalización, la que sumada a la energía estérica calculada considerando solamente las interacciones H-H de las posiciones orto mediante el potencial de Bartell, les permitió calcular la energía potencial en función del ángulo interanular de los estados electrónicos basal y los primeros excitados. La curva para el estado basal la obtuvieron con un mínimo a 30° , y para el primer singulete excitado, a 0° del ángulo interanular.

27 Inamura, A. y Hoffmann, R., J. Amer. Chem. Soc., 90, 5379 (1968)

28 Hoffmann, R., J. Chem. Phys., 39, 1937 (1963)

También calcularon las energías de transición mediante el método P.P.P. a 0; 45; y 90° de ángulo interanular, obteniendo 5,00 ev (40.328 cm^{-1}) y 5,22 ev (42.102 cm^{-1}) para la energía de transición correspondiente a la banda de conjugación a 0 y 45°, respectivamente.

Simonetta y colaboradores,²⁹ han determinado para el estado electrónico basal de bifenilo, una curva de energía potencial en función del ángulo interanular. La energía estérica la han calculado suponiendo una contribución de la energía de deformación de la molécula, del estiramiento del enlace interanular y de la flexión del ángulo formado por los hidrógenos en posición orto. También han considerado la contribución electrónica empleando un método Huckel simple con un valor de -30 kcal/mol para la integral de resonancia. Para calcular la integral de resonancia entre el enlace interanular han supuesto una proporcionalidad simple entre las integrales de recubrimiento y el coseno del ángulo entre los anillos. Con esta parametrización han obtenido una curva con un mínimo entre 39° y 40° y con una barrera de torsión de 3,5 kcal/mol.

Más tarde, también Simonetta y colaboradores,³⁰ calcularon energías de transición y conformacionales para bifenilo mediante el método de "moléculas en moléculas" (M.E.M.)³¹ con interacción de configuraciones,

29 Casalone, C.; Mariani, C; Mugnoli, A. y Simonetta, M., Molec. Phys., 15, 339 (1968)

30 Gamba, A; Tantardini, G. y Simonetta, M., Spectro. Chim. Acta, 28A, 1877 (1972)

31 Longuet-Higgins, H.C. y Murrel, J.M., Proc. Phys. Soc. 68A, 601 (1955)

haciendo un estudio para comprobar si era necesario considerar además de los estados electrónicos monoexcitados, los biexcitados. Llegaron a la conclusión de que el esfuerzo computacional no justifica la inclusión de éstos últimos, por cuanto los resultados obtenidos no difieren mayormente entre sí. Para la integral de resonancia correspondiente al enlace interanular, emplearon la dependencia con las integrales de recubrimiento propuesta por Mulliken.³²

Las curvas de energía potencial para los distintos estados electrónicos las obtuvieron sumando la energía estérica calculada de las interacciones entre átomos no enlazados y el estiramiento del enlace interanular, a la energía de deslocalización calculada por el M.E.M. Con esto lograron una curva de energía potencial en función del ángulo interanular para el estado electrónico basal de bifenilo, con un mínimo de alrededor de 40° para el ángulo interanular y con una barrera de torsión de aproximadamente 1 kcal/mol.

Las energías de transición calculadas para bifenilo con 40° de ángulo entre los anillos, fueron de 4,39 ev (35.327 cm^{-1}) y 4,40 ev (35.488 cm^{-1}) para las dos primeras bandas prohibidas y 4,74 ev (38.230 cm^{-1}) para la banda de conjugación.

32 Streitwieser, A.S., Molecular Orbital Theory for Organic Chemist, Mc Graw-Hill Book Co., New York: 1961

Tinland³³ en 1968 empleó un método CNDO/2,⁽³⁴⁾ que tiene la ventaja de considerar a todos los electrones de valencia de la molécula. Empleando un valor de 1,50 Å para el enlace interanular, obtuvo una curva de energía potencial en función del ángulo entre los anillos con un mínimo a 90°. Esta falla la atribuyó al valor considerado para el enlace interanular.

Más tarde, Gropen y Seip,³⁵ también con un método CNDO/2, repitieron los cálculos de Tinland con un valor de 1,49 Å para el enlace interanular, obteniendo resultados similares.

Tajiri, Takagi y Hatano³⁶ emplearon un método CNDO/S, es decir, un método CNDO parametrizado para cálculos de tipo espectroscópicos.³⁷ Con un valor de 1,54 Å para el enlace interanular, obtuvieron una curva de energía potencial para el estado basal con un mínimo cerca de 42°.

33 Tinland, B., Theor. Chim. Acta, 11, 452 (1968)

34 Pople, J.A. y Beveridge, D.L., Approximate Molecular Orbital Theory, Mc Graw-Hill, New York: 1970

35 Gropen, O. y Seip, M.M., Chem. Phys. Letters, 11, 445 (1971)

36 Tajiri, A.; Takagi, S. y Hatano, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1067 (1973)

37 a) Del Bene, J. y Jaffé, H.H., J. Chem. Phys., 48, 1807 (1968)

b) Del Bene, J. y Jaffé, H.H., ibid, 48, 4050 (1968)

Esto coincide con el valor del ángulo de equilibrio entre los anillos de bifenilo determinado mediante difracción electrónica.³⁸ Cabe señalar, sin embargo, que el largo del enlace interanular empleado es demasiado grande, ya que la distancia de 1,54 Å corresponde al largo del enlace C-C en el etano.³⁹

También empleando el método CNDO/S, Tajiri, Takagi y Hatano, calcularon las energías de transición de la molécula de bifenilo con ángulos entre los anillos de 0; 42 y 90°. Obtuvieron 3 transiciones bajo 6.20 ev (50.000 cm⁻¹), siendo las dos primeras de menor energía prohibidas y la tercera correspondiente a la banda de conjugación. El valor calculado para ésta es de 5,04 ev (40.650 cm⁻¹) para la conformación plana y 5,29 (42.666 cm⁻¹) para 42°.

Gondo⁴⁰ calculó las energías de transición para bifenilo a 0; 45 y 90° de ángulo entre los anillos. Empleó el método Pariser Parr⁴¹ con una interacción de 16 configuraciones. Obtuvo un valor de 4,62 ev (37.263 cm⁻¹) y 5,03 ev (40.569 cm⁻¹) para la banda de conjugación a 0°, y 45° de ángulo interanular, respectivamente.

38 Almendinger, A. y Bastiansen, O., Det Kgl Norske Videnskabers Selskabs Skrifter, 4, (1958)

39 Suzuki, H., op. cit., pag 179

40 Gondo, Y., J. Chem. Phys. 41, 3928 (1964)

41 Pariser, R. y Parr, R.G. J. Chem. Phys., 21, 466 (1953)

Grinter⁴² en 1966 empleando el método P.P.P., calculó las energías de transición de bifenilo a 0; 45 y 90° de ángulo entre los anillos. Empleó la aproximación de las esferas cargadas de Parr⁴³ para el cálculo de las integrales de repulsión y supuso una proporcionalidad simple entre las integrales de recubrimiento para la determinación de la integral de resonancia a través del enlace interanular. Sus resultados predicen 3 transiciones electrónicas sobre 200 nm (50.000 cm^{-1}), siendo las dos primeras de menor energía prohibida y la tercera correspondiente a la banda de conjugación, que en el modelo plano es de 5,01 ev (40.000 cm^{-1}). En el modelo a 45° calculó para la banda de conjugación una energía de transición de 5,37 ev (43.312 cm^{-1})

Tanizaki y colaboradores,⁴⁴ calcularon las energías de transición para fluoreno y bifenilo plano mediante el método P.P.P., incluyendo el método de Forster⁴⁵ para la parametrización de las integrales de resonancia. Este método, después de cada iteración en el método autoconsistente, ajusta los valores de las integrales de resonancia de acuerdo a una relación lineal con el orden del enlace correspondiente. Emplearon la aproximación de Mataga⁴⁶ para el cálculo de las integrales de repulsión y un valor de 11,42 ev para el potencial de ionización en los átomos de

42 Grinter, R., Molec. Phys., 11, 7 (1966)

43 Parr, R.G., J. Chem. Phys., 20, 1499 (1952)

44 Hoshi, T; Inou, H; Shirashi, J. y Tanizaki, Y., Bull. Chem. Soc. Japan., 44, 1743 (1971)

45 Nishimoto, K. y Forster, L.A., Theor. Chim. Acta., 3, 407 (1965)

46 Mataga, N y Nishimoto, K., Z. Phys. Chem., 13, 140 (1957)

carbono. Con esta parametrización, calcularon 6 transiciones electrónicas para bifenilo plano sobre 200 nm (50.000 cm^{-1}), siendo cuatro de ellas prohibidas, obteniendo un valor de aproximadamente 4,59 eV (37.020 cm^{-1}) para la energía de transición correspondiente a la banda de conjugación.

Largo-Cabrerizo y Pérez-Romero,⁴⁷ obtuvieron mediante una leve modificación del método P.P.P. las energías de transición de bifenilo, haciendo una interacción de configuraciones reducida. Emplearon la fórmula de proporcionalidad de Mulliken⁴⁸ entre las integrales de recubrimiento para calcular la integral de resonancia a través del enlace interanular. En el cálculo de las integrales de repulsión supusieron una dependencia del cuadrado del coseno de la mitad del ángulo considerado. También calcularon la energía estérica empleando los potenciales de Bartell para las interacciones entre los átomos no enlazados y en posiciones orto. Obtuvieron solamente dos transiciones electrónicas sobre 200 nm (50.000 cm^{-1}) y comparando con los resultados experimentales, concluyeron que el ángulo interanular debe estar entre 40 y 50° , donde logran un mejor acuerdo en los cálculos de los órdenes de enlace, de las energías de transición y de las energías estéricas.

47 Largo-Cabrerizo, L. y Pérez-Romero, E., An. Re. Soc. Esp. Fis. y Quim., 70, 3 (1974)

48 Streitwieser, A.C., op. cit.

Momicchioli, Bruni y Baraldi⁴⁹, obtuvieron curvas de energía potencial en función del ángulo interanular para el estado electrónico basal y los primeros singuletes excitados de bifenilo, paraterfenil y 4-vinilbifenilo. Consideraron la energía electrónica total como formada por la energía estérica sin deformación de la molécula, la energía debida a la repulsión de los electrones de las capas interiores, y la energía π calculada por el método P.P.P. Emplearon la fórmula de Pariser y Parr⁵⁰ para el cálculo de las integrales de repulsión bicéntricas y consideraron una distancia fija entre los anillos bencénicos de 1,507 Å.

En la molécula de bifenilo plana obtuvieron una transición polarizada en el sentido del eje corto de 4,63 ev (37.343 cm^{-1}), prohibida por simetría, y una permitida polarizada en el sentido del eje largo de la molécula con una energía de 4,70 ev (37.907 cm^{-1})

Para el estado electrónico basal obtuvieron una curva de energía potencial en función de la conformación con un mínimo alrededor de 30° y con una barrera de torsión de 0,7 kcal/mol. El mínimo obtenido para el primer estado excitado es de un ángulo levemente menor y con una barrera de torsión de 0,4 kcal/mol. Para el tercer estado excitado el mínimo es ancho, ubicado cerca de 0° y con una pequeña barrera de potencial para la torsión de 0,1 kcal/mol.

49 Momicchioli, F.; Bruni, M.; y Baraldi, I., J. Phys. Chem., **76**, 3983 (1972)

50 Pariser, R. y Parr, R.G., J. Chem. Phys., **21**, 767 (1953)

ii) 2-Fenilnaftaleno

El número de trabajos publicados acerca de la estructura electrónica de 2-fenilnaftaleno, es considerablemente menor que para bifenilo.

Gamba, Rusconi y Simonetta,⁵¹ han obtenido energías de transición y curvas de energía potencial en función del ángulo interanular, de varios derivados de naftaleno capaces de rotar en torno a un enlace esencialmente simple. Para estos derivados han demostrado que se obtiene un mínimo de energía potencial en función de la distancia entre los anillos, a 1,49 Å en una conformación fija.

La energía potencial la calcularon sumando la contribución del estiramiento del enlace interanular, de la interacción entre los átomos no enlazados mediante las funciones de Bartell y la energía de deslocalización empleando un método Huckel simple primero, y un método M.E.M. después. Con ambos métodos obtuvieron un ángulo de 30° para la conformación más probable de 2-fenilnaftaleno, con una barrera de potencial para la torsión de aproximadamente 2,70 y 4,75 kcal/mol, respectivamente.

Mediante el método M.E.M. calcularon las energías de transición de 2-fenilnaftaleno, a 0, 30 y 90° de ángulo interanular, comparando con datos experimentales del espectro de absorción en solución. Entre los

51 Gamba, A.; Rusconi, E. y Simonetta, M., Tetrahedron, 26, 871 (1970)

tres modelos conformacionales calculados, las transiciones electrónicas obtenidas con el modelo a 30° presentan una leve semejanza con los datos experimentales.

Más tarde, también Simonetta y colaboradores,⁵² han aplicado el método M.E.M. al estudio de bandas electrónicas de absorción que impliquen estados electrónicos excitados de tipo triplete. Este estudio lo realizaron en 23 moléculas, entre ellas el 2-fenilnaftaleno. La integral de resonancia, entre los fragmentos considerados en el cálculo, la obtuvieron mediante la relación de Mulliken con una distancia interanular para 2-fenilnaftaleno a $1,49 \text{ \AA}$. Las integrales de repulsión las calcularon mediante el método de Hoffmann,⁵³ suponiendo un ángulo de 30° entre los anillos del 2-fenilnaftaleno.

Con esta parametrización, obtuvieron un valor de 2,57 ev (20.728 cm^{-1}) para la primera transición singlete-triplete, comparando con el valor experimental obtenido por Orloff y Briner⁵⁴ de la fosforescencia de 2-fenilnaftaleno, de 2,52 ev (20.325 cm^{-1}).

Tinland,⁵⁵ empleando el método P.P.P. con la aproximación de la integral de resonancia variable de Forster,⁵⁶ ha calculado las energías

52 Gamba, A.; Tantardini, G. y Simonetta, M., Theor. Chim. Acta, **23**, 336 (1972)

53 Hoffmann, R.; Inamura, A. y Zeiss, G.D. J. Amer. Chem. Soc., **89**, 5215 (1967)

54 Orloff, M.K. y Briner, J.S., Int. J. Quantum. Chem., **3**, 225 (1969)

55 Tinland, B., Theor. Chim. Acta, **11**, 385 (1968)

56 Nishimoto, K. y Forster, C.A. Theor. Chim. Acta., **3**, 407 (1965)

de transición para varios derivados de naftaleno con anillos aromáticos unidos entre sí mediante un enlace esencialmente simple.

La geometría empleada fue de 1,5 Å para el enlace interanular y de 1,4 Å para la distancia entre los carbonos de los anillos, considerando a éstos como hexágonos regulares.

La integral de resonancia para el enlace interanular la calculó suponiendo una proporcionalidad simple entre las integrales de recubrimiento. La dependencia con el ángulo interanular la consideró en función del coseno de éste.

En un gráfico de la energía de transición obtenida experimentalmente del espectro electrónico de absorción en solución, en contra del ángulo interanular, encontró el punto de intersección de estas rectas con las curvas correspondientes a las energías de transición calculadas con el método P.P.P. Este punto para 2-fenilnaftaleno corresponde a 34°15' de ángulo interanular, y las energías de transición calculadas a ese ángulo fueron de 4,32 (34.843 cm^{-1}), 4,96 (40.005 cm^{-1}), 5,63 (45.409 cm^{-1}) y 5,87 ev (47.344 cm^{-1}).

Sin duda el trabajo más completo publicado hasta ahora sobre el estudio de la estructura electrónica del 2-fenilnaftaleno, es el de Holloway, Nauman y Wharton.⁵⁷

57 Holloway, H.; Nauman, R. y Wharton, J., J. Phys. Chem., 72, 4474 (1968)

Estos autores han calculado las curvas de energía potencial, en función del ángulo interanular, para el estado basal y los tres primeros singuletes excitados.

Las curvas de energía potencial las han obtenido sumando la energía estérica a la energía de deslocalización del sistema pi, calculada por el método P.P.P.

La energía estérica la han obtenido considerando la deformación del ángulo que forman los anillos con los hidrógenos en posiciones orto y el estiramiento del enlace interanular. También han considerado la energía estérica proveniente de la repulsión entre los hidrógenos en posiciones orto empleando la función de Muller.

La energía estérica fue calculada empleando la geometría de bifenilo, y por analogía entre los sistemas, empleada en el cálculo para 2-fenilnaftaleno.

Con esta parametrización obtuvieron una curva de energía potencial en función del ángulo interanular con un mínimo de 30° para el estado electrónico basal y de 0° para el primer estado electrónico excitado. La barrera de energía potencial calculada para el estado basal fue de aproximadamente 0,9 kcal/mol.

Mediante el método P.P.P., con interacción de configuraciones, calcularon las energías para las primeras transiciones electrónicas de 2-fenilnaftaleno a 0 , 30 , 45 y 90° de ángulo entre los anillos.

La integral de resonancia entre los anillos la calcularon mediante la fórmula de proporcionalidad entre las integrales de recubrimiento de Ruendberg,⁵⁸ empleando una distancia fija para el enlace interanular de 1.48 Å. Las integrales de repulsión las calcularon empleando el método de Mataga.

Para el modelo a 30° obtuvieron 4,11 (33.149 cm⁻¹), 4,35 (35.085 cm⁻¹), 5,05 (40.731 cm⁻¹) y 5,85 ev (47.183 cm⁻¹) para las cuatro primeras transiciones electrónicas con momento de transición diferente de cero, excepto la primera. Estos cálculos los compararon favorablemente con las ubicaciones de las bandas del espectro electrónico de absorción en solución obtenido por ellos, que fueron 4,21 (33.956 cm⁻¹), 4,33 (34.924 cm⁻¹), 4,98 (40.166 cm⁻¹) y 5,85 ev (47.183 cm⁻¹), llegando a la conclusión de que el 2-fenilnaftaleno en solución debe estar en una distribución de conformeros centrada a aproximadamente 30° de ángulo entre los anillos.

58 Parr, R.G., op. cit., p. 100

2.2 ANTECEDENTES EXPERIMENTALES

Con el fin de conocer lo realizado hasta ahora en el campo experimental, se ha realizado una cuidadosa revisión de la bibliografía sobre bifenilo y 2-fenilnaftaleno.

Como ha sido necesario efectuar en esta tesis una correcta asignación de las bandas de los espectros electrónicos, se ha puesto especial énfasis en las publicaciones respecto de las determinaciones de parámetros de emisión, según se describe más adelante.

También ha sido de bastante utilidad el trabajo de Klevens y Platt sobre la asignación de bandas mediante un estudio sistemático de sus características en hidrocarburos aromáticos.

Klevens y Platt⁵⁹ han determinado las características de las componentes vibracionales de las bandas correspondientes a absorciones a dos diferentes estados electrónicos excitados, identificándolas según la nomenclatura de Platt.⁶⁰ Estas características son las siguientes: en las transiciones a los estados 1L_b , la estructura vibrónica es numerosa, aguda y de un ancho medio de banda de alrededor de 300 cm^{-1} para cada

59 Klevens, H. y Platt, J., J. Chem. Phys., 17, 470 (1949)

60 Platt, J., J. Chem. Phys., 17, 484 (1949)

banda vibrónica. En las transiciones a los estados 1L_a , se observa una estructura vibracional difusa con bandas vibrónicas con anchos medios de alrededor de 500 cm^{-1} .

En las transiciones a los estados 1B_b , la estructura vibrónica a menudo es muy difusa. Las bandas correspondientes a este tipo de transiciones corresponden a las más intensas observadas en el espectro de absorción de un hidrocarburo aromático.

i) Bifenilo

De los compuestos con posibilidades de torsión entre anillos aromáticos, el más estudiado por diferentes técnicas ha sido bifenilo y sus derivados.

Ya en 1936, Pickett, Walter y France,⁶¹ hicieron notar los efectos estéricos de los grupos metilos en el espectro electrónico de absorción.

Desde entonces y hasta la fecha, han sido numerosos los trabajos que han dado cuenta de este efecto y con los más variados sustituyentes.

El efecto estérico en el espectro de absorción de bifenilo, es casi un ejemplo obligado en textos de espectroscopía electrónica como el de Dyer,⁶² Rao,⁶³ Jaffé y Orchin,⁶⁴ Suzuki,⁶⁵ etc.

61 Pickett, L.W., Walter, G.F. y France, H., J. Amer. Chem. Soc., 58 2296 (1936)

62 Dyer, J.R., Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds, p. 19, Prentice Hall, Englewoods Cliffs: 1965

63 Rao, C.N., Espectroscopía Ultravioleta y Visible, cap. 8, Editorial Alhambra, Madrid: 1970

64 Jaffé, H.H. y Orchin, M., Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, cap. 15, John Wiley and Sons Inc., New York: 1962

65 Suzuki, H., Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, cap. 12, Academic Press, New York: 1967

Estos estudios se refieren fundamentalmente al efecto en el espectro de absorción al perder planaridad la molécula por efecto de un sustituyente voluminoso en las posiciones orto. Esto trae como consecuencia un corrimiento hipsocrómico de la banda observada, en solución, en el ultravioleta al aumentar el ángulo interanular, llegando a observarse otra banda de menor intensidad que estaría oculta bajo la banda ancha observada.

Una excelente y extensa revisión bibliográfica de estos efectos en bifenilo se puede encontrar en la tesis de King.⁶⁶

También se ha estudiado la molécula de bifenilo como modelo para la fotoselección de conformeros. Esto ha sido realizado por Hughes, Wharton y Nauman,⁶⁷ estando el bifenilo en una matriz rígida a 77°K. Los autores observaron una diferencia en el espectro de fluorescencia al variar la longitud de onda de excitación, atribuyéndola a una excitación de diferentes conformeros. La excitación a baja energía produciría una fluorescencia debida exclusivamente a los conformeros en el entorno del mínimo de la curva de potencial del primer estado excitado. De este modo se obtiene un espectro con mayor estructura debido a una distribución más angosta de conformeros capaces de emitir.

66 King, J.R., Ph. D. Dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana: 1969

67 Hughes, E., Wharton, J. y Nauman, R., J. Phys. Chem., 75, 3097 (1971)

Otros tipos de estudio de bifenilo que se han llevado a cabo mediante espectroscopía electrónica de absorción, han sido los que se refieren a probar la existencia de una o más bandas ocultas bajo la banda ancha que se observa en el espectro de absorción en solución, alrededor de 248 nm (40,32 kK).

Wenzel⁶⁸ en 1953, basándose en estudios de espectros de absorción de bifenilos y polifenilos, concluyó que debía existir una banda oculta de baja intensidad en el lado de menor energía de la banda observada. Ubicó esta banda a aproximadamente 275 nm (36,35 kK).

Más tarde, Berlman y Steingraber,⁶⁹ notaron la gran diferencia que existía entre el tiempo de vida intrínseco experimental de fluorescencia de bifenilo y el calculado mediante la ecuación de Forster,⁷⁰ al efectuarse dicho cálculo sobre la base de que la banda ancha se debe a una única transición electrónica. Esta gran diferencia de valores fue interpretada suponiendo la existencia de una banda oculta en el lado de menor energía de la banda de conjugación estimándosele en base al tiempo de vida un coeficiente de extinción de 700.

68 Wenzel, A., J. Chem. Phys., 21, 403 (1953)

69 Berlman, I. y Steingraber, O., J. Chem. Phys., 21, 403 (1965)

70 Forster, T., Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vanderhoek und Ruprecht, Gottingen: 1951

El mismo Berlman,⁷¹ en 1970, en un artículo más extenso, recalculó el tiempo de vida de fluorescencia de bifenilo, mediante la ecuación de Strickler y Berg,⁷² obteniendo los resultados que aparecen en la tabla I.

TABLA I

Tiempo de vida observado, rendimiento cuántico y tiempos de vida intrínsecos, experimental y calculado, determinados por Berlman para el estado fluorescente de bifenilo, fluoreno y 9,10-dihidrofenantreno en ciclohexano a temperatura ambiente.

	τ (ns)	ϕ	τ_0 (ns)	τ_0 (ns)
Bifenilo	16,0	0,18	88,9	2,3
Fluoreno	10,0	0,80	12,5	13,5
9,10-Dihidrofenantreno	6,6	0,55	12,0	--

Reconfirmó, además la existencia de la banda oculta, asignándola a una transición de tipo ${}^1L_D + {}^1A$. La banda intensa de conjugación fue asignada como correspondiente a una ${}^1L_A + {}^1A$. Además postuló la existencia de la transición ${}^1B_D + {}^1A$, que también estaría oculta bajo la banda

71 Berlman, I., J. Chem. Phys., 52, 5616 (1970)

72 Strickler, S. y Berg, R., J. Chem. Phys., 37, 814 (1962)

ancha observada a alrededor de 248 nm (40,36 kK).⁷³

En el mismo artículo Berlman estudió otros derivados de bifenilo, entre ellos fluoreno y 9,10-dihidrofenantreno, que pueden considerarse como bifenilos con puente metilénico y etilénico, respectivamente, entre sus posiciones orto, que mantienen a la molécula en una posición rígida y con una mayor tendencia hacia la planaridad. De la observación de los espectros electrónicos de absorción y de los parámetros de sus espectros de fluorescencia, concluyó que se produce un cruzamiento de estados electrónicos respecto de bifenilo para fluoreno y 9,10-dihidrofenantreno, siendo la transición de menor energía del tipo ${}^1L_b + {}^1A$ para bifenilo y ${}^1L_a + {}^1A$, para fluoreno y 9,10-dihidrofenantreno.

Los parámetros de fluorescencia determinados por Berlman aparecen en la tabla I, donde se puede observar además de la enorme divergencia entre el valor experimental y el calculado para el tiempo de vida intrínseco de la fluorescencia de bifenilo en ciclohexano, la gran diferencia entre el tiempo de vida intrínseco experimental de bifenilo y los de fluoreno y 9,10-dihidrofenantreno, lo cual estaría indicando que

73 Las transiciones ${}^1L_b + {}^1A$ y ${}^1L_a + {}^1A$, que en benceno aparecen muy separadas correspondiendo a las bandas de 255 y 200 nm, respectivamente, se acercarán en bifenilo, debido a que poseen diferente polarización. La transición ${}^1L_a + {}^1A$ está polarizada longitudinalmente; su banda correspondiente se desplaza significativamente al rojo, al aumentar la conjugación en el sentido del eje de polarización. En tanto, la energía de la transición ${}^1L_b + {}^1A$, por estar polarizada transversalmente, no resulta ser demasiado afectada por la mayor conjugación longitudinal al pasarse de benceno a bifenilo.

la emisión proviene de estados diferentes.

ii) 2-Fenilnaftaleno

Son relativamente escasos los trabajos que dan cuenta de resultados experimentales para la molécula de 2-fenilnaftaleno.

Entre estas publicaciones más antiguas al respecto, están los trabajos de Jones⁷⁴ y de Friedel, Orchin y Reggel.⁷⁵

Jones en 1945 estudió varios compuestos que pueden rotar en torno a un enlace simple, entre ellos 2-fenilnaftaleno. Este trabajo da cuenta, principalmente, de los esfuerzos de esa época por encontrar una regla de adición de espectros electrónicos, la que en el caso de 2-fenilnaftaleno no se cumplía, ya que el espectro de éste no es similar al de una mezcla de naftaleno y benceno en iguales proporciones. Esto fue interpretado correctamente como debido a un efecto estérico relativamente leve en 2-fenilnaftaleno que no lograba sacarlo fuertemente de la planaridad.

Más tarde, Friedel y col. en 1948, llevaron a cabo un estudio bastante más completo de varios compuestos aromáticos cuya característica era la posibilidad de torsión en torno a un enlace esencialmente simple.

El espectro de 2-fenilnaftaleno en ciclohexano a temperatura ambiente mostraba tres máximos: a 286 nm (34,97 kK), 250 nm (40,00 kK) y

74 Jones, R.N., J. Amer. Chem. Soc., 67, 2127 (1945)

75 Friedel, R.A., Orchin, M. y Reggel, L., J. Amer. Chem. Soc., 70, 199 (1948)

212 nm (47,17 kK). Se analizaron los corrimientos hipsocrómicos de estos máximos al introducir sustituyentes en la posición 12 del 2-fenilnaftaleno. En el caso de un sustituyente metilo como en el 2-o-tolilnaftaleno, el efecto en el espectro fue bastante notorio e incluso llegó a juntar las dos bandas de mayor energía de 2-fenilnaftaleno en una sola centrada a 230 nm (43,48 kK).

Bastante más adelante, en 1962, Jaffé y Orchin⁷⁶ en su texto de espectroscopía electrónica reproducen el espectro de absorción de 2-fenilnaftaleno, comparándolo con otros derivados de naftaleno. En etanol obtuvieron bandas a 282 nm (35,09 kK), 250 nm (40,00 kK) y 212 nm (47,17 kK) y un leve hombro en el lado de menor energía de la banda centrada a 282 nm, asignándola a la transición ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$. La segunda banda en orden creciente de energía fue asignada a una transición ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ y la tercera a una transición ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$.

En 1965 Harris⁷⁷ hizo un estudio bastante completo mediante espectroscopía de absorción y emisión de moléculas aromáticas compuestas de varios anillos, entre las cuales se encuentra el 2-fenilnaftaleno. Desafortunadamente, y tal como se demuestra más adelante, el 2-fenilnaftaleno empleado contenía impurezas, lo cual restó toda validez a sus resultados.

76 Jaffé, H.H. y Orchin, M., op. cit., cap. 13

77 Harris, J.L., Ph. D. Dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana: 1965.

El trabajo más completo publicado hasta la fecha acerca del 2-fenilnaftaleno ha sido el de Holloway.^{78,79} Este, aparte de demostrar que el trabajo de Harris era erróneo, estudió una serie de derivados de 2-fenilnaftaleno evaluando sus estados electrónicos en función del ángulo entre los anillos. En el espectro de absorción de 2-fenilnaftaleno en solución de 3-metilpentano a temperatura ambiente encontró bandas a 322,5 nm (31,01 kK), 287 nm (34,84 kK), 250 nm (40,00 kK) y 212 nm (47,17 kK), asignándolas del mismo modo que Jaffé y Orchin. Comparando los espectros de absorción y fluorescencia en solución con el de absorción en estado cristalino, concluyó que en solución las moléculas de 2-fenilnaftaleno en el estado basal se encuentran distribuidas en torno a una conformación angular, mientras que en el estado electrónico excitado más bajo, lo están en una plana o bien casi plana.

El corrimiento de Stokes observado para 2-fenilnaftaleno de 1.770 cm^{-1} lo descompuso en una contribución de 1.290 cm^{-1} asociado a la rotación interanular en el estado excitado y en otra de 480 cm^{-1} debida a la estabilización del estado excitado por el solvente.

En 1971, Hughes, Wharton y Nauman,⁸⁰ hicieron un estudio de foto-selección de conformeros de 2-fenilnaftaleno y bifenilo en matriz

78 Holloway, H., Ph. D. Dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana: 1967

79 Holloway, H., Nauman, R. y Wharton, J., J. Phys. Chem., 72, 4468 (1968)

80 Hughes, E., Wharton, J. y Nauman, R., op. cit.

rígida a 77°K. Se observó que los espectros de fluorescencia variaban según la longitud de onda de excitación. Esto se interpretó como una excitación selectiva de moléculas con diferentes distribuciones conformacionales, lo que produce espectros de fluorescencia distintos, ya que la matriz rígida impediría a las moléculas emitir desde la posición de equilibrio del estado excitado.

La segunda edición del libro de Berlman,⁸¹ también de 1971, publica entre otros, los espectros de absorción y fluorescencia de 2-fenilnaftaleno y 1,2-benzofluoreno, y los parámetros de emisión correspondientes, los que aparecen en la tabla II. Los elevados tiempos de vida intrínsecos sugieren que la emisión, en ambas moléculas, proviene de un estado electrónico excitado prohibido.

TABLA II

Tiempo de vida observado, rendimiento cuántico y tiempo de vida intrínseco, determinados por Berlman para el estado fluorescente de 2-fenilnaftaleno y 1,2-benzofluoreno, en ciclohexano a temperatura ambiente.

	τ (ns)	ϕ	τ_0 (ns)
2-Fenilnaftaleno	63,0	0,51	123,5
1,2-Benzofluoreno	114,0	0,26	438,5

81 Berlman, I., Handbook of Fluorescent Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York: 1971

CAPITULO 3

ENERGIA POTENCIAL TORSIONAL

3.1. CALCULO DE LA ENERGIA ESTERICA

El cálculo de la energía estérica de bifenilo se ha realizado mediante el método de Westheimer, descrito en la sección 2.1.1.

Se han considerado, en la ecuación 2-1, las interacciones entre los hidrógenos ligados a los átomos de carbono en posición orto con sus semejantes en el anillo opuesto, las interacciones entre estos hidrógenos y los átomos de carbono en posición orto entre anillos opuestos, y las interacciones entre estos carbonos de cada uno de los anillos. Los potenciales empleados, que dan cuenta de este tipo de interacciones, son los de las ecuaciones 2-5 a 2-14 de la sección 2.1.1.

Si bien el método de Westheimer permite considerar la deformación de todas las coordenadas internas de la molécula, aquí sólo se considera la deformación del enlace interanular y la de los cuatro ángulos CCH comprendidos entre cada carbono del enlace entre los anillos y cada carbono en posición orto respecto al enlace.

Es decir, se supone nula la deformación de las restantes coordenadas internas de la molécula. Esta aproximación se basa en una demostración previa de que el efecto de dichas deformaciones en la energía estérica total es despreciable comparado con el de las deformaciones previamente mencionadas.¹

¹ Holloway, H., Nauman, R. y Wharton, J., J. Phys. Chem., 72, 4474 (1968)

La geometría de bifenilo no deformado utilizada, fue: 1,48 Å para la distancia de enlace interanular, 1,40 Å para la distancia C-C en los anillos, 1,08 Å para la distancia C-H y 120°, para todos los ángulos de enlace.²

De acuerdo a la simetría de la molécula y a la geometría no deformada antes indicada, los factores geométricos, b_{ij} de la ecuación 2-2, son los indicados en la tabla III.

TABLA III

Factores geométricos de deformación b_{ij} y de torsión a_i y c_i

FACTOR	i=1(H,H)	i=2(C,C)	i=3(C,H)
b_{i1} (enlace interanular)	1,000	1,000	0,929
b_{i2} (ángulo CCH)	0,935	0,000	1,069
a_i	12,36	11,23	11,50
c_i	9,12	2,94	5,17

Se emplearon las constantes de fuerza de Barret y Steele de 4,9 md/Å para el estiramiento del enlace interanular y 1,035 md Å/rad² para la flexión de los ángulos CCH.³

² Dewar, M.J. y Schmeising, H.N., Tetrahedron, 11, 96 (1960)

³ Barrett, R.M. y Steele, D., J. Molec. Struct., 11, 105 (1972)

Debido a que al minimizar la ecuación 2-1 respecto de cada uno de los q_j se obtiene un sistema de ecuaciones en que los desplazamientos de las coordenadas internas se encuentran en forma implícita, se debe resolver este sistema por algún método numérico. Para esto se ha empleado el método de Newton-Rhapson.⁴

A partir de la geometría de la molécula se han obtenido expresiones que permiten calcular la distancia entre los átomos no enlazados para la molécula no deformada, d_i^0 , al variar el ángulo interanular. Estas expresiones son de la forma siguiente:

$$d_i^0 = (a_i + c_i \cos \theta)^{1/2}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (3-1)$$

Los parámetros a_i y c_i para las distancias H-H, C-C y C-H aparecen en la tabla III.

Para el cálculo de la geometría de la molécula deformada y su energía estérica en función del ángulo interanular empleando el método de Westheimer, se ha elaborado un programa de computación en FORTRAN IV que se detalla en el apéndice A.

Calculando la energía estérica total de acuerdo a la expresión 2-1 según el método antes descrito, se obtienen los valores que aparecen en la tabla IV, para diversos ángulos de torsión interanular entre 0 y 90°. Para el cálculo con la función de Muller se consideró sólo la

⁴ Grove, W., Brief Numerical Methods, p. 37, Prentice Hall Inc., New York: 1966

TABLA IV

Energía estérica de bifenilo a diferentes ángulos torsionales según los potenciales de Muller, Bartell, Kitaygorodski y Zuccarello, Bue mi y Favini (Z.B.F.).

ANGULO θ (Grados)	ENERGIA ESTERICA TOTAL (kcal/mol)			
	Muller	Bartell	Kitaygorodski	Z.B.F.
0	5,68	6,18	5,19	1,32
10	4,93	5,51	4,56	0,93
20	3,15	3,89	3,10	0,10
30	1,39	2,18	1,66	-0,58
40	0,31	0,91	0,70	-0,89
50	-0,08	0,17	0,17	-0,94
60	-0,15	-0,21	-0,11	-0,88
70	-0,13	-0,36	-0,25	-0,79
80	-0,09	-0,42	-0,32	-0,69
90	-0,06	-0,42	-0,35	-0,61

interacción H-H en la expresión 2-1 ya que dicho autor no describe funciones de potencial para las restantes interacciones.

Con el objeto de ejemplificar la magnitud relativa de cada término en la ecuación 2-1, la figura 3-1 muestra dichos términos como función del ángulo interanular en el caso de los potenciales de Bartell. Se observa que la contribución más significativa corresponde a la interacción H-H, en tanto que la interacción C-C afecta poco a la energía estérica.

Con la finalidad de discernir la bondad de las distintas funciones de potencial, se compara a continuación la geometría de la molécula plana deformada predicha por cada una de estas funciones, con la geometría medida experimentalmente para bifenilo en estado cristalino mediante difracción de rayos X.

Se ha comprobado que la molécula de bifenilo en estado cristalino es plana.⁵ Trotter⁶ y Hargreaves y Hasan-Rizvi⁷ han determinado la geometría de bifenilo por difracción de rayos X, obteniendo valores similares.

En la primera columna de la tabla V se indican los valores experimentales de la distancia C-C interanular, la distancia H-H no

5 Clank, G.L. y Pickett, L.W., J. Amer. Chem. Soc., 53, 167 (1931)

6 Trotter, J., Acta Cryst., 14, 1135 (1961)

7 Hargreaves, A. y Hasan-Rizvi, S., ibid., 15, 365 (1962)

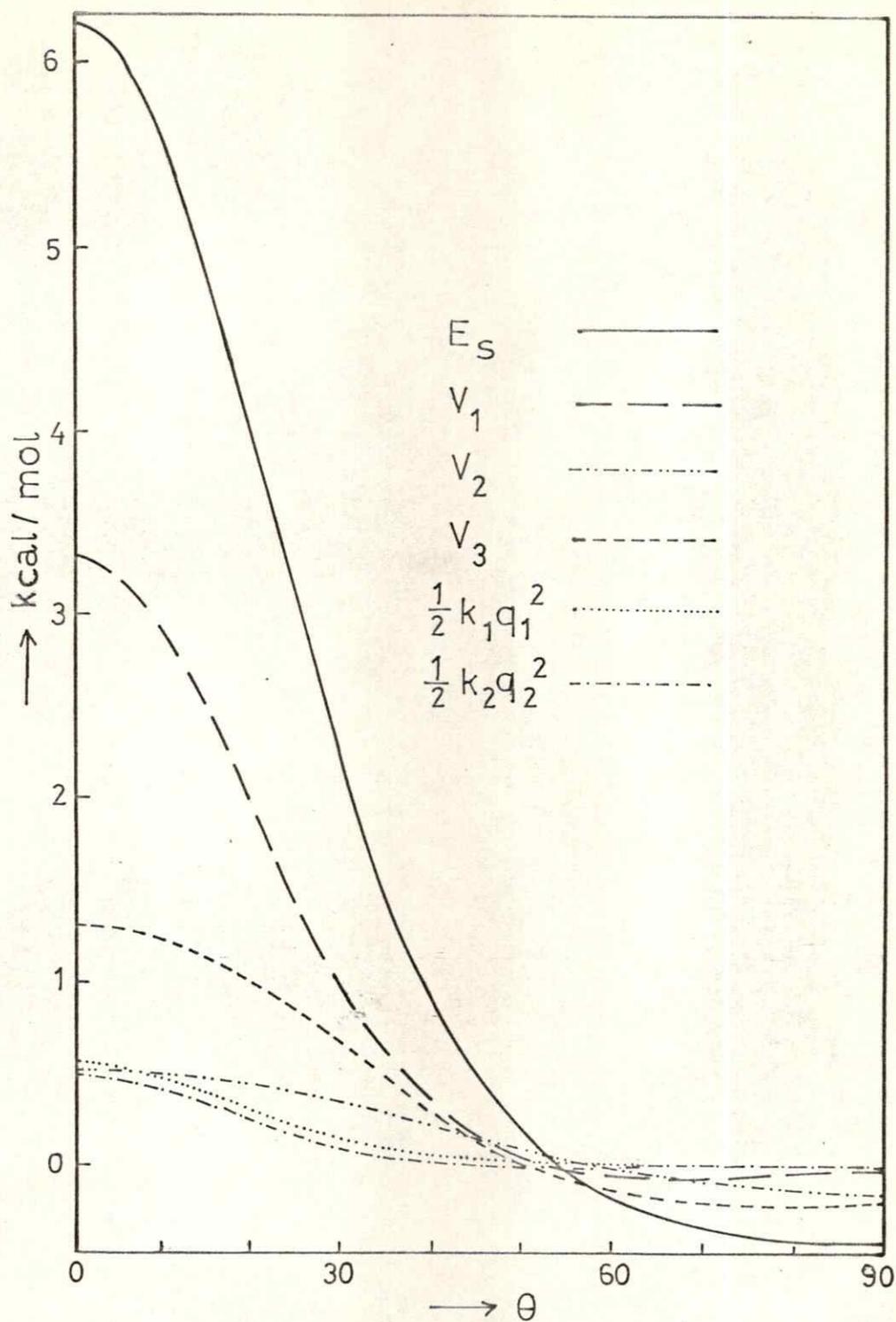


FIGURA 3-1 Energía estérica total, E_S , y sus contribuciones parciales, empleando los potenciales de Bartell V_1 , V_2 y V_3 .

TABLA V

Valores experimentales y calculados para la geometría de bifenilo coplanar deformado

COORDENADA INTERNA	EXPERIMENTAL	CALCULADO CON POTENCIAL H,H		CALCULADO CON POTENCIALES H-H, C-C Y C-H						
		Muller Bartell Z.B.F.	Kitayg. Z.B.F.	Muller- Bartell Z.B.F.	Muller- Bartell Z.B.F.					
enlace in- teranular (Å)	1,507	1,504	1,498	1,501	1,493	1,535	1,528	1,520	1,520	1,500
distancia H-H no enlaz. (Å)	2,070	1,993	1,932	1,885	1,853	1,963	1,944	1,915	1,906	1,864
ángulo CCH (grados)	126,0	125,2	123,5	122,0	121,2	123,3	122,8	122,3	122,1	121,5

enlazados y el ángulo CCH de los H en posición orto, correspondientes a bifenilo en estado cristalino.⁷ En las restantes columnas se señalan los valores de esas mismas coordenadas internas calculadas con las diferentes funciones de potencial.

Con el objeto de estimar la influencia en la distorsión de la molécula que sería predicha al considerar sólo la interacción H-H, que es la interacción no enlazada más importante, y compararla con la distorsión que resultaría de considerar además las interacciones C-C y C-H, se indican en la tabla separadamente los valores correspondientes a estos dos tipos de cálculos. Como sólo hay una función de Muller, para la interacción H-H, en el cálculo con tres potenciales se utilizaron para las interacciones C-C y C-H los potenciales de Bartell en un caso, y los potenciales de Zuccarello, Buemi y Favini en el otro, estando esto indicado en la tabla en las columnas encabezadas por Muller-Bartell y Muller-Z.B.F., respectivamente.

Entre los valores calculados con un potencial, los que más se acercan a los experimentales son los de Muller, encontrándose una excelente concordancia; en tanto que los que más se desvían son los obtenidos con la función de Zuccarello, Buemi y Favini.

Al utilizar tres potenciales, los valores de la distancia interanular resultan en casi todos los casos demasiado altos, bajando en cambio los valores de los ángulos CCH y de la distancia H-H. Esto podría interpretarse como consecuencia de una sobreestimación de la interacción no enlazada C-C.

Así se observa que al pasar de los cálculos de Muller con un potencial a los de Muller-Bartell, la distancia interanular aumenta en prácticamente un 2%, en tanto que el ángulo disminuye, difiriendo así en 2,1% respecto al experimental. Lo mismo ocurre con la distancia H-H que da una diferencia de 5,2%. Igual tendencia se observa al pasar a los cálculos Muller-Z.B.F.

Algo similar ocurre al compararse los valores calculados con el potencial H-H de Bartell solo y los calculados por los tres potenciales del mismo autor.

En el caso de cálculos con tres potenciales resulta adecuado el empleo de las funciones de Bartell o bien la función de Muller combinada con las de Zuccarello, Buemi y Favini o con las de Bartell.

Para el cálculo de la energía potencial total, además de utilizar se las funciones de Bartell, lo que se encuentra indicado en la sección 3.3., se hicieron cálculos previos con las funciones de Muller (un potencial), Kitaygorodski (tres potenciales) y Zucarello, Buemi y Favini (tres potenciales). Las curvas de potencial que mejor se adaptaron a los datos experimentales de geometría fueron las obtenidas con las funciones de Bartell, lo que determinó su elección definitiva.

3.2 CALCULOS DE ORBITALES MOLECULARES

El cálculo de la energía de deslocalización se realizó mediante un método semiempírico que sólo considera los electrones pi de la molécula. Con este mismo método se calcularon las energías de transición electrónicas comparándolas con los espectros de absorción en fase vapor.

3.2.1 Método

El cálculo de Orbitales Moleculares se efectuó mediante el método Pariser Parr Pople⁸⁻¹⁰ (P.P.P.), empleando un programa de computación de Bloor y Gilson.¹¹

El programa, mediante iteraciones a partir de los autovectores del método Huckel calcula los autovalores autoconsistentes de la energía, haciendo posteriormente una interacción de configuraciones obteniendo las energías de las transiciones entre el estado basal y los estados electrónicos excitados singuletes y tripletes. Además calcula la fuerza del oscilador y la polarización de estas transiciones.

También se obtiene el momento dipolar y la matriz orden de enlacedensidad de carga, para el estado basal y los diferentes estados excitados.

8 Pariser, R. y Parr, R.G., J. Chem. Phys., 21, 466 (1953)

9 Pariser, R. y Parr, R.G., J. Chem. Phys., 21, 767 (1953)

10 Pople, J.A., Trans. Far. Soc., 49, 1375 (1953)

11 Bloor, J.E. y Gilson, B.R., Closed Shell SCF-LCAO-MO, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana: 1966

Los datos requeridos por el programa son: la geometría molecular, requerida para el cálculo de las integrales de repulsión y para el cálculo de la fuerza del oscilador; las integrales de resonancia β_{uv} entre los diferentes átomos de la molécula; el valor de la integral de repulsión monocéntrica y el potencial de ionización para cada átomo de carbono.

3.2.2 Parametrización

La parametrización empleada es la comúnmente aceptada para hidrocarburos aromáticos.

El sistema de numeración atómico empleado aparece en la figura 1-1.

La integral de resonancia β_{uv} entre átomos no vecinos se hizo igual a cero, como es usual en el método P.P.P., y entre átomos vecinos -2,39 ev, excepto entre los átomos que forman el enlace interanular.

La integral de resonancia entre el enlace interanular se calculó empleando la fórmula de Ruendberg recomendada por Parr.¹² Esta supone una proporcionalidad entre la integral de resonancia β^0 , correspondiente a dos átomos de carbono vecinos en el anillo, y la integral de resonancia entre los anillos β_{uv} , de la forma siguiente:

12 Parr, R.C., Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, p. 100 Benjamin, Massachusetts: 1963

$$\beta_{uv} = \frac{S_{uv} (1 - S_{uv})}{S^{\circ} (1 - S^{\circ})} \beta^{\circ} \quad (3-2)$$

donde S° es la integral de recubrimiento a una distancia de $1,40 \text{ \AA}$ y S_{uv} es la integral de recubrimiento a la distancia del enlace interanular.

Las integrales de recubrimiento fueron calculadas mediante la expresión en coordenadas elípticas para orbitales 2p de tipo Slater.

$$S_{uv} = e^{-\xi R} \left[1 + \xi R + \frac{2}{5} (\xi R)^2 + \frac{1}{15} (\xi R)^3 \right] \quad (3-3)$$

donde $\xi = 1,625$ que corresponde a la constante de apantallamiento para un orbital de Slater 2p, y R , es la distancia entre los átomos u y v en unidades atómicas (u.a.).

El valor de la integral de resonancia para los distintos ángulos entre los anillos se tomó como proporcional al coseno del ángulo.

$$\beta_{uv}(\theta) = \frac{S_{uv} (1 - S_{uv})}{S^{\circ} (1 - S^{\circ})} \beta^{\circ} \cos \theta \quad (3-4)$$

El potencial de ionización empleado para todos los átomos de carbono fue de 11,16 ev y el valor de la integral de repulsión monocéntrica, también empleada para todos los átomos de carbono fue de 11,08 ev.¹³

13 Holloway, H., Nauman, R., y Wharton, J. *op. cit.*

La geometría utilizada fue de 1,40 Å para las distancias entre átomos de carbono de los anillos, considerando a éstos como hexágonos regulares. Para el enlace interanular, se consideró su variación al deformarse la molécula debido al efecto estérico calculado en la sección 3.1. No se consideró el estiramiento debido a la variación de la energía de conjugación al aumentar el ángulo entre los anillos, lo que debería hacerse en un tratamiento más riguroso.

TABLA VI

Longitud de enlace interanular de bifenilo e integral de resonancia respectiva, en función del ángulo entre los anillos, empleados en el cálculo por el método P.P.P.

θ (grados)	d_{c1-c7} (Å)	β_{1-7} (ev)
0	1,520	2,038
10	1,517	2,016
20	1,509	1,944
30	1,499	1,812
40	1,492	1,620
50	1,486	1,370
60	1,483	1,069
70	1,482	0,732
80	1,481	0,174
90	1,480	0,000

Las integrales de resonancia entre los átomos que forman el enlace interanular, calculadas empleando la ecuación 3-4, aparecen en la tabla VI.

En la interacción de configuraciones para bifenilo, se consideraron transiciones entre cuatro orbitales Huckel enlazantes y cuatro anti-enlazantes, no considerándose transiciones entre los dos orbitales enlazantes de menor energía ni entre los de mayor energía.

Con esto se obtuvo una matriz de 16 por 16 cuya diagonalización dio los autovalores correspondientes para las transiciones electrónicas, y sus coeficientes, la participación de cada una de las configuraciones.

La decisión de considerar solamente 16 configuraciones, se basa en que cálculos previos demostraron que las energías de transición para los niveles más bajos, los cuales son el objetivo de este estudio, no eran afectados mayormente y en cambio el tiempo de computación empleado subía casi exponencialmente.

Por las mismas razones para 2-fenilnaftaleno sólo se consideraron las transiciones entre los cinco orbitales Huckel enlazantes de mayor energía y los cinco antienlazantes de menor energía.

3.2.3 Resultados y Discusión

i) Bifenilo

Energías de transición

Con la parametrización descrita anteriormente para bifenilo, se calcularon las energías autoconsistentes de los orbitales moleculares,

las energías de transición para estados singuletes desde el estado basal menores de 7,00 ev, y la polarización y la fuerza del oscilador para estas transiciones. También se calculó la matriz "orden de enlace" - "densidad de carga" para los estados excitados singuletes.

El cálculo se hizo para conformeros de 0 a 90° de ángulo interanular, cada 10°.

De los resultados, fácilmente se puede identificar la banda de conjugación de bifenilo por su polarización paralela al eje mayor de la molécula y por ser una transición fuertemente permitida.

Como consecuencia de lo anterior, el aumento del ángulo entre los anillos produce una disminución significativa de la fuerza del oscilador y un aumento notable en la energía de transición.

Esto se puede observar en la tabla VII, en que aparecen las primeras 3 transiciones en orden creciente de energía correspondiente a los tres estados electrónicos singuletes excitados de menor energía. La tercera de estas transiciones corresponde a la banda de conjugación.

Para comprobar la calidad de los cálculos acerca de la banda de conjugación, es necesario: (i) comparar los resultados del cálculo del modelo a 0° del ángulo interanular con el espectro electrónico de absorción en cristal en que se sabe que la molécula es plana,¹⁴(ii) comparar

14 Clark, G.L., y Pickett, L.W., op. cit.

TABLA VII

Energía de las tres primeras transiciones electrónicas y la fuerza del oscilador de la tercera, de bifenilo en función del ángulo interanular, calculada mediante el método P.P.P.

θ	α_1		α_2		α_3		f
grados	ev	cm ⁻¹	ev	cm ⁻¹	ev	cm ⁻¹	
0	4,66	37.587	4,71	37.990	5,01	40.410	0,846
10	4,67	37.667	4,71	37.990	5,02	40.490	0,843
20	4,68	37.748	4,73	38.151	5,07	40.894	0,817
30	4,71	37.990	4,74	38.232	5,14	41.458	0,776
40	4,74	38.232	4,77	38.474	5,26	42.426	0,714
50	4,78	38.555	4,81	38.796	5,42	43.717	0,628
60	4,83	38.958	4,85	39.119	5,61	45.249	0,508
70	4,87	39.280	4,88	39.361	5,83	47.024	0,345
80	4,90	39.522	4,90	39.522	6,12	49.363	0,063
90	4,90	39.522	4,90	39.522	6,14	49.524	0,042

los del modelo a 20° de ángulo entre los anillos, con el espectro electrónico de absorción en solución, en que se ha determinado¹⁵ que la molécula se encuentra a 23° , y (iii) comparar los cálculos para el modelo con un ángulo interanular de 40° , con el espectro electrónico de absorción en fase vapor en el cual se estima que la distribución de conformeros se encuentra centrada a 42° .¹⁶

El espectro electrónico de absorción en cristal ha sido obtenido por Dale¹⁷ y tal como se mencionó en la revisión bibliográfica, ha sido corregido por Suzuki, tomando en cuenta la interacción con el campo cristalino. De este modo se obtiene un valor de 4,96 ev (40.000 cm^{-1}) para la posición de la banda de conjugación en el espectro electrónico de absorción.

En la tabla VII se puede observar que el valor calculado para la transición correspondiente a la banda de conjugación en bifenilo plano es de 5,01 ev (40.410 cm^{-1}).

El espectro electrónico de absorción de bifenilo en solución de ciclohexano se ha obtenido experimentalmente y aparece en la figura 4-1. En él se puede observar que la posición del máximo de la banda de conjugación aparece a 5,01 ev (40.404 cm^{-1}).

15. Suzuki, H., Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, pag. 269, Academic Press, New York: 1967

16. Almendinger, A. y Bastiansen, O., Det. Kgl Norske Videnskabs Skrifter, 4, (1958)

17. Dale, J., Acta Chem. Scand, 11, 650 (1957)

Tal como se puede observar en la tabla VII, el valor calculado para la banda de conjugación de bifenilo a 20° de ángulo entre los anillos es de 5,07 ev (40.894 cm^{-1}) estando en una regular concordancia con el resultado experimental, ya que éste concuerda perfectamente con la energía de transición calculada para el conformero plano.

El espectro electrónico de bifenilo vapor ha sido obtenido experimentalmente y aparece también en la figura 4-1, observándose el máximo para la banda de conjugación a 5,23 ev (42.179 cm^{-1}).

Este espectro ha sido obtenido a 349°K (76°C), pero basándose en los estudios efectuados por Almasy y Laemmel¹⁸ sobre espectros electrónicos de bifenilo gas, la posición del máximo de la banda de conjugación no se ve muy afectada por la temperatura, por lo que este efecto no se consideró para los efectos de comparación.

Como se indica en la tabla VII, el valor calculado para la banda de conjugación de bifenilo a 40° de ángulo entre los anillos es de 5,26 ev (42.426 cm^{-1}) estando en buena concordancia con los resultados experimentales.

Para la fuerza del oscilador, en la tabla VII se observa un valor de 0,71 para el modelo a 40° de ángulo interanular. Este valor, como es usual en el método P.P.P., corresponde aproximadamente al doble del valor experimental de 0,37 que aparece en la tabla XV.

18 Almasy, F. y Laemmel, H., Helvetia Chim. Acta, 23, 2092 (1950)

Las dos primeras transiciones que aparecen en la tabla VII tienen características muy parecidas. Contrariamente a lo que ocurre con la banda de conjugación, éstas tienen polarización en el sentido del eje corto de la molécula de bifenilo. Esto trae como consecuencia solamente un leve aumento de la energía de transición para estas bandas al aumentar el ángulo entre los anillos.

La fuerza del oscilador para estas dos transiciones es cero en todos los conformeros de 0 a 90° de ángulo entre los anillos, lo que está indicando que se trata de transición prohibida.

La comparación de los valores calculados con los datos experimentales es difícil, ya que en el espectro en solución no aparece ninguna banda a una energía menor que la banda de conjugación, aunque todo indica que esta última la oculta (ver sección 2.2).

Como se observa en la tabla VII, las energías de las dos primeras transiciones son muy parecidas, lo que dificultaría aún más la visualización de estas transiciones en forma experimental.

Así como se indica más adelante (ver sección 4.2.1), se han hecho mediciones y cálculos con el fin de obtener la ubicación que tendría la banda correspondiente a las dos primeras transiciones que aparecen en la tabla VII.

Mediante estas mediciones y cálculos se llegó a la conclusión de que el hombro que se observa en el lado de menor energía de la banda de conjugación corresponde a una transición a 4,63 ev (37.369 cm^{-1}) de baja intensidad, por lo tanto prohibida y polarizada en el sentido del eje corto de la molécula.

Como se observa, estos valores se comparan favorablemente con los 4,74 ev y 4,77 ev (38.233 y 38.474 cm^{-1}), indicados en la tabla VII para bifenilo a 40° .

Energías de Deslocalización

La energía de deslocalización corresponde al aumento de estabilización de la energía electrónica π a partir de la molécula a 90° , en la cual se supone que no existe deslocalización alguna.

Esta energía en función del ángulo interanular se ha expresado como:

$$E_{\pi}(\theta) = 2\sum_{i=1}^6 \epsilon_i(\theta) - 2\sum_{i=1}^6 \epsilon_i'(\pi/2) \quad (3-5)$$

donde $\epsilon_i(\theta)$ es el autovalor autoconsistente de energía para el iésimo orbital molecular obtenido del cálculo P.P.P.. Con esta expresión se puede obtener la energía de deslocalización para el estado electrónico basal.

Para obtener esta energía para los estados electrónicos excitados hay que incluir la energía de transición a cada uno de esos estados para el conformero a un ángulo θ y para el conformero a 90° de ángulo entre los anillos.

La expresión para la energía de deslocalización del estado excitado j queda:

$$E_{\pi,j}(\theta) = E_{\pi}(\theta) + \alpha_j(\theta) - \alpha_j(\pi/2)$$

TABLA VIII

Energía de deslocalización de bifenilo en los estados electrónicos basal y primeros tres singuletes excitados, en kcal/mol.

θ	E_{π_0}	E_{π_1}	E_{π_2}	E_{π_3}
0	-11,27	-16,81	-15,65	-37,32
10	-10,86	-16,17	-15,24	-36,68
20	-10,29	-15,36	-14,21	-34,96
30	-9,00	-13,38	-12,69	-32,06
40	-7,23	-10,92	-10,23	-27,52
50	-5,20	-7,97	-7,28	-21,80
60	-3,20	-4,82	-4,35	-15,42
70	-1,53	-2,22	-1,99	-8,67
80	-0,14	-0,14	-0,14	-0,60
90	0,00	0,00	0,00	0,00

donde $\alpha_j(\theta)$ es la energía de transición al estado electrónico j en función del ángulo interanular θ .

En la tabla VIII se han representado las energías de deslocalización en función del ángulo interanular obtenidas mediante las expresiones anteriores, para el estado electrónico basal y los tres primeros estados singuletes excitados.

Como se puede observar y tal como se esperaba, la estabilización máxima se logra a 0° de ángulo entre los anillos, mientras que el conformero menos estable, desde el punto de vista de la deslocalización electrónica, es aquel con los anillos bencénicos perpendiculares uno del otro.

ii. 2-Fenilnaftaleno

Energías de Transición

Empleando la parametrización del bifenilo, inclusive la misma distancia para el enlace interanular, se realizaron cálculos completos de tipo P.P.P. para 2-fenilnaftaleno.

El sistema de numeración atómico empleado, aparece en la figura 1-1.

Se consideraron los estados singuletes con energías de transición desde el estado basal y menores de 7,0 ev.

Los cálculos se hicieron para conformeros con ángulos interanulares de 0 a 90° , cada 10° .

Las tres primeras energías de transición calculadas con fuerza de oscilador y momento de transición diferente de cero, se pueden asociar a los estados 1L_a , 1B_b , 1C_b , en la nomenclatura de Platt del 2-fenilnftaleno.

La energía de transición más baja, con fuerza de oscilador y momento de transición igual a cero, aparentemente correspondería a la transición ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$, que aparece como un leve hombro en el lado de menor energía del espectro electrónico de absorción en solución.

En la tabla IX aparecen los valores calculados para las energías de las transiciones ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$, ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$ y ${}^1C_b \leftarrow {}^1A$, del 2 fenilnaftaleno en función del ángulo interanular.

Observando esta tabla se puede apreciar como las energías de las transiciones ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$ y ${}^1C_b \leftarrow {}^1A$, aumentan drásticamente al aumentar el ángulo interanular.

Este efecto es más notorio aún para la transición ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$ que para la ${}^1C_b \leftarrow {}^1A$. Las otras dos transiciones también experimental cierta tendencia, aunque muy leve, a aumentar su energía al hacerlo el ángulo interanular.

Para comprobar la calidad de los cálculos, se debe comparar éstos con los datos experimentales para las energías de transición obtenidas de los espectros electrónicos de absorción.

El espectro electrónico de absorción en fase vapor de 2-fenilnftaleno, aparece en la figura 4-9. En ella se pueden observar claramente tres bandas con las siguientes energías: 4,54 ev (36.630 cm^{-1}) 5,25 ev

TABLA IX

Energía de las cuatro primeras transiciones observadas en el espectro de absorción de 2-fenilnaftaleno, en función del ángulo interanular, calculada mediante el método P.P.P.

θ	α_1		α_2		α_3		α_4	
	$({}^1L_D \leftarrow {}^1A)$		$({}^1L_a \leftarrow {}^1A)$		$({}^1B_D \leftarrow {}^1A)$		$({}^1C_D \leftarrow {}^1A)$	
grados	ev	cm ⁻¹						
0	4,09	32.988	4,32	34.843	4,98	40.166	5,80	46.980
10	4,09	32.988	4,32	34.943	4,99	40.245	5,82	46.941
20	4,10	33.069	4,33	34.924	5,01	40.408	5,83	47.022
30	4,12	33.230	4,36	35.166	5,05	40.731	5,86	47.264
40	4,15	33.472	4,39	35.408	5,12	41.295	5,91	47.667
50	4,18	33.714	4,42	35.650	5,23	42.183	5,97	48.151
60	4,21	33.156	4,45	35.891	5,37	43.312	6,11	49.280
70	4,24	34.601	4,48	36.133	5,52	44.522	6,17	49.764
80	4,26	34.359	4,49	36.214	5,72	46.135	6,43	51.861
90	4,26	34.359	4,49	36.214	5,74	46.296	6,43	51.861

(42.373 cm^{-1}) y 5,99 eV (48.309 cm^{-1}), que corresponderían a las transiciones ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$, ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$ y ${}^1C_b \leftarrow {}^1A$ respectivamente (sección 4.2.4). De la observación de la tabla IX se desprende que el modelo que más se aproxima a los datos experimentales es el de 50° de ángulo entre los anillos.

El espectro electrónico de absorción en solución de 2-fenilnaftaleno aparece en las figuras 4-8 y 4-10. En ellas se pueden distinguir claramente tres bandas con las siguientes energías: 4,37 eV (35.210 cm^{-1}), 5,02 eV (40.490 cm^{-1}) y 5,88 eV (47.390 cm^{-1}), que corresponderían a las transiciones ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$, ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$ y ${}^1C_b \leftarrow {}^1A$ respectivamente. También se observa un leve hombro a aproximadamente 3,83 eV (30.860 cm^{-1}) que corresponde a la transición ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ de muy baja intensidad.

Observando la tabla IX se puede apreciar que las energías de transición calculadas para el modelo a 30° se aproximan bastante bien a las obtenidas experimentalmente en solución.

Esto coincide con el valor de 30° para el ángulo entre los anillos calculado por Simonetta y col¹⁹, y por Nauman y col²⁰, y se acerca bastante al valor de $34^\circ 15'$ calculado por Tinland²¹.

19 Gamba, A., Rusconi, E. y Simonetta, M., Tetrahedron, **26**, 871 (1970)

20 Holloway, H., Nauman, R. y Wharton, J., op. cit.

21 Tinland, B., Theor. Chim. Acta, **11**, 385 (1968)

Debido a la carencia de datos de estructura determinados por difracción electrónica y de rayos X, no se pueden comprobar los cálculos para el 2-fenilnaftaleno, con datos experimentales de ángulos conocidos.

Energías de deslocalización

El cálculo de la energía de deslocalización de la nube electrónica π entre los anillos y a través del enlace interanular, se realizó en forma similar a la del bifenilo.

Para esto se empleó la ecuación 3-5, en donde el índice máximo de la sumatoria fue de 8, para el estado basal, y la ecuación 3-6, para los estados excitados.

Los resultados obtenidos para el estado electrónico basal, el primer singulete excitado y los tres singuletes siguientes cuyas transiciones desde el estado basal tienen una fuerza del oscilador mayor que cero, aparecen en la tabla X.

TABLA X

Energía de deslocalización de 2-fenilnaftaleno en los estados electrónicos basal y excitados, en kcal/mol, en función del ángulo entre los anillos.

θ	$E_{\pi_0}(^1A)$	$E_{\pi_1}(^1L_D)$	$E_{\pi_2}(^1L_A)$	$E_{\pi_3}(^1B_D)$	$E_{\pi_4}(^1C_D)$
0	-11,47	-15,39	-15,39	-29,00	-26,00
10	-11,27	-15,19	-15,19	-28,80	-25,33
20	-10,38	-14,07	-14,07	-27,21	-24,21
30	-9,14	-12,37	-12,13	-25,05	-22,28
40	-7,35	-9,89	-9,65	-21,65	-19,34
50	-5,29	-7,14	-6,90	-17,05	-15,90
60	-3,28	-4,43	-4,20	-11,81	-10,66
70	-1,59	-2,05	-1,82	-6,66	-7,58
80	-0,14	-0,14	-0,14	-0,60	-0,14
90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

3.3 CALCULO DE LA ENERGIA POTENCIAL

El cálculo de la energía potencial se ha llevado a cabo empleando un método semiclásico. Esto es, sumando la energía estérica calculada por el método descrito anteriormente con la energía de deslocalización calculada mediante el método de orbitales moleculares P.P.P., siendo ambas energías función del ángulo interanular θ .

Luego la ecuación empleada es:

$$E_T(\theta) = E_S(\theta) + E_{\pi}(\theta) \quad (3-7)$$

Para la energía estérica se ha considerado la calculada en la sección 3.1, empleando los potenciales de Bartell. Esta energía en función del ángulo interanular, aparece en la tabla IV.

Se ha supuesto que la energía estérica calculada para el estado electrónico basal no varía en los cuatro primeros estados electrónicos singletes excitados estudiados.

Esta suposición se basa en que el análisis de los órdenes de enlace calculados con el método P.P.P., que aparecen en las tablas XII y XIV, demuestra que en los estados electrónicos excitados los cambios de la distancia entre los átomos no enlazados es pequeña. Esto ocurre a pesar de que el enlace interanular se acorta, debido a que las distancias entre los átomos de carbono adyacentes se alargan compensando con un efecto contrario.^{21-a}

^{21-a} Holloway, H.; Nauman R. y Wharton, J., op. cit.

i) Bifenilo

Los resultados obtenidos para la energía potencial de bifenilo en función del ángulo interanular, empleando la relación 3-1, aparecen en la tabla XI y en la figura 3-2, en la cual no se ha dibujado la curva correspondiente al segundo estado excitado para mayor claridad, debido a una similitud con la curva del primero.

Al observar la figura 3-2 se puede apreciar que el mínimo para el estado electrónico basal de bifenilo aparece alrededor de 30° de ángulo interanular.

Al comparar con los datos experimentales obtenidos por difracción electrónica²² para bifenilo gas que dan un valor de 42° para el ángulo entre los anillos, se puede observar que existe una diferencia respecto del calculado. Esta diferencia se puede atribuir a las numerosas aproximaciones empleadas en el cálculo.

Sin embargo, la altura de la barrera de potencial para la torsión que se ha calculado en 1,7 kcal/mol se compara favorablemente con el valor experimental de 2,0 kcal/mol determinado por Katton y Lipincot²³.

Para el primer estado excitado el ángulo de equilibrio es menor y el mínimo de la curva aparece centrado alrededor de 25° . Igual cosa

22 Almennigen, A. y Bastiansen, O. op. cit.

23 Katton, J.E. y Lipincot, E.R., Spectrochim. Acta, 19, 627 (1959)

TABLA XI

Energía potencial de bifenilo en los estados electrónicos basal y primeros tres singuletes excitados, en kcal/mol, en función de ángulo entre los anillos.

θ	E_{T_0}	E_{T_1}	E_{T_2}	E_{T_3}
0	-5,09	-10,63	-9,47	-31,14
10	-5,35	-10,66	-9,73	-31,17
20	-6,40	-11,47	-10,32	-31,07
30	-6,82	-11,20	-10,51	-29,88
40	-6,32	-10,01	-9,32	-26,61
50	-5,03	-7,80	-7,11	-21,63
60	-3,41	-5,03	-4,56	-15,63
70	-1,89	-2,58	-2,35	-9,03
80	-0,56	-0,56	-0,56	-1,02
90	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42

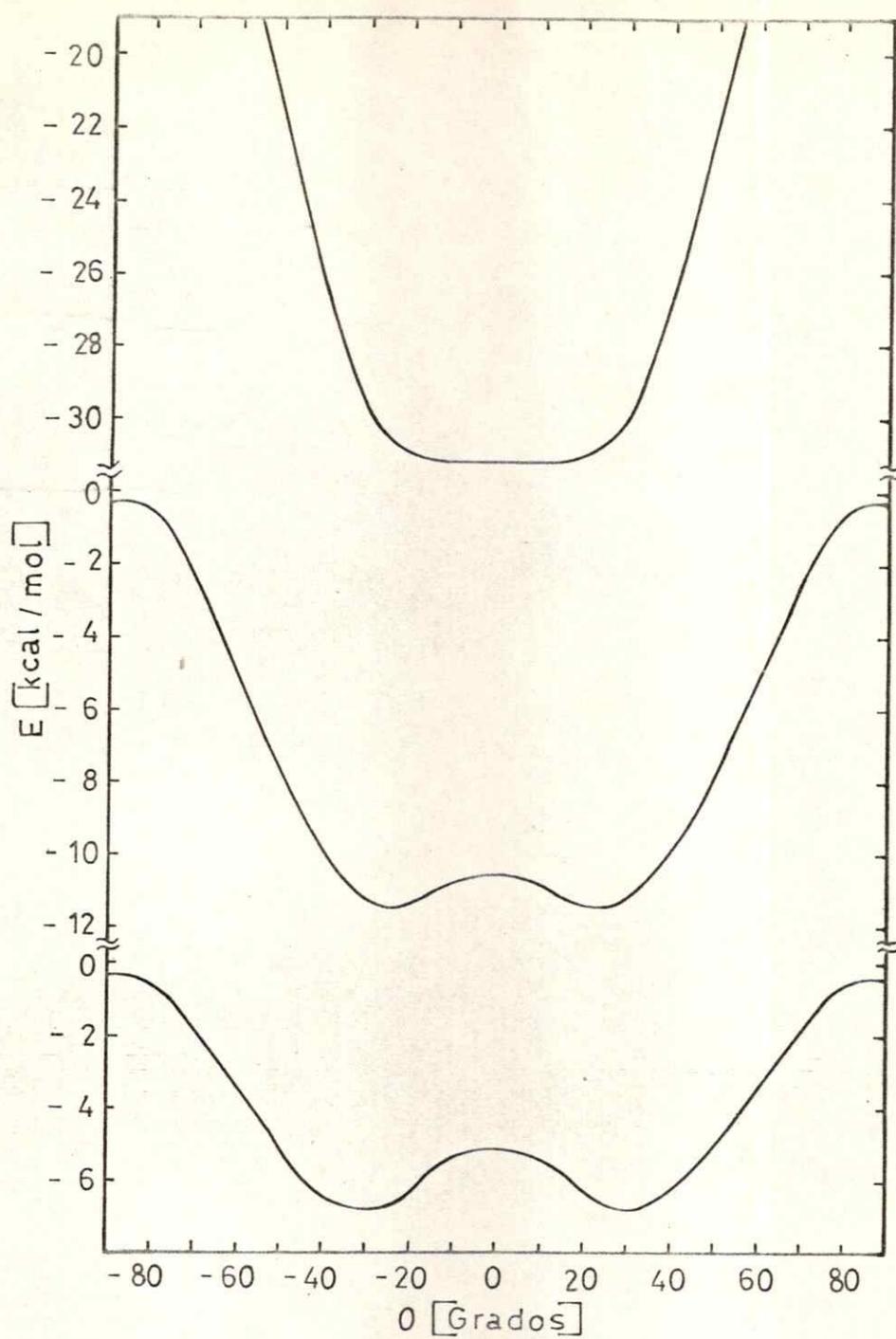


FIGURA 3-2 Energía potencial torsional de bifenílo en los estados electrónicos basal y primer y tercer singletes excitados.

se observa en el segundo estado excitado.

La curva para el tercer estado excitado, que sería el correspondiente a la transición electrónica que da origen a la banda intensa de conjugación, aparece en la figura con un mínimo para el ángulo interanular, de 0° .

Se observan además dos mínimos relativos a -10° y $+10^\circ$, siendo la barrera de energía de sólo 0,03 kcal/mol. Se puede entonces suponer que la curva de potencial tiene un mínimo ancho y plano que se extiende aproximadamente entre -25° y $+25^\circ$. El índice parcial del enlace interanular es mayor que el del estado fundamental, lo cual concuerda con un estado excitado de mayor planaridad. Esto se puede observar en la tabla XII, donde aparecen algunos órdenes parciales de enlace calculados por el método P.P.P. para el conformero de bifenilo con un ángulo interanular de 40° . Resulta claro el notable aumento, comparado con el estado basal, que experimenta el orden parcial del enlace entre los anillos al excitarse la molécula al tercer estado electrónico. Este aumento indica un incremento de las características de doble enlace, debido a la deslocalización electrónica cuyo efecto es el de aplanar la molécula.

En cambio, para los dos primeros estados electrónicos excitados, el aumento del orden parcial del enlace interanular es leve. Esto está en concordancia con el hecho de que el mínimo de la curva de energía potencial en función del ángulo interanular para estos estados se acerca más al del estado basal que al del tercer estado excitado.

TABLA XII

Ordenes parciales de algunos enlaces de bifenilo con 40° de ángulo interanular en los estados electrónicos basal y primeros tres singuletes excitados, calculados por el método P.P.P.

Estado electrónico	Enlaces			
	1-7	1-2	1-6	2-3
Basal	0,233	0,650	0,650	0,670
Primer excitado	0,306	0,558	0,558	0,586
Segundo excitado	0,303	0,559	0,559	0,586
Tercer excitado	0,507	0,449	0,449	0,750

ii) 2-Fenilnaftaleno

El cálculo de la energía potencial para el 2-fenilnaftaleno se ha llevado a cabo en forma similar al del bifenilo, partiendo de la ecuación 3-7.

Para la energía π o de deslocalización, se ha empleado la calculada en la sección 3.2.3 (ver tabla X).

Se ha utilizado la misma energía estérica calculada para bifenilo. Esto se ha realizado debido a que la literatura no reporta constantes de fuerza para 2-fenilnaftaleno y considerando la similitud de los sistemas interactuantes.

Los resultados obtenidos para el estado basal de 2-fenilnaftaleno y los estados excitados considerados en este trabajo, aparecen en la tabla XIII y en la figura 3-3.

El mínimo de la curva para el estado basal, está entre 30 y 40°, notándose un desplazamiento hacia ángulos mayores respecto al bifenilo en concordancia con lo obtenido en la sección 3.2.3. Sin embargo, este ángulo para el mínimo es aún bajo si se compara con los cálculos para las energías de transición, que predicen un ángulo de alrededor de 50° (sección 3.2.3).

La barrera de rotación a 0° respecto al mínimo es de 1,67 kcal/mol, siendo muy similar a la del bifenilo.

Para el primer estado excitado, el mínimo de la curva se ha desplazado hacia ángulos menores, ubicándose entre 20 y 30°, con una

TABLA XIII

Energía potencial de 2-fenilnaftaleno en los estados electrónicos basal y primeros cuatro singuletes excitados, en kcal/mol, en función del ángulo interanular.

θ	E_{T_0} (1A)	E_{T_1} (1L_b)	E_{T_2} (1L_a)	E_{T_3} (1B_b)	E_{T_3} (1C_b)
0	-5,29	-9,21	-9,21	-22,82	-19,82
10	-5,76	-9,68	-9,68	-23,29	-19,82
20	-6,49	-10,18	-10,18	-23,32	-20,32
30	-6,96	-10,19	-9,95	-22,87	-20,10
40	-6,44	-8,98	-8,74	-20,74	-18,43
50	-5,12	-6,97	-6,73	-16,88	-15,73
60	-3,49	-4,64	-4,41	-12,02	-10,87
70	-1,85	-2,41	-2,18	-7,02	-7,94
80	-0,56	-0,56	-0,56	-1,02	-0,56
90	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42

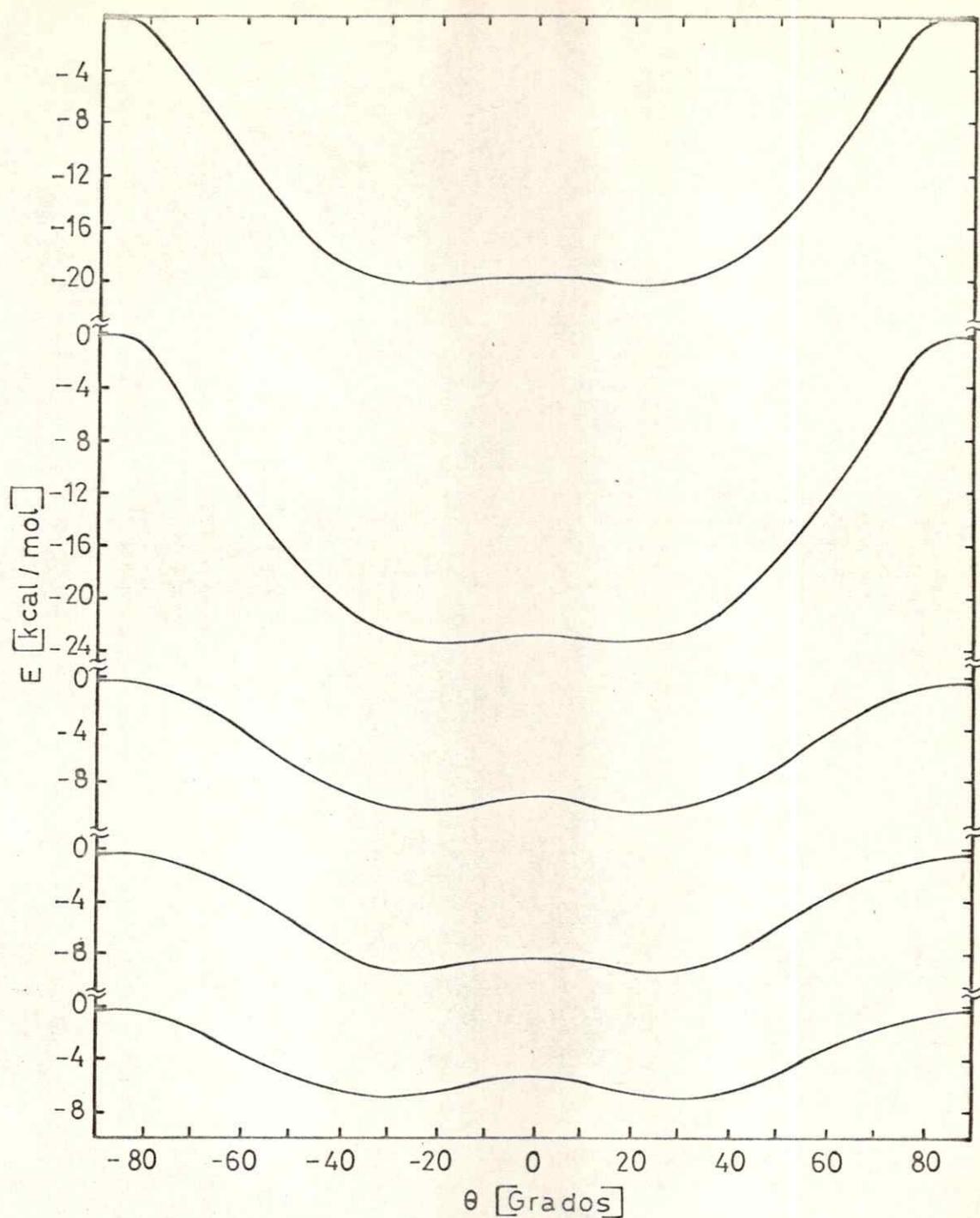


FIGURA 3-3 Energía potencial torsional de 2-fenilnaftaleno en los estados electrónicos basal y primeros cuatro singuletes excitados.

barrera de torsión a 0° , respecto al conformero de 30° , de 0,98 kcal/mol.

La curva para el segundo estado excitado presenta un mínimo a 20° con una barrera de torsión de 0,97 kcal/mol.

El tercer y cuarto estado excitado tienen una barrera de torsión de 0,5 kcal/mol y los mínimos de sus curvas están a 20° de ángulo entre los anillos.

Un análisis cualitativo de estas curvas permite visualizar una tendencia hacia la coplanaridad a medida que aumenta la energía de los estados excitados. Esto se puede atribuir a una mayor participación de la energía de deslocalización a través de los anillos en los estados excitados superiores.

El conformero de 2-fenilnaftaleno de 40° tiene un orden parcial del enlace interanular (ver tabla XIV) menor que el conformero correspondiente de bifenilo (tabla XII). En cambio las energías de deslocalización calculadas para bifenilo y 2-fenilnaftaleno, a un mismo ángulo interanular, (tablas VIII y X) son levemente mayores para esta última moléculas. Lo que concuerda con las mayores dimensiones del sistema π del 2-fenilnaftaleno. Esta contradicción está indicando que la geometría común empleada, para ambas moléculas en el cálculo P.P.P., no es una buena aproximación. Su empleo se debió exclusivamente a que no existen actualmente en la literatura, determinaciones de la estructura de 2-fenilnaftaleno.

TABLA XIV

Ordenes parciales de algunos enlaces de 2-fenilnaftaleno con 40 y 50° de ángulo interanular en los estados electrónicos basal y primeros cuatro singuletes excitados, calculados por el método P.P.P.

Estado Electrónico	Angulo entre los anillos			
	40°	50°		
	Enlace 2-11	Enlaces 2-11	1-2	3-4
1_A	0,225	0,191	0,728	0,745
1_{L_D}	0,314	0,276	0,609	0,630
1_{L_a}	0,307	0,260	0,494	0,586
1_{B_D}	0,340	0,308	0,614	0,626
1_{C_D}	0,347	0,304	0,685	0,666

CAPITULO 4

TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIALES Y METODOS

4.1.1 Solventes

Todos los solventes espectroscópicos usados fueron marca Merck tipo Uvasol.

Estos fueron empleados directamente, sin otra purificación, después de comprobarse que no presentasen absorciones anómalas debido a impurezas.

El solvente empleado para obtener espectros de absorción a temperaturas mayores que la del ambiente fue isooctano. Este tiene la ventaja de ser transparente hasta 220 nm y de tener un punto de ebullición de 372°K (99°C).

Para los espectros a 77°K (-196°C), se empleó una mezcla de 2,2-dimetilbutano y n-pentano en proporción 8:3, que forma un vidrio muy transparente a bajas temperaturas, pero que impide obtener espectros de absorción en la zona de bajas longitudes de onda, ya que presenta un 50% de transmitancia a 210 nm.

El solvente empleado en los espectros a temperatura variable fue 2-metilbutano, que aunque no forma vidrio, su punto de fusión de 113°K (-160°C) permite su uso hasta esa temperatura, teniendo además la ventaja de presentar un 70% de transmitancia a 210 nm.

4.1.2 Solutos

i) Bifenilo: El compuesto original era de grado técnico de Hopkins y Williams Ltd., que fue recristalizado cuatro veces en metanol, sublimado en dedo frío y finalmente sometido a una sublimación fraccionada, mediante un equipo diseñado por Berg y col.¹ Con este tratamiento se obtuvo bifenilo con un punto de fusión de 69-70°C.

ii) Fluoreno: También era de Hopkins y Williams Ltd. Fue sometido a cuatro recristalizaciones en etanol, dos sublimaciones en dedo frío y una sublimación fraccionada. El compuesto final presentaba un punto de fusión de 115°C.

iii) 9,10-Dihidrofenantreno: El compuesto inicial de K y K Labs. presentaba un leve color amarillo que después de cuatro recristalizaciones en metanol desaparecía para dar un producto blanco cristalino de punto de fusión de 35°C.

iv) 2-Fenilnaftaleno: El compuesto empleado inicialmente era de K y K Labs., que fue sometido a cuatro recristalizaciones en etanol, dos sublimaciones en dedo frío y una sublimación fraccionada. Debido a que el compuesto final todavía presentaba un espectro de absorción con bandas debido a impurezas, tal como lo reportara Holloway,² se procedió a sintetizar 2-fenilnaftaleno con el fin de obtener el producto

1 a) Berg, E.W. y Hartlage, F.R., Anal. Chim. Acta., **33**, 173 (1965)

b) Berg, E.W. y Hartlage, F.R., ibid., **34**, 46 (1966)

c) Reed, K.P. y Berg, E.E., ibid., **37**, 472 (1967)

2 Holloway, H., Ph. D. Dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana: 1967

puro. Con este objeto se sintetizó primeramente, peróxido de di-2-naftoilo, según el procedimiento de Kharash y Dannley.³ A una suspensión de 2,5 gr de peróxido de sodio en 28,6 ml de acetona se le agregó lentamente una solución de 10 g de cloruro de 2-naftoilo en 14,3 ml de acetona, manteniendo la temperatura a 0°C. Luego se agregaron 0,3 ml de agua y se continuó agitando por 20 hrs. a baja temperatura. Se agregaron 57,4 ml de agua y se filtró al vacío. El precipitado se lavó con dioxano y éter de petróleo fríos. Se obtuvieron 4,82 grs de peróxido seco, que se disolvieron en 125 ml de benceno y se reflujo durante 43 hrs. según el método de Hey y Walker.⁴ Después se agregó una solución de hidróxido de sodio al 10% y se reflujo durante 3 hrs adicionales. Luego se concentró en un evaporador rotatorio y se secó, obteniéndose 0,38 grs de 2-fenilnaftaleno. Después de sublimarse en el dedo frío y en el sublimador fraccionado, se obtuvo un producto blanco cristalino de punto de fusión de 102°C que presentaba un espectro de absorción en el cual no aparecían las bandas debido a impurezas.

v) 1,2-Benzofluoreno: El compuesto original era de Aldrich Inc. de más de 99% de pureza. Este fue sometido a dos sublimaciones fraccionadas, obteniéndose un producto blanco cristalino de punto de fusión de 188°C.

3 Kharash, M.S. y Dannley, R.L., J. Org. Chem., 10, 410 (1945)

4 Hey, D.H. y Walker, W.E. J. Chem. Soc., 2217 (1948)

vi) 5,6-Dihidrocriseno: Se sintetizó empleando el método de Hunt y Lindsay.⁵ A una suspensión de 5 grs de criseno en 100 ml de 1,2-dimetoxietano seco, se le agregó una suspensión de sodio en decalina, agitando en atmósfera de nitrógeno y manteniendo la temperatura entre 19 y 24°C. Después de 5 hrs se formó el compuesto de color verde oscuro correspondiente a un aducto de sodio y criseno. Se concentró y se agregaron 25 ml de etanol. Se filtró el exceso de criseno sin reaccionar y se concentró el filtrado obteniéndose el 5,6-dihidrocriseno. Después de cuatro recristalizaciones en una mezcla de benceno agua (1:1) se sublimó en dedo frío y posteriormente en el sublimador de fraccionamiento. La identificación del compuesto se realizó por medio de sus espectros de resonancia magnética nuclear, infrarrojo, y ultravioleta. El punto de fusión para el producto final fue de 150°C, que coincide con el reportado por Lang y col.⁶ para el compuesto puro.

4.1.3 Técnicas Espectroscópicas

i) Espectros de Absorción en Solución: Todos los espectros de absorción fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro de doble haz, Cary 17.

Los espectros de absorción en solución a temperatura ambiente,

5 Hunt, S.E. y Lindsay, A.S., J. Chem. Soc. 2227 (1958)

6 Lang, K.F.; Ruffleb, H.; Frostzheim, M; y Kalowy, J., Chem. Ber., 98, 593 (1965)

fueron obtenidos en celdas de cuarzo cuadradas de 1 x 1 cm, en una sala a la temperatura controlada de 298°K (25°C). Se empleó como referencia el solvente puro. El rango de concentraciones utilizadas fue de $1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ M.

Los espectros a temperaturas mayores que la del ambiente, fueron obtenidos haciendo circular agua, cuya temperatura fue controlada mediante un baño termostático Lauda 2K, por los portaceldas del espectro fotómetro provistos de camisas de calefacción.

Para los espectros a temperatura variable, bajo la del ambiente, se empleó un dewar cilíndrico con ventanas de cuarzo planas y paralelas, dentro del cual se suspendió un portaceldas de cobre provisto de una varilla de aluminio que fue fijado al tapón de goma del dewar mediante una guía con tornillo. El nitrógeno gaseoso empleado como refrigerante, proveniente de un cilindro a presión, fue secado en un tubo con sílica gel y luego conectado a un serpentín de cobre de 9,8 mm d.e. y sumergido en un dewar de 5 lts de capacidad, con nitrógeno líquido. El nitrógeno gaseoso enfriado fue conducido al dewar óptico mediante mangueras aisladas térmicamente con espuma de poliuretano. La temperatura fue controlada por el flujo de gas a través de un regulador de presión conectado a la salida del cilindro de nitrógeno. La medición de la temperatura se efectuó mediante un termopar de cobre-constantán sumergido dentro de la celda, y conectado a un potenciómetro. La temperatura más baja obtenida con este sistema, fue de alrededor de 153°K (-120°C).

Los espectros a la temperatura de ebullición de nitrógeno (77°K) fueron obtenidos sumergiendo la celda con su portacelda, directamente en nitrógeno líquido dentro del dewar óptico. Para evitar la condensación de agua en las ventanas ópticas del dewar se purgó el compartimento de muestra con nitrógeno seco a temperatura ambiente. La solución presentaba una fuerte contracción debida a la baja temperatura, lo que producía un atascamiento del tapón de teflón. Al volver la solución a temperatura ambiente este atascamiento impedía la libre expansión induciendo el estallido de la celda. Esto fue solucionado colocando un pequeño alambre en forma de U invertida entre el tapón y la celda de modo que el sello no fuera hermético y no se produjera la contracción del tapón. Debido a las burbujas producidas por el nitrógeno en ebullición, fue necesario registrar el espectro a muy baja velocidad con una respuesta muy lenta de la pluma y colocando en el haz de referencia, además de la celda con solvente, un filtro neutro de malla provisto por el fabricante del espectrofotómetro.

ii) Espectros de absorción en vapor: Para esto se empleó una celda cilíndrica de cuarzo de 10 cm de largo calefaccionada por un alambre de nicromo enrollado en espiral. La resistencia de este calefactor era de 160 ohms, lo que al aplicar un potencial de 0 a 100 V, mediante un transformador variable, permitía lograr una temperatura de hasta 443°K (170°C).

La muestra, que consistía en una pequeña cantidad del compuesto sólido, se colocaba en el fondo de la celda y luego se calentaba

suavemente, cuidando que el compuesto no sublimase en las caras ópticas de la celda.

La temperatura fue medida con un termopar de cobre-constantán dentro de la celda y conectado a un potenciómetro para medir el potencial desarrollado.

En el compartimiento de referencia se colocó una celda cilíndrica de cuarzo vacía, de 10 cm de longitud.

iii) Espectros de emisión: Los espectros de fluorescencia fueron obtenidos mediante un equipo modular de alta resolución.

La fuente de radiación consistió en una lámpara de xenón-mercurio de 1000 Watts en un compartimiento Schoeffel provisto de su fuente de poder.

El haz de radiación luego entraba a un monocromador de un metro de distancia focal Hilger y Watts, modelo Monospek 1000, que determinaba la longitud de onda de la radiación de excitación.

Luego el haz se hacia incidir sobre la muestra colocada en una cubeta cuadrada de cuarzo, libre de fluorescencia, de 1 por 1 cm con las cuatro caras ópticas.

La radiación emitida era registrada a 90° respecto de la incidente, mediante un monocromador, de doble paso óptico, Perkin Elmer modelo E-1 provisto de barrido automático.

La detección se efectuó mediante un fotomultiplicador EMI 9558 QB,

amplificándose la señal con un amplificador de corriente alterna perteneciente al espectrofotómetro E-11, registrándose luego en un inscriptor Leeds and Northrup modelo Speedomax W.

No fueron consideradas las variaciones debidas a la no linealidad de la respuesta del equipo de emisión, en función de la longitud de onda. Por consiguiente, los espectros registrados no fueron sometidos a ninguna corrección.

4.2 ESPECTROS Y DISCUSION

4.2.1 Bifenilo

En el rango de 350 a 200 nm el espectro electrónico de absorción de bifenilo en solución, a temperatura ambiente, consiste en una banda ancha, sin estructura, que en ciclohexano aparece centrada a 247,5 nm (40.404 cm^{-1}) con un coeficiente de extinción máximo de 17.900, tal como se observa en la figura 4-1.

El espectro de absorción a 77°K en una matriz rígida de 2,2-dimetilbutano-n-pentano, tal como aparece en la figura 4-2, muestra un afinamiento de la banda respecto del espectro a temperatura ambiente en el mismo solvente. El ancho medio de la banda a 298°K es de 6.196 cm^{-1} , mientras que a 77°K es de 5.310 cm^{-1} .

Tal como se mencionó en la sección 2.2, existen bastantes evidencias como para suponer que esta banda ancha oculta al menos dos bandas, las correspondientes a las transiciones ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ y ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$.

Los espectros de absorción de derivados de bifenilo con sustituyentes en posición orto que produzcan un efecto estérico, presentan desde un leve hombro en el lado de menor energía de la banda ancha, como en el caso del 2-metilbifenilo,⁷ hasta una banda claramente diferenciada en el caso del 2,2',6,6'-tetrametilbifenilo.⁸

7 King, J.R. Ph. D. Dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana: 1969

8 Rao, C.N., Espectroscopía Ultravioleta y Visible, Editorial Alhambra, Madrid: 1970

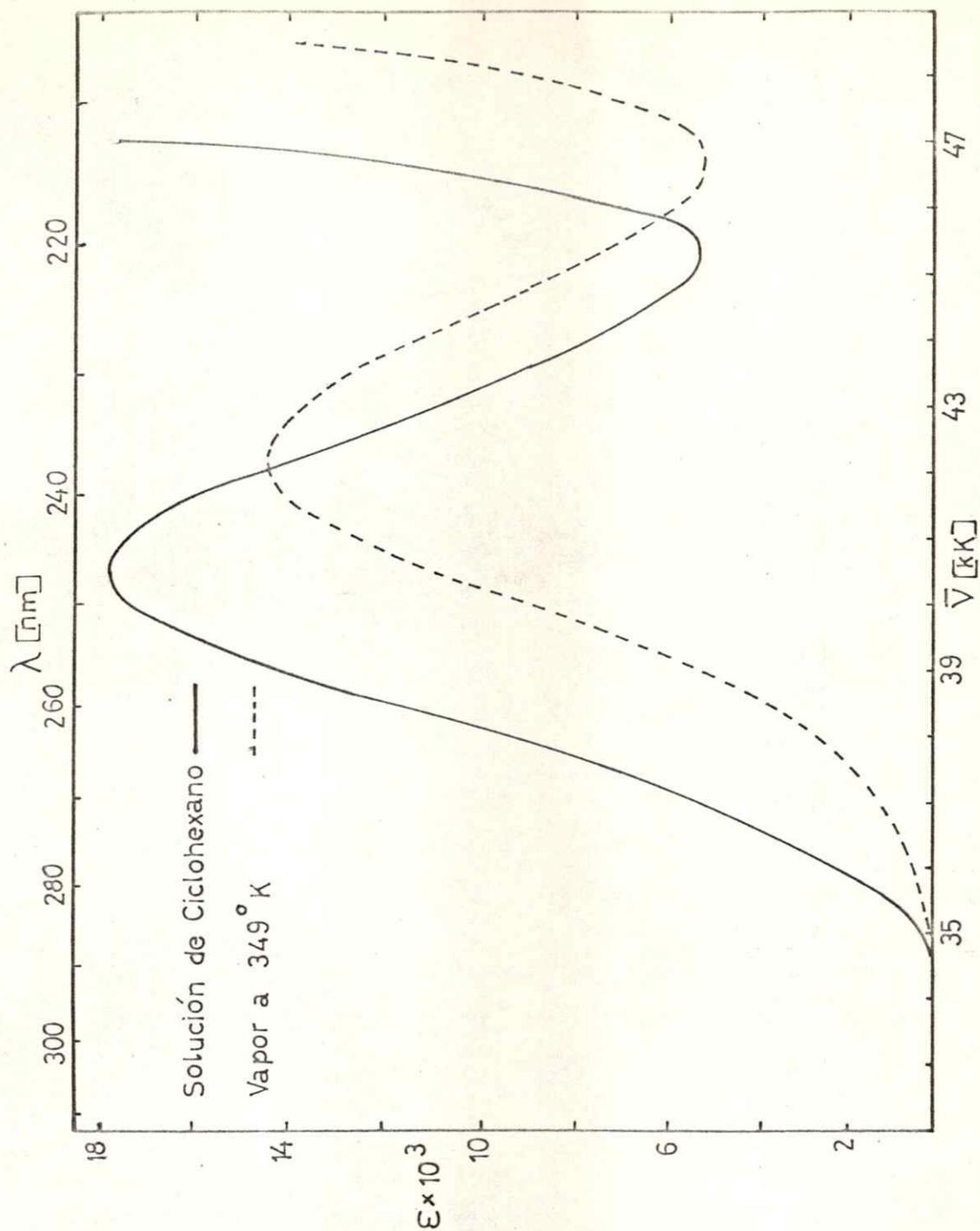


FIGURA 4-1 Espectros de absorción de bifenilo vapor a 349° K y en ciclohexano a temperatura ambiente.

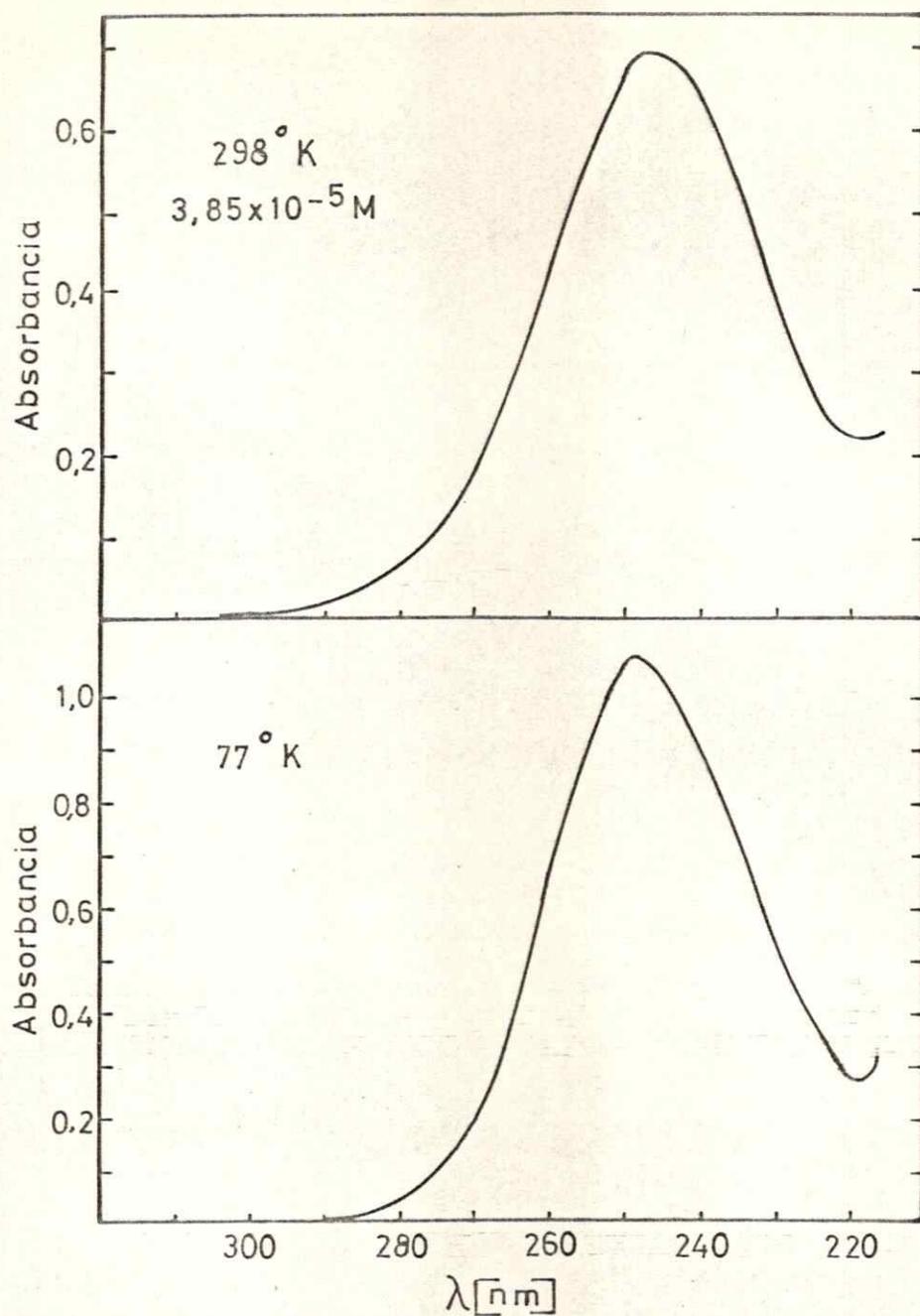


FIGURA 4-2 Espectros de absorción de bifenilo a 298 y 77° K en 2,2-dimetilbutano y n-pentano (8:3).

El ángulo interanular para el bifenilo en solución se ha estimado en 23° .⁹ En el caso de sustituyentes en las posiciones orto, el ángulo debería ser mayor debido al impedimento estérico.

Este efecto estérico trae como consecuencia un fuerte corrimiento hipsocrómico de la banda correspondiente a la transición ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$, polarizada en el sentido del eje largo de la molécula, debido a la disminución de la conjugación entre los anillos aromáticos.

En cambio la banda correspondiente a la transición ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$, polarizada en el sentido del eje corto de la molécula, y por lo tanto menos sensible a variaciones de la conjugación a lo largo de la molécula, no experimentaría un corrimiento hipsocrómico intenso, apareciendo como un hombro o una banda según sea el grado del efecto estérico.

Ajuste de bandas en fase vapor

El espectro de absorción de bifenilo en fase vapor presenta un corrimiento hipsocrómico y un efecto hipocrómico respecto al espectro en solución, tal como se observa en la figura 4-1.

Al obtener por el método señalado en la sección 4.1.3 el espectro de absorción de bifenilo en fase vapor, se observa un leve hombro en el lado de menor energía de la banda ancha.

⁹ Suzuki, H. Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, cap. 12 Academic Press, New York: 1967

Este hombro correspondería a la transición ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$, que aparecería como consecuencia de un menor corrimiento hipsocrómico de la banda correspondiente, en relación a la de la ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ que está polarizada longitudinalmente y por lo tanto más sensible a las variaciones de la conjugación.

Experimentalmente por difracción electrónica, se ha determinado que el ángulo interanular en fase vapor de bifenilo, es de alrededor de 42° .¹⁰ Este aumento del ángulo respecto al del bifenilo en solución, se traduciría en la disminución de la conjugación, que explicaría la separación de las bandas antes descritas.

Para determinar si el hombro observado corresponde efectivamente a otra transición electrónica, se ha procedido a descomponer el espectro en bandas componentes, después de descartar la posibilidad de que se trate de una subbanda vibracional caliente, según se describe más adelante. Esta descomposición se realizó mediante un programa de computación elaborado por Spindler y col.¹¹

El programa, en FORTRAN IV, permite descomponer la envolvente de un espectro electrónico en gaussianas asimétricas, lo cual es realizado mediante un proceso iterativo, que converge, si el número de bandas

10 Almennigen, A. y Bastianse, O., Det. Kgl. Norske Videnskabs Selskabs Skrifter, 4, (1958)

11 Klabuhn, B., Spindler, D. y Goetz, H., Spectro. Chim. Acta., 29A, 1283 (1973)

exigidas, lo permite.

La forma de las gaussianas asimétricas es la siguiente:

$$\epsilon = \epsilon_{\max} \exp \left\{ - \left[\frac{(\nu_0 - \nu) \nu_0}{\gamma \nu} \right]^2 \right\} \quad (4-1)$$

siendo ϵ_{\max} el coeficiente de extinción máximo, ν_0 la energía en cm^{-1} y γ el ancho medio de la banda. Es necesario entregarlo al programa estos parámetros para cada una de las bandas pedidas y el número de éstas.

El programa original ha sido modificado de modo de poder entregarle los datos espectrales en unidades de longitud de onda en lugar de hacerlo en número de onda, efectuando luego una interpolación de Lagrange,¹² seguido de un suavizamiento mediante un ajuste a un polinomio de cuarto grado.¹³

Como resultado, el programa entrega para cada iteración los valores de la ubicación del máximo, y ancho de cada una de las bandas pedidas.

Además de los parámetros anteriores, al lograrse la convergencia, se entrega el valor de la fuerza del oscilador para cada banda.

El programa da también un listado en que aparecen para cada valor de la abscisa en cm^{-1} , la intensidad del espectro original, la intensidad

12 Kao, S.S., Computer Applications of Numerical Methods, p. 242, Addison Wesley Publishing Co., Reading: 1972

13 Savitsky, A. y Golay, M., Anal. Chem., 36, 1627 (1964)

de cada una de las bandas ajustadas, y la diferencia entre la suma de las intensidades de las bandas ajustadas y la intensidad del espectro original.

El programa incluso grafica la diferencia entre las bandas ajustadas y el espectro original.

Al aplicar el programa de ajuste al espectro de absorción de bifenilo en fase vapor, se observó que solamente se logra convergencia al ajustar dos bandas.

La banda ajustada más intensa tiene una intensidad igual a la banda de conjugación observada en el espectro experimental.

Debido a que el método empleado para obtener el espectro de absorción en fase vapor no permite conocer la concentración, no es posible determinar directamente el coeficiente de extinción máximo.

Para eso se han empleado los valores de coeficientes de extinción molar en función de la temperatura de Almasy y Laemmel,¹⁴ extrapolando a la temperatura en que se ha obtenido el espectro.

Los resultados obtenidos para la posición de las bandas, su ancho de banda medio, su coeficiente de extinción máximo y su fuerza del oscilador, aparecen en la tabla XV.

Se ha denominado banda I a la banda de poca intensidad que aparece en el lado de menor energía de la banda intensa o de conjugación,

¹⁴ Almasy, F. y Laemmel, H., Helvetica Chim. Acta., 23, 2092 (1950)

TABLA XV

Parámetros de las dos bandas ajustadas a la primera banda observada en el espectro de absorción de bifenilo en fase vapor.

	Banda I	Banda II
Long. de onda (nm)	267,6	237,1
Número de onda (cm^{-1})	37.369	42.179
Ancho de Banda (cm^{-1})	1.653	3.318
Coef. Ext. Molar (lt/mol cm)	549	14.410
Fuerza del Oscilador	0,00696	0,36858

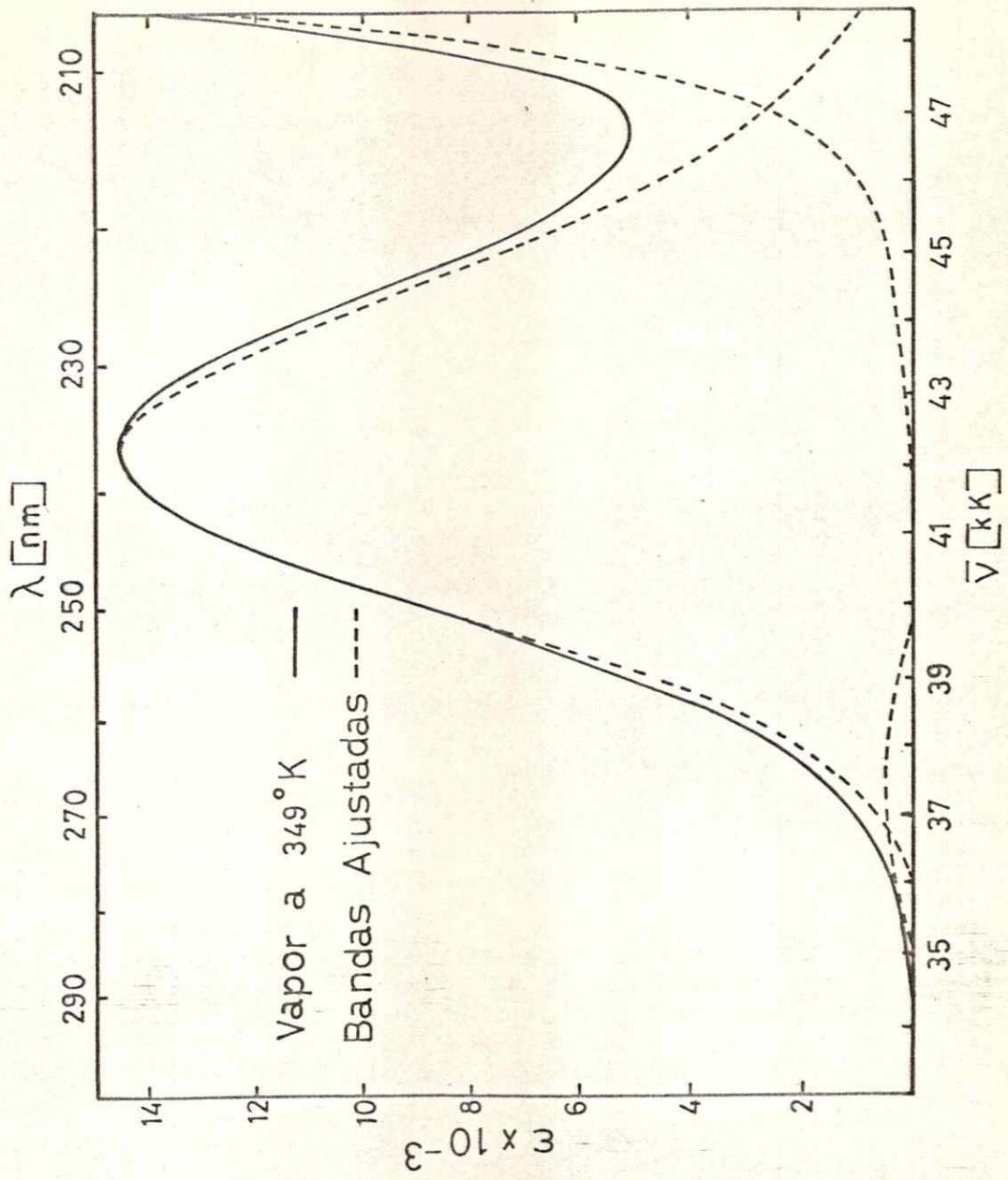


FIGURA 4-3 Espectros de absorción de bifenilo vapor a 349°K y bandas ajustadas.

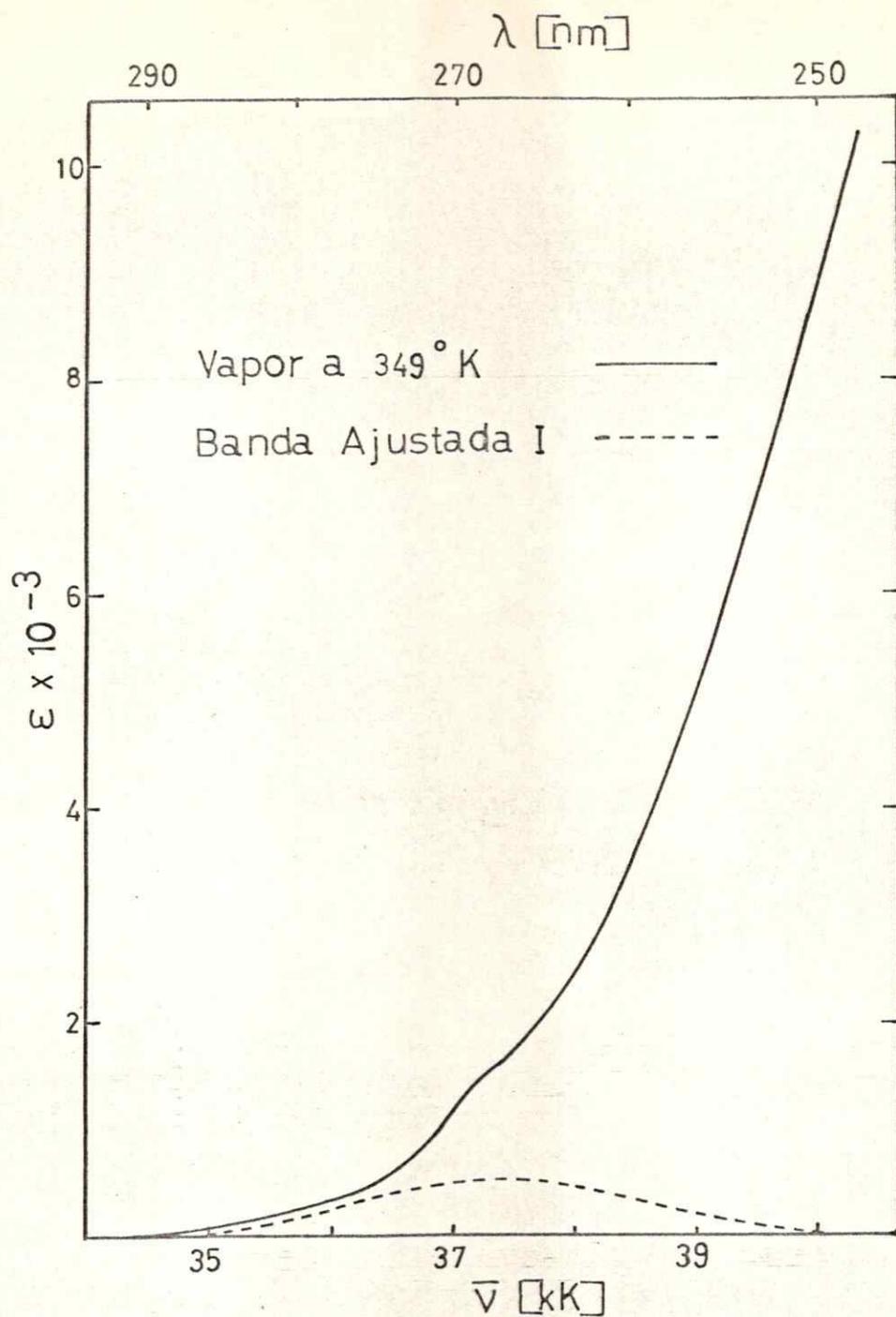


FIGURA 4-4 Extremo de menor energía de la banda de absorción observada de bifenilo vapor a 349°K y banda ajustada I.

siendo denominada esta última como banda II.

En la figura 4-3 aparece el espectro de absorción de bifenilo en fase vapor a 349°K (76°C), además de las dos bandas ajustadas, y la diferencia entre la suma de estas dos y el espectro experimental. Esta última sería correspondiente a una banda cuyo máximo se encontraría ubicado a mayor energía.

En la figura 4-4, que corresponde a una ampliación de la figura 4-3, se puede observar el leve hombro en el espectro en fase vapor de bifenilo, al que corresponde la banda ajustada de baja intensidad.

Para descartar la posibilidad de que el hombro, y en consecuencia la banda I, fuese originada por bandas vibrónicas calientes de la banda de conjugación, se obtuvieron espectros de bifenilo en fase vapor con la misma concentración a varias temperaturas.

El cociente entre las intensidades de los máximos de las bandas I y II se mantiene prácticamente constante a las diferentes temperaturas medidas, eliminándose de esta manera, la posibilidad de bandas calientes.

Banda oculta en solución

Tal como se mencionó en la sección 2.2, Berlman y Streingraber¹⁵ postularon la existencia de al menos dos bandas que darían origen a la banda de conjugación de bifenilo.

15 Berlman, J.B. y Steingraber, O., J. Chem. Phys., 21, 403 (1965)

Para demostrar la existencia de estas bandas y calcular su intensidad, se ha hecho uso del ajuste de bandas para bifenilo en estado vapor, es decir, se partirá con la suposición de que las bandas I y II también se encuentran en el espectro en solución. Se supondrá, además, que mantienen la misma relación de intensidades, aunque no la misma separación entre los máximos.

Si se asigna al máximo de la banda II un coeficiente de extinción de 17.900, que es el coeficiente de extinción máximo del espectro en solución de la banda a 247,5 nm, la de baja intensidad, por la relación existente entre ambas, resulta con un coeficiente de extinción máximo de 684. Esto se compara muy favorablemente con el valor de 700 estimado por Berlman y Steingraber.

Para ubicar la posición de la banda I en el espectro de absorción en solución, se emplearon los espectros de absorción en solución del 2-metilbifenilo y 2,2'-dimetilbifenilo. Los espectros de estas moléculas permiten determinar la ubicación de la banda correspondiente a la transición ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ en cada uno de ellos, ya que esta banda aparece diferenciada.

Estas ubicaciones fueron corregidas por el efecto del grupo metilo, estimándose este efecto a partir de la diferencia entre la posición de los máximos de las bandas correspondientes a la transición ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ en benceno y tolueno.

Para el 2,2'-dimetilbifenilo, cuya banda de baja intensidad aparece a 38.023 cm^{-1} , se restó dos veces al valor de 1.056 cm^{-1} , obteniéndose 35.911 cm^{-1} para la ubicación corregida de la banda I.

Suzuki¹⁶ ha calculado los valores correspondientes al ángulo interanular de bifenilo, 2-metilbifenilo, y 2,2'-dimetilbifenilo en solución, siendo éstos 23, 58 y 70° respectivamente.

Haciendo un gráfico de la posición corregida del máximo de la banda I en función del ángulo interanular, se encuentra que el valor extrapolado a 23° es de 285 nm (35.088 cm^{-1}), el que correspondería a la ubicación del máximo de la banda I de bifenilo en solución. Empleando esta banda, con la posición e intensidad antes indicada, se ha calculado el tiempo de vida media de fluorescencia mediante la ecuación de Forster¹⁷:

$$\frac{1}{\tau_{0c}} = 2,88 \times 10^{-9} n^2 \int \frac{(2\nu_0 - \nu)^2}{\nu} \epsilon(\nu) d\nu \quad (4-2)$$

Donde ν_0 es la línea de simetría entre los máximos de la banda de menor energía del espectro de absorción y de la banda de mayor energía del espectro de fluorescencia; n es el índice de refracción del

16 Suzuki, H., op. cit., pag. 282

17 Forster, T., Fluoreszenz Organische Verbindungen, Vanderhoeck und Ruprecht, Göttingen: 1951

solvente, en este caso ciclohexano, a la longitud de onda del centro de gravedad del espectro de fluorescencia; ν es el número de onda que cubre el rango del espectro de absorción y $\epsilon(\nu)$ el coeficiente de extinción máximo en función de ν .

La ecuación de Forster fue desarrollada para calcular tiempos de vida media de moléculas que presenten una buena imagen especular entre su espectro de absorción y fluorescencia. Por lo tanto, su aplicación estricta no es válida para el caso de bifenilo, el que dista mucho de tener imagen especular. En todo caso sirve para dar cuenta, al menos en forma aproximada, del tiempo de vida medio calculado.

Para su aplicación se empleó el índice de refracción de ciclohexano de 1,4525 y ν_0 obtenido de la intersección del espectro de fluorescencia y la primera banda ajustada de absorción, estando ambas curvas dibujadas con una misma intensidad relativa. Tal como se puede observar en la figura 4-5, el valor de ν_0 obtenido fue de 33.700 cm^{-1} .

La ecuación 4-2 fue integrada numéricamente empleando el método de Simpson¹⁸ para valores de número de onda cada 150 cm^{-1} .

El resultado obtenido aparece en la tabla XVI.

Otro de los métodos para calcular tiempos de vida de media emisión, es el de Strickler y Berg.¹⁹ La ecuación deducida por ellos es la siguiente:

18 Margenau, H. y Murphy, G., Las Matemáticas de la Física y de la Química, p. 593, Edesa, Madrid: 1952

19 Strickler, S.J. y Berg, R.A., J. Chem. Phys. 37, 814 (1962)

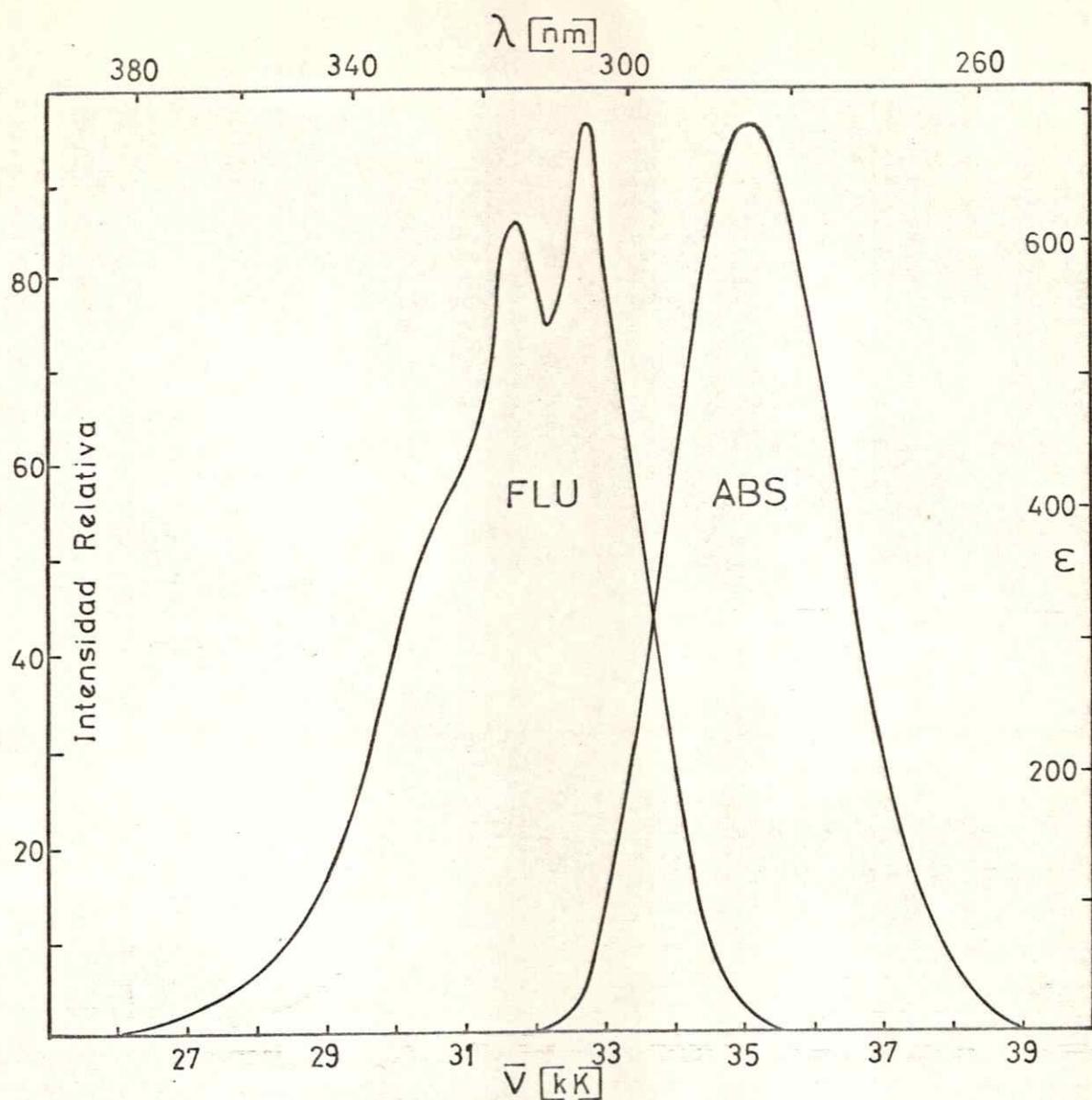


FIGURA 4-5 Espectro de fluorescencia y banda de absorción ajustada I, de bifenilo, en ciclohexano.

$$\frac{1}{\tau_{oc}} = 2,88 \times 10^{-9} n^2 \langle \nu_f^{-3} \rangle^{-1} \int \frac{\epsilon(\nu)}{\nu} d\nu \quad (4-3)$$

donde:

$$\langle \nu_f^{-3} \rangle^{-1} = \frac{\int F(\nu) d\nu}{\int \frac{F(\nu)}{\nu^3} d\nu} \quad (4-4)$$

$\epsilon(\nu)$ corresponde al coeficiente de extinción de la primera banda del espectro de absorción. $F(\nu)$ corresponde a la intensidad relativa del espectro de fluorescencia.

Ambos espectros aparecen en la figura 4-5.

Mediante esta ecuación, también integrada por medio del método Simpson, se ha calculado el tiempo de vida medio intrínseco que aparece en la tabla XVI.

Como se puede observar, ambos valores para el tiempo de vida medio intrínseco calculado se comparan muy favorablemente con el experimental.

La excelente concordancia antes descrita, sería una nueva evidencia en favor de la existencia de la banda oculta, la que estaría bien representada por la banda ajustada por el programa computacional.

TABLA XVI

Tiempos de vida intrínsecos experimental, y calculado por el método de Forster y el de Strickler y Berg para la primera banda ajustada de bifenilo en ciclohexano.

	τ_0 (ns)	τ_{oc} (ns)	τ_{oc} (ns)
Bifenilo	89,0	85,7	91,8

4.2.2 Fluoreno

El espectro electrónico de absorción de fluoreno en solución a temperatura ambiente, que aparece en la figura 4-6, muestra una considerable estructura vibracional si se lo compara con el del bifenilo.

Este aumento de estructura vibracional se debe a la mayor rigidez del fluoreno, el que puede considerarse como una molécula de bifenilo unida por un puente metilénico que mantiene juntos a ambos anillos aromáticos en una posición plana y rígida entre sí.

En la figura 4-6 se pueden observar dos grupos de bandas claramente diferenciadas. Una, centrada a aproximadamente 290 nm (34,48 kK), con una banda vibrónica correspondiente a la transición $0 \rightarrow 0$ ubicada a 300 nm (33,33 kK) y con un coeficiente de extinción máximo de 10.000.

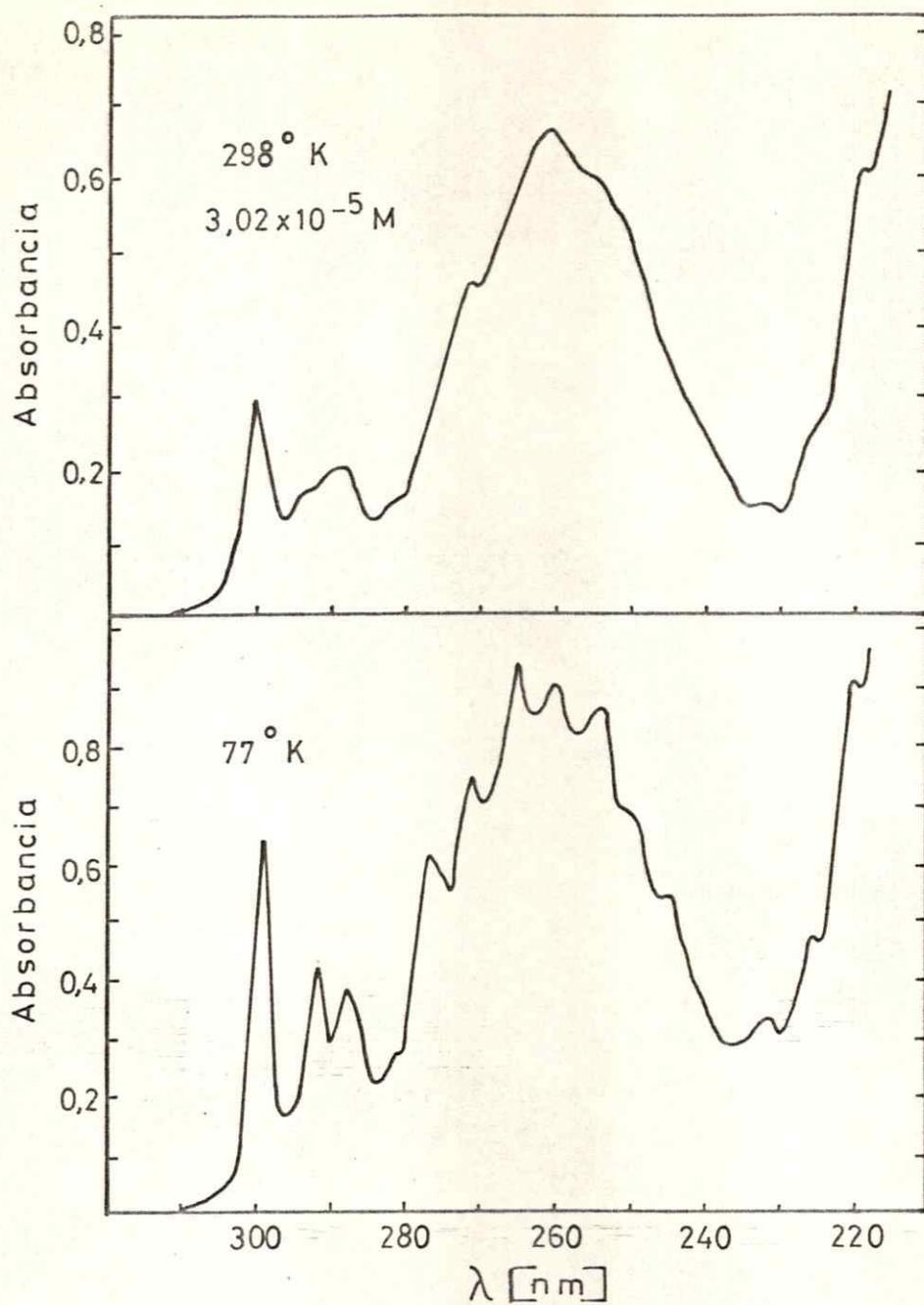


FIGURA 4-6 Espectros de absorción de fluoreno a 298 y 77°K en 2,2-dimetilbutano y n-pentano (8:3).

La otra banda, más intensa y a menor longitud de onda que la primera, tiene su máximo de absorción a 261 nm (38,31 kK), con un coeficiente de extinción máximo de 22.000.

El espectro de absorción, en una matriz rígida de 2,2-dimetilbutano y n-pentano a 77°K, tal como se puede apreciar en la figura 4-6 y en la tabla XVII, muestra un considerable aumento de la estructura vibracional. En la banda de menor energía aparecen claramente diferenciadas tres bandas vibrónicas. Si se supone que no hay cruzamiento de estados electrónicos respecto a bifenilo, esta banda debería corresponder a la transición $^1L_D \leftarrow ^1A$ de origen prohibido, pero si por el contrario, y tal como lo asegura Berlman,²⁰ existe un cruzamiento, la banda debería corresponder a una transición del tipo $^1L_a \leftarrow ^1A$.

Junto con las razones dadas por Berlman, (ver sección 2.2), el corrimiento desde 285 nm (35,09 kK) a 295 nm (33,90 kK) al pasar de bifenilo a fluoreno, resulta ser demasiado grande como para atribuirlo exclusivamente al efecto del grupo metilénico, siendo que por otra parte el apianamiento de la molécula no debería influir sensiblemente en el corrimiento de una banda polarizada transversalmente.

Por otra parte, el coeficiente de extinción molar se ha estimado en alrededor de 700 para la banda prohibida de bifenilo, en cambio, la banda de menor energía del fluoreno presenta un coeficiente de extinción

20 Berlman, I.B., J. Chem. Phys., 52, 5616 (1970)

TABLA XVII

Longitudes y números de onda de los espectros electrónicos de absorción de fluoreno en 2,2-dimetilbutano y n-pentano a 298 y 77°K, y diferencias entre bandas vibrónicas sucesivas (espectro a 77°K).

298°K		77°K		$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
$\lambda(\text{nm})$	$\nu(\text{kK})$	$\lambda(\text{nm})$	$\nu(\text{kK})$	
300,0	33,33	299,5	33,39	---
293,0	34,13	292,5	34,19	799
289,0	34,60	288,0	34,72	534
282,0*	35,46	281,0	35,59	865
277,0*	36,10	276,5	36,17	579
271,0	36,90	271,0	36,90	734
263,5*	37,95	264,5	37,81	907
261,0	38,31	260,0	38,46	654
254,0*	39,37	254,0	39,37	909
		249,5	40,08	710
		245,0	40,82	736
232,0*	43,10	232,0	43,10	2.287
226,0*	44,25	226,0	44,25	1.144
219,0*	45,66	222,0	45,05	797

* Hombro

máximo aproximadamente diez veces mayor. También parece ser un efecto demasiado grande como para atribuirselo al grupo metilénico.

El ancho medio de la primera banda vibrónica a temperatura ambiente es de 560 cm^{-1} . Este valor resulta bastante cercano al determinado por Klevens y Platt²¹ de 500 cm^{-1} para el ancho medio de una componente vibrónica de una banda debida a una transición al estado 1L_a .

Si efectivamente la primera banda corresponde a la transición ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$, la banda ubicada a 260 nm ($34,46 \text{ kK}$) debería corresponder a la transición ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$ considerando la alta intensidad de esta banda, que la descalifica para una transición ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$. Esta última debería estar ubicada entre las dos transiciones antes mencionadas, quedando oculta por su baja intensidad.

4.2.3 9,10-Dihidrofenantreno

El espectro electrónico de absorción de 9,10-dihidrofenantreno en solución a temperatura ambiente presenta una banda a 200 nm ($33,44 \text{ kK}$) que no aparece resuelta, y una banda ancha, asimétrica, cuyo máximo aparece a 262 nm ($38,17 \text{ kK}$), tal como se observa en la figura 4-7.

Esta falta de estructura vibracional, a temperatura ambiente, tiene características intermedias entre fluoreno y bifenilo. Esto se debe a que el 9,10-dihidrofenantreno puede ser considerado como una molécula de bifenilo unida en sus posiciones orto por un puente etilénico. Este puente le da a la molécula una relativa rigidez. El ángulo

²¹ Klevens, H. y Platt, J., J. Chem. Phys., 17, 470 (1949)

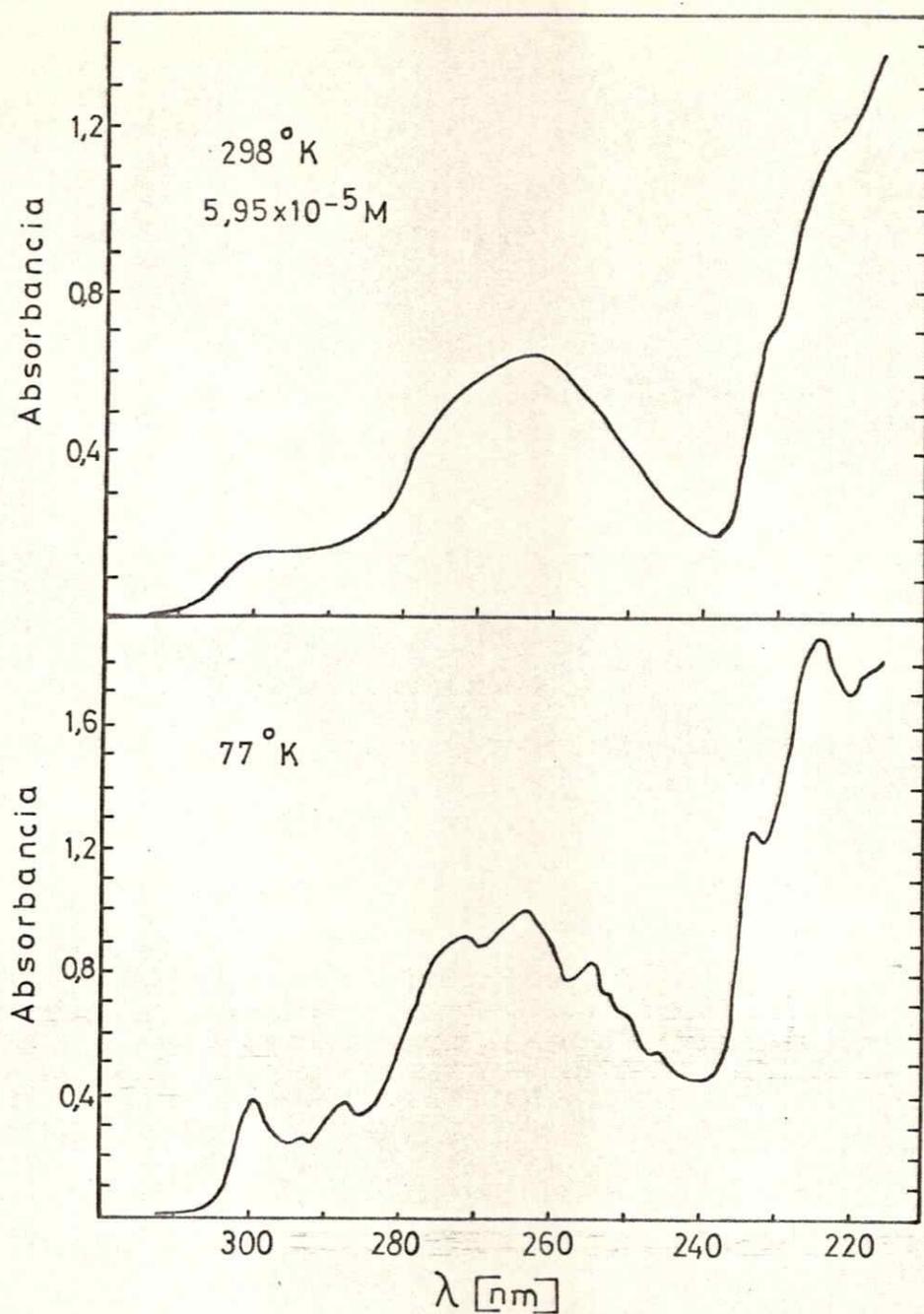


FIGURA 4-7 Espectros de absorción de 9,10-dihidrofenantreno a 298 y 77°K en 2,2-dimetilbutano y n-pentano (8:3).

de equilibrio entre los anillos, calculado mediante modelos por Turner y col.,²² es de 20°.

El espectro de absorción a 77°K en matriz rígida de 2,2-dimetilbutano y n-pentano, tal como se puede observar en la figura 4-7 y en la tabla XVIII, presenta algunas diferencias respecto del de a temperatura ambiente, siendo la más notable el aumento de estructura vibracional.

La banda electrónica de absorción de menor energía aparece claramente diferenciada e incluso con estructura vibracional.

La banda de mayor energía presenta cierta estructura, lo que aumenta su asimetría.

Hay indicios para suponer que en 9,10-dihidrofenantreno, al igual que en fluoreno, habría un cruzamiento de los dos primeros estados electrónicos respecto a los de bifenilo, como lo indica Berlman (ver sección 2.2). Siendo así, la primera banda correspondería a una transición ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$.

El coeficiente de extinción molar de la primera banda es de 4.250, que es aproximadamente seis veces mayor que el calculado para la transición ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ en bifenilo.

La banda observada a aproximadamente 260 nm (38,46 kK) con un coeficiente de extinción máximo de 16.800 correspondería, al igual que en fluoreno a las transiciones ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ y ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$.

22 Beavenn, G.H., Hall, D.M., Lesslie, M.S., y Turner, E.E., J. Chem. Soc., 854 (1952)

TABLA XVIII

Longitudes y números de onda de los espectros electrónicos de absorción de 9,10-dihidrofenantreno en 2,2-dimetilbutano y n-pentano a 298° y 77°K, y diferencias entre bandas vibrónicas sucesivas (espectro a 77°K).

298°K		77°K		$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
$\lambda(\text{nm})$	$\nu(\text{kK})$	$\lambda(\text{nm})$	$\nu(\text{kK})$	
299,0*	33,44	299,0	33,44	---
		293,0	34,13	685
		287,0	34,84	714
		273,0	36,63	1.787
		266,0*	37,59	964
262,0	38,17	263,0	38,02	429
254,0*	39,37	254,0	39,37	1.347
		252,0*	39,68	312
		248,0*	40,32	640
		245,0	40,82	494
232,0*	43,10	233,0	42,92	2.102
223,0*	44,84	224,0	44,54	1.724
		217,0*	46,08	1.440

* Hombro

4.2.4 2-Fenilnaftaleno

El espectro electrónico de 2-fenilnaftaleno en 2,2-dimetilbutano y n-pentano a temperatura ambiente y a 77°K, aparece en la figura 4-8.

Se observan por lo menos tres bandas electrónicas en el espectro a temperatura ambiente.

La de más baja energía corresponde a la transición ${}^1L_D \leftarrow {}^1A$, que aparece como un hombro a 324 nm (30,86 kK) con un coeficiente de extinción molar de alrededor de 240.

A continuación viene la banda correspondiente a la transición ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$, cuyo máximo a temperatura ambiente aparece a 284 nm (35,21 kK), con un coeficiente de extinción molar de 9.500.

La tercera banda, correspondiente a la transición ${}^1B_D \leftarrow {}^1A$, que a temperatura ambiente aparece centrada a 247 nm (40,49 kK), tiene un coeficiente de extinción molar de 54.000.

En la figura 4-10 se alcanza a observar la banda correspondiente a la cuarta transición que es del tipo ${}^1C_D \leftarrow {}^1A$, cuyo máximo aparece a 211 nm (47,39 kK) y con un coeficiente de extinción de 48.000.

Las longitudes y números de onda de las bandas correspondientes a transiciones vibrónicas, de los espectros de absorción a 298 y 77°K, aparecen en la tabla XIX.

El espectro a 77°K muestra un considerable aumento de la estructura vibracional, acompañado de un afinamiento de las bandas.

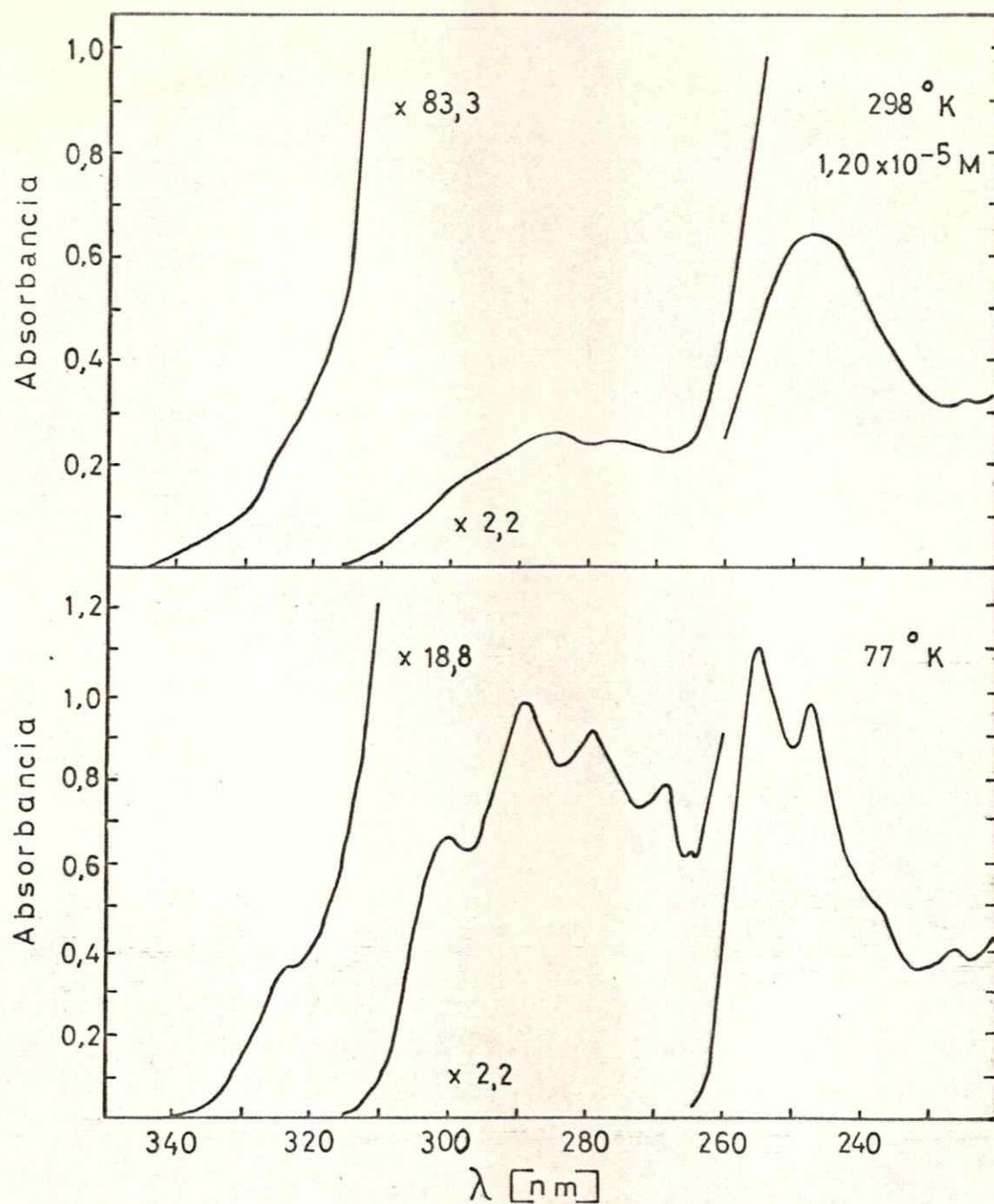


FIGURA 4-8 Espectros de absorción de 2-fenilnaftaleno a 298 y 77°K en 2,2-dimetilbutano y n-pentano (8:3).

TABLA XIX

Longitudes y números de onda de los espectros electrónicos de absorción de 2-fenilnaftaleno en 2,2-dimetilbutano y n-pentano a 298 y 77°K, y diferencias entre bandas vibrónicas sucesivas (espectro a 77°K).

298°K		77°K		
λ (m μ)	ν (kK)	λ (m μ)	ν (kK)	$\Delta\nu$ (cm $^{-1}$)
324,0*	30,86	323,0	30,96	---
		300,0	33,33	2.374
284,0	35,21	289,0	34,60	1.269
276,0	36,23	279,0	35,84	1.240
		268,0	37,31	1.471
		265,0	37,74	422
		255,0	39,22	1.480
247,0	40,49	247,0	40,49	1.270
		226,0	44,25	3.762

* Hombro

Las asignaciones de banda propuestas parecen ser las correctas, debido a que además de estar de acuerdo con los datos de fluorescencia que aparecen en la tabla II, tienen las siguientes características:

El bajo coeficiente de extinción de la banda de menor energía es tá de acuerdo con una transición de origen prohibido.

La tercera banda tiene un coeficiente de extinción molar de 48.000, siendo el mayor del espectro, lo que está dentro de las características de una transición ${}^1B_u \leftarrow {}^1A_g$ de acuerdo a Kleven y Platt (sección 2.2).

El espectro de absorción en fase vapor, a 403°K (130°C) de 2-fenilnaftaleno, aparece en la figura 4-9. En él se pueden observar las tres transiciones electrónicas más intensas, las cuales han experimentado un corrimiento hipsocrómico respecto al espectro de absorción en solución. La posición del máximo de la primera banda observada es de 273 nm (36,63 kK), la de la segunda es 236 nm (42,37 kK) y la tercera, que aparece desdoblada en dos está centrada a aproximadamente 207 nm (48,31 kK).

El efecto de la temperatura sobre las bandas del espectro de absorción de 2-fenilnaftaleno en solución, se observa en la figura 4-10. En éste no se alcanza a observar la primera banda electrónica, debido a su baja intensidad.

Al bajar la temperatura en general, se observa una mayor estructuración de las bandas.

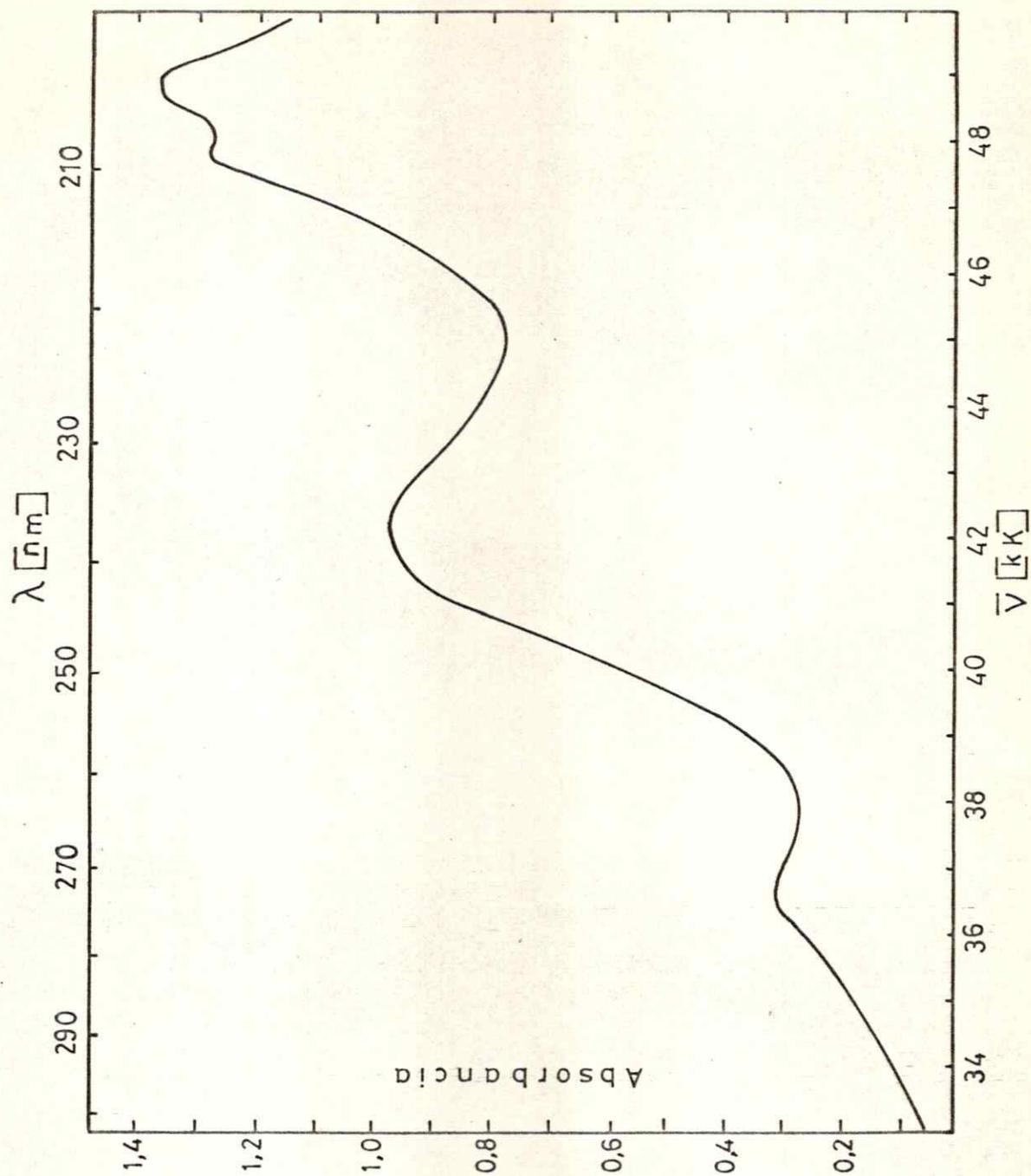


FIGURA 4-9 Espectro de absorción de 2-fenilnaftaleno vapor a 403°K.

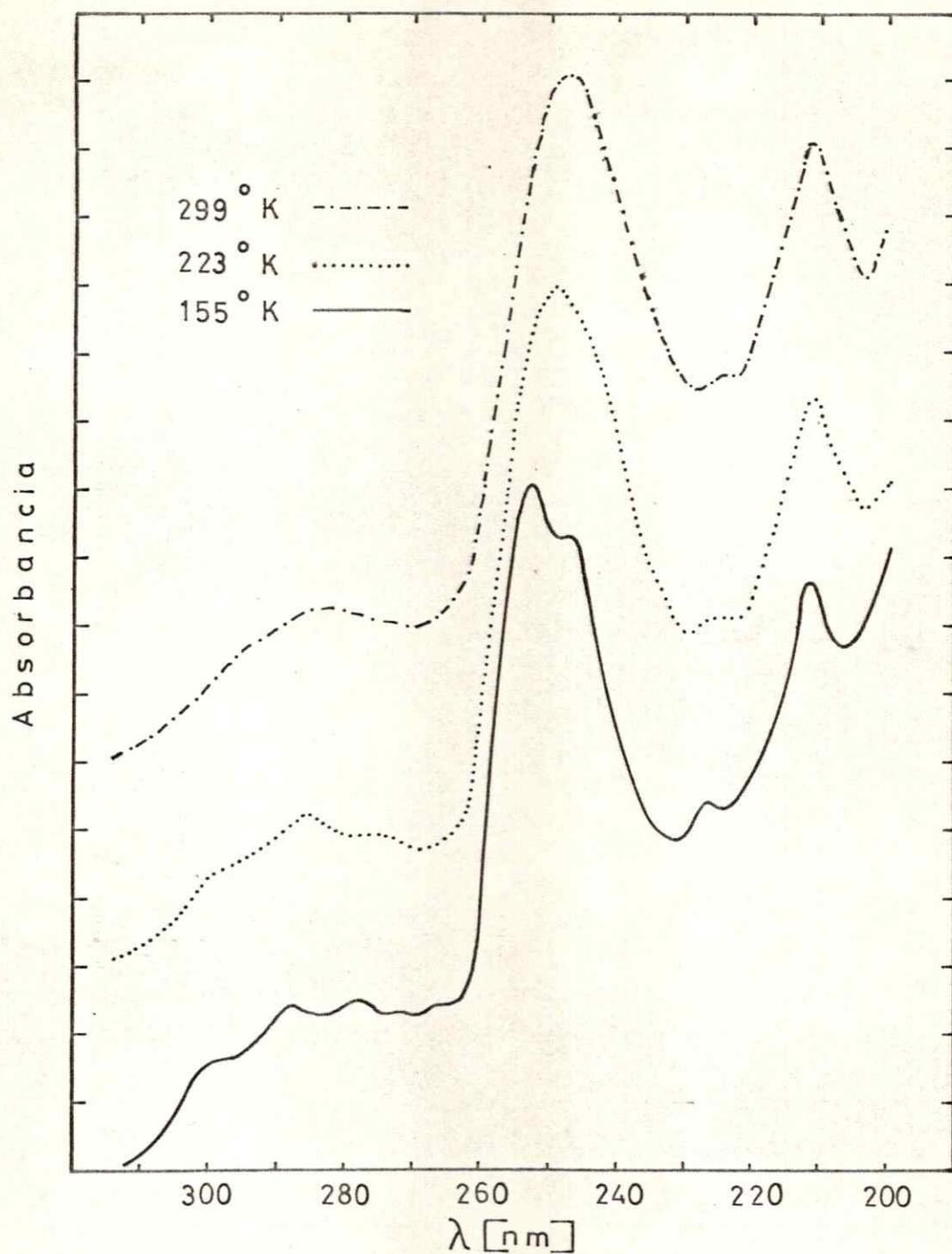


FIGURA 4-10 Espectros de absorción de 2-fenilnaftaleno en 2-metilbutano a 155, 223 y 299°K.

La banda correspondiente a la transición ${}^1L_2 \leftarrow {}^1A_1$, fuera de presentarse una mayor estructura, no parece ser demasiado afectada por la baja temperatura.

La banda de mayor energía observada en la figura, es decir, la que corresponde a la transición ${}^1C_D \leftarrow {}^1A_1$, no muestra un aumento considerable de estructura, aunque sí un pequeño afinamiento. La posición del máximo de esta banda, permanece invariante a las temperaturas estudiadas. En cambio, la banda que aparece mayormente afectada por los cambios de temperatura, es la correspondiente a la tercera transición electrónica, que es del tipo ${}^1B \leftarrow {}^1A$, y que en la figura 4-10 corresponde a la banda observada en el centro.

Esta banda debido al afinamiento que presenta al bajar la temperatura, experimenta un leve corrimiento batocrómico de su máximo, para después desdoblarse en dos. A 77°K aparecen dos máximos claramente diferenciados (figura 4-8).

Los anchos medios de esta banda a 299, 223, 155 y 77°K , son aproximadamente 5.060, 4.340, 3.940 y 3.060 cm^{-1} , respectivamente.

Este afinamiento corrobora la afirmación realizada en la sección 3.3 de esta tesis respecto a la forma de la curva potencial en función del ángulo entre los anillos que aparecen en la figura 3-3. Ahí se puede comprobar la mayor pendiente que presenta la curva de potencial para el tercer estado excitado frente a las otras.

Las moléculas que pueden girar en torno a un enlace simple, están distribuidas como conformeros en torno al ángulo entre los anillos. A cada temperatura se le puede asignar una distribución de conformeros tipo Boltzmann, característica que será más angosta a menor temperatura.

Las transiciones que son sensibles a la rotación intramolecular dependen significativamente de la distribución de conformeros, y, por lo tanto, de la temperatura.

4.2.5 1,2-Benzofluoreno

El espectro electrónico de absorción de 1,2-benzofluoreno muestra una considerable estructura vibrónica, aún a temperatura ambiente, tal como se puede observar en la figura 4-11. Este aumento de estructura vibracional respecto del espectro de absorción del 2-fenilnaftaleno se debe a la mayor rigidez del 1,2-benzofluoreno. Este último, puede ser considerado como una molécula de 2-fenilnaftaleno, mantenida rígida y en una conformación plana debido al puente metilénico entre los átomos 1 y 12 del 2-fenilnaftaleno.

Debido a esto todas las bandas presentan un corrimiento batocrómico respecto del 2-fenilnaftaleno, tanto en el espectro a temperatura ambiente, como en el de 77°K.

Los valores de longitudes y números de onda para las transiciones vibrónicas, aparecen en la tabla XX.

Las posibilidades de un cruce de estados electrónicos, tal como ocurriría entre bifenilo, fluoreno y 9,10 dihidrofenantreno, se puede descartar basándose en la información siguiente:

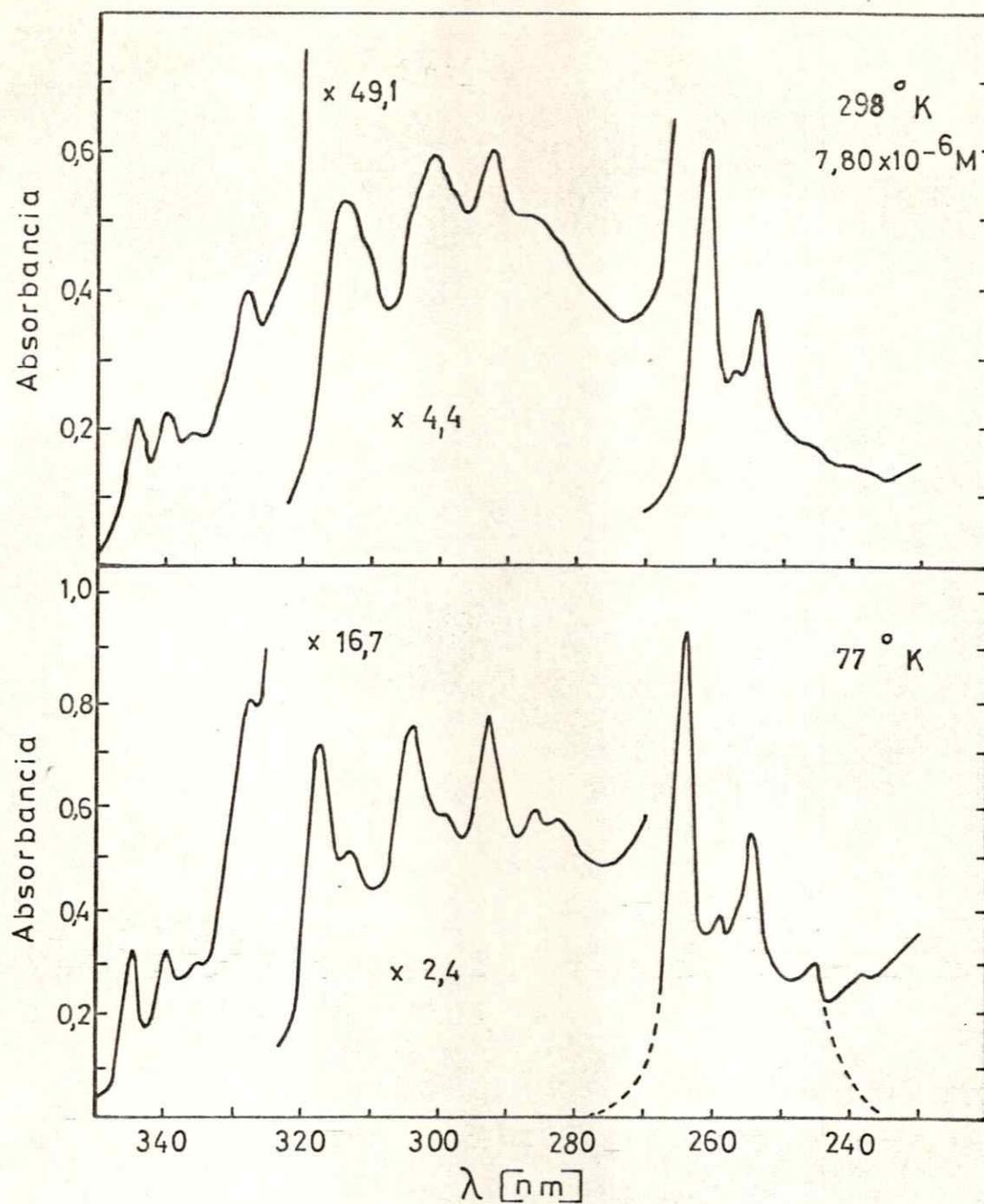


FIGURA 4-11 Espectros de absorción de 1,2-benzofluoreno a 298 y 77°K en 2,2-dimetilbutano y n-pentano (8:3).

TABLA XX

Longitudes y número de onda de los espectros electrónicos de absorción de 1,2-benzofluoreno en 2,2-dimetilbutano y n-pentano a 289 y 77°K, y diferencias entre bandas vibrónicas sucesivas (espectro a 77°K).

298°K		77°K		
λ (nm)	ν (kK)	λ (nm)	ν (kK)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
344,5	29,03	344,5	29,03	---
339,5	29,46	339,5	29,46	428
336,0	29,76	335,0	29,85	396
328,5	30,44	328,0	30,49	637
326,0*	30,67			
		317,5	31,50	1.008
314,5	31,80			
		313,0	31,95	453
		304,0	32,89	946
301,0	33,22			
		299,0*	33,44	550
293,0	34,13	293,0	34,13	685
287,0*	34,84	286,0	34,97	835
		282,0*	35,46	496
		264,0	37,88	2.418
261,5	38,24			
		259,0	38,61	731
257,0	38,89			
254,0	39,37	254,5	39,29	683
		250,0*	40,00	707

* Hombro

Los datos de tiempo de vida media que aparecen en la tabla II de la sección 2.2, sugieren que la emisión en el caso de 2-fenilnaftaleno y 1,2-benzofluoreno proviene de un estado cuya transición al estado fundamental es prohibida.

Por otro lado, las bandas de absorción del 1,2-benzofluoreno conservan su orden y características con que aparecen en el espectro de absorción del 2-fenilnaftaleno.

La primera de estas bandas, que presenta bastante estructura vibracional, aparece centrada a 339,5 nm (29,46 kK) con un coeficiente de extinción de 900.

Estas características indican que se trata de una transición del tipo ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$, que en este caso, corresponde a la de más baja energía del espectro.

A la transición electrónica que sigue en orden creciente de energía, le corresponde una banda también con bastante estructura vibracional y que está centrada a 301 nm (33,22 kK), con un coeficiente de extinción de 12.100.

Por lo anteriormente expuesto se puede afirmar que la segunda banda en orden creciente de energía en el espectro de absorción de 1,2-benzofluoreno corresponde a una transición del tipo ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$.

La tercera banda también presenta estructura vibracional, ubicándose la transición $0 \leftarrow 0$, en el espectro de absorción a temperatura ambiente, a 261,5 nm (38,24 kK). El coeficiente de extinción molar de la

transición $0 \leftarrow 0$, es de 77.000, lo que está de acuerdo con su clasificación como perteneciente a una transición del tipo $1B_b \leftarrow 1A$.

4.2.6 5,6-Dihidrocriseno

El espectro electrónico de absorción de 5,6-dihidrocriseno a temperatura ambiente, que aparece en la figura 4-12, muestra al igual que para el caso de 9,10-dihidrofenantreno, con respecto a bifenilo y fluoreno, una estructura vibracional intermedia entre 2-fenilnaftaleno y 1,2-benzofluoreno.

La molécula de 5,6-dihidrocriseno puede ser considerada como una de 2-fenilnaftaleno con un puente etilénico entre los carbonos 1 y 12.

El espectro a 77°K en vidrio de 2,2-dimetilbutano y n-pentano muestra un aumento de la estructura respecto al obtenido a temperatura ambiente. Esto se puede observar en la figura 4-12 y en la tabla XXI.

Al igual que para el 1,2-benzofluoreno, aquí no parece haber cruzamiento de estados electrónicos respecto del 2-fenilnaftaleno.

La banda de menor energía, cuya transición $0 \leftarrow 0$ aparece a 341,5 nm (29,28 kK), tiene un coeficiente de extinción molar de 225. La baja intensidad de la banda sugiere una transición del tipo $1L_b \leftarrow 1A$.

La componente vibrónica más intensa de la segunda banda aparece a 306 nm (32,63 kK), con un coeficiente de extinción de 6.840. El ancho medio de las subbandas vibracionales es mayor que en la primera banda electrónica, según se puede observar en el espectro. De lo anterior se desprende que la segunda banda en orden creciente de energía del

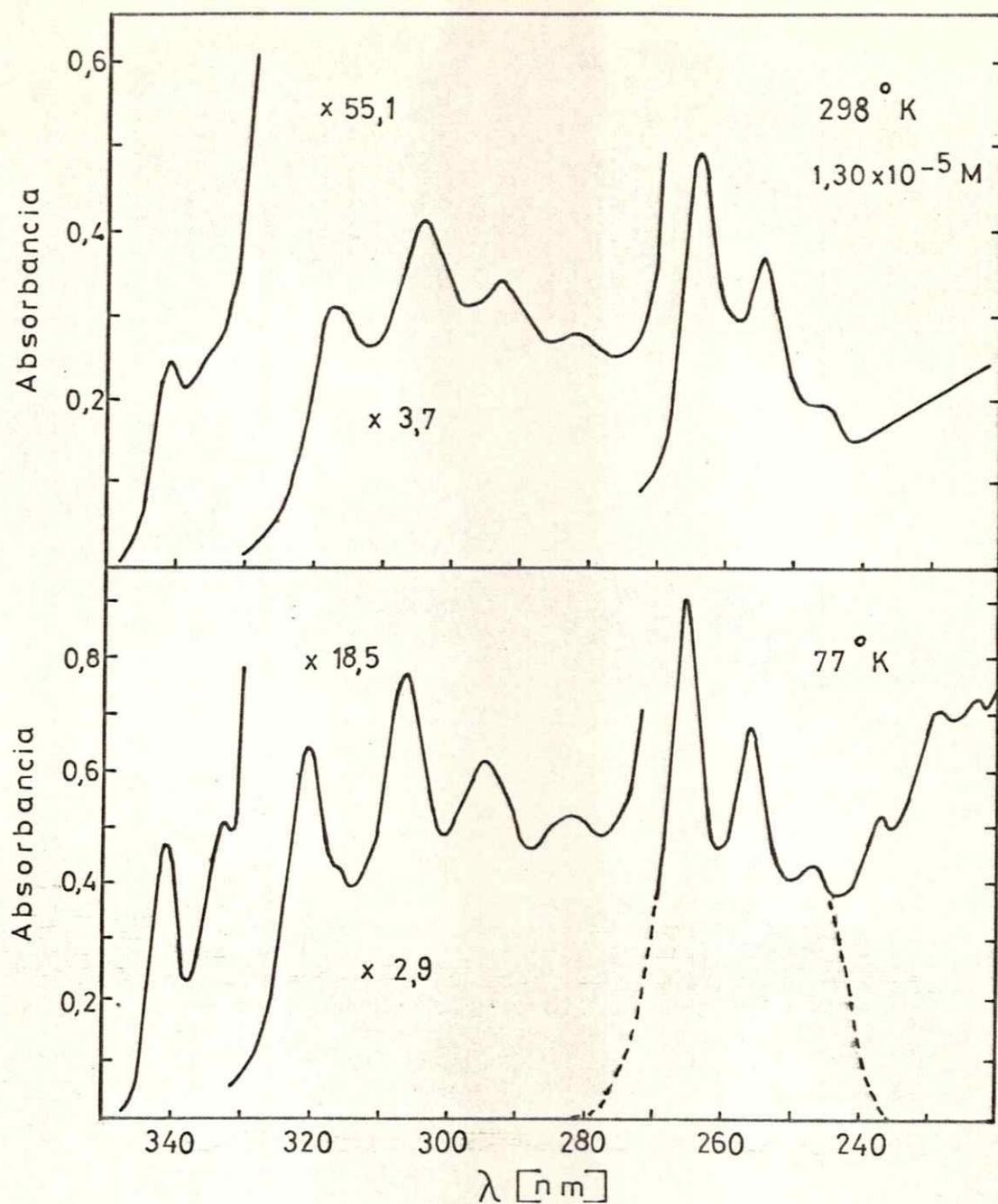


FIGURA 4-12 Espectros de absorción de 5,6-dihidrocriseno a 298 y 77°K en 2,2-dimetilbutano y n-pentano (8:3).

TABLA XXI

Longitudes y números de onda de los espectros electrónicos de absorción de 5,6-dihidrocristeno en 2,2-dimetilbutano y n-pentano a 298 y 77°K, y diferencias entre bandas vibrónicas sucesivas (espectro a 77°K).

298°K		77°K		
λ (nm)	ν (kK)	λ (nm)	ν (kK)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
341,0	29,33	341,5	29,28	---
334,0*	29,94	332,5	30,08	793
		310,5	31,20	2.131
317,0	31,55	317,0*	31,55	660
		315,0*	31,75	200
304,5	32,34	306,5	32,63	880
293,0	34,13	294,5	33,96	1.329
282,0*	35,46	283,0	35,34	1.380
264,0	37,88	265,5	37,66	2.329
		262,0*	38,17	503
		260,0*	38,46	294
254,5	39,29	256,0	39,06	601
246,0*	40,65	247,0	40,49	1.423
		237,0	42,10	1.708
		229,0	43,67	1.474
		223,0	44,84	1.175

* Hombro

5,6-dihidrocriseno corresponde a una transición del tipo $1L_a \leftarrow 1A$.

La tercera banda del espectro de absorción del 5,6-dihidrocriseno tiene su componente correspondiente a la transición $0 \leftarrow 0$, ubicada a 264,0 nm (37,88 kK), con un coeficiente de extinción de 37.700. Esta banda guarda un estrecho parecido tanto en su forma como en su intensidad con la correspondiente del 2-fenilnaftaleno y del 1,2-benzofluoreno, por lo que su asignación a una transición del tipo $1B_b \leftarrow 1A$ parece ser la correcta.

4.2.7. Comentario Final

Tal como se indica en la introducción, para poder realizar la simulación espectral, descrita en el capítulo siguiente, ha sido necesario obtener los espectros de absorción de bifenilo, fluoreno, 9,10-dihidrofenantreno, 2-fenilnaftaleno, 1,2-benzofluoreno y 5,6-dihidrocriseno.

En los casos de bifenilo y fluoreno, en solución, se han logrado reproducir, aunque en otro solvente, los mejores espectros electrónicos de absorción aparecidos en la literatura,²³ a 298 y 77°K. Para 9,10-dihidrofenantreno se ha obtenido por primera vez su espectro de absorción a 77°K (fig. 4-7).

En los casos de 2-fenilnaftaleno y 1,2-benzofluoreno, también se han logrado reproducir a 298 y 77°K y en solución, los mejores espectros de absorción descritos en la literatura.²⁴ Sin embargo, el efecto

23 King, J.R., op. cit.

24 Holloway, H., op. cit.

de la temperatura sobre el espectro de absorción de 2-fenilnaftaleno (fig. 4-10) no ha sido publicado hasta la fecha. El espectro de absorción de 5,6-dihidrocriseno ha sido obtenido por primera vez a 77°K. Este aparece en la figura 4-12.

El espectro de 2-fenilnaftaleno en fase gas (fig. 4-9) no ha sido publicado aun. En cuanto al de bifenilo gaseoso, éste fue obtenido con anterioridad,²⁵ aunque los autores no detectaron el hombro en la zona de baja energía, sobre el cual se da cuenta en este trabajo por primera vez, y que ha sido de importancia fundamental para los estudios sobre la banda oculta de bifenilo.

Se han reproducido los espectros de todas las moléculas, incluso aquellas reportadas previamente en la literatura, debido a que estos espectros se requerían con mayor detalle que el dado normalmente en la literatura con el fin de utilizarlos en los programas computacionales de ajuste y simulación de bandas electrónicas de absorción, descrito en esta tesis.

25 Almasy, F. y Laemmel, H., op. cit.

CAPITULO 5

SIMULACION ESPECTRAL

5.1. METODO

A una temperatura dada, para moléculas como bifenilo o 2-fenilnftaleno, existe una cierta distribución de conformeros torsionales, es decir, de moléculas con diferentes ángulos interanulares. Al variar la temperatura esa distribución de conformeros variará de acuerdo a una estadística de tipo Boltzmann. Mientras más ancha sea esta distribución, más ancha y difusa será la banda del espectro de absorción debido a que cada conformero tiene diferentes energías de transición.

Aplicando un tratamiento de tipo Boltzmann, utilizando la energía potencial del estado basal, se ha calculado la distribución de conformeros torsionales a 363, 298, 223, 155 y 77 K. En la figura 5-1 se indican las distribuciones a los valores extremos de estas temperaturas.

En ambos casos la población máxima de conformeros se presenta a aproximadamente 32° (el mínimo de la curva de energía potencial del estado basal) y hay un cambio bastante notable en las distribuciones al variar la temperatura. A 77°K la población de conformeros está casi totalmente ubicada cerca de los máximos, encontrándose a 0° de ángulo entre los anillos solamente una pequeña fracción de ella. A 363°K la distribución se ha ensanchado y a 0° hay una población apreciable.

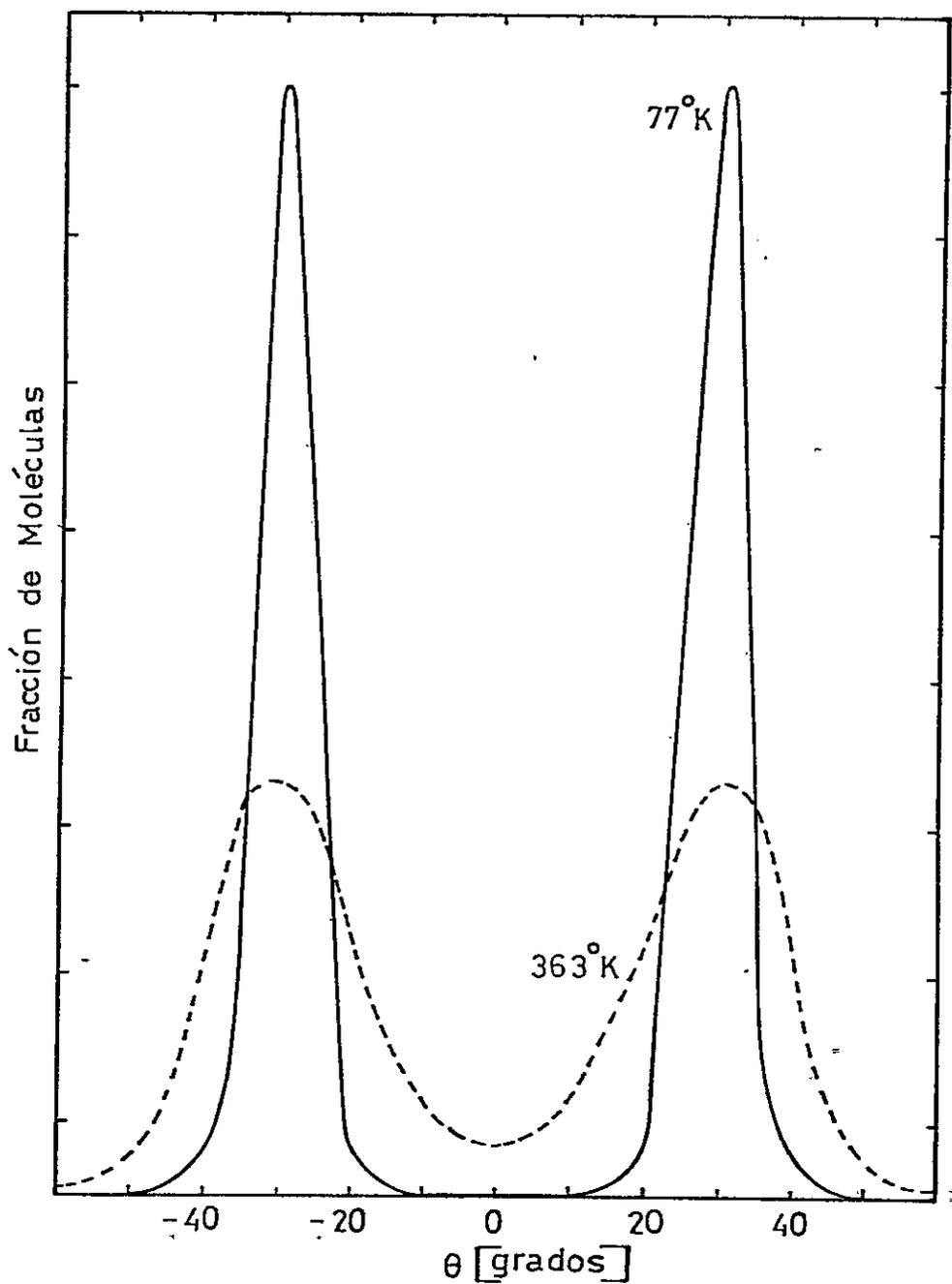


FIGURA 5-1 Distribución de conformeros rotacionales de 2-fenil-naftaleno en el estado electrónico basal a 77 y 363°K.

Si se observa la figura 3-3 en donde aparece la forma de la curva de energía potencial para el estado basal y algunos estados excitados de 2-fenilnaftaleno, se puede apreciar la gran diferencia entre las pendientes de la curva correspondiente al tercer estado excitado, frente a las de los estados de menor energía. Este estado, el 1B_p , tiene una curva con una gran pendiente sobre los 45° de ángulo entre los anillos. Esto estaría indicando que si a cierta temperatura se encuentran conformeros con ángulos interanulares grandes, al disminuir la temperatura se deberían observar cambios notables en el espectro de absorción, en la zona de mayor energía debido a que la población de conformeros estaría cada vez más restringida a ángulos cercanos al del equilibrio.

El efecto descrito anteriormente, se ha observado experimentalmente en 2-fenilnaftaleno en solución y aparece claramente destacado en la figura 4-10.

Para comprobar la bondad de la curva de energía potencial y, consecuentemente, de la distribución de conformeros correspondiente, se ha procedido a simular la forma de la banda de absorción correspondiente a la transición ${}^1B_p \leftarrow {}^1A$ de 2-fenilnaftaleno en función de la temperatura.

En la tabla IX del capítulo 3 figuran las energías calculadas mediante el método P.P.P. para la transición al tercer estado excitado de 2-fenilnaftaleno en función del ángulo entre los anillos.

Partiendo de la dependencia común respecto al ángulo interanular se puede expresar la distribución de Boltzmann directamente en función

de las energías de transición.

Si se conociesen los espectros electrónicos de absorción correspondientes a la transición ${}^1B_g \leftarrow {}^1A_g$ de cada conformero, bastaría con sumarlos aplicándoles un factor, dado por la distribución poblacional de conformeros, para simular el espectro de la mezcla de conformeros a una determinada temperatura. Si la distribución es correcta esta simulación debería reproducir perfectamente el espectro experimental.

Sin embargo, como evidentemente no es posible conocer el espectro de cada conformero aislado y como por otra parte, en un rango de ángulos torsionales reducido, en una primera aproximación, no cabría esperar mucha variación en la forma de tales espectros, sino sólo en su posición, se sugiere aquí utilizar una forma fija y común, al menos en determinados rangos, obtenida por criterios dados a conocer más adelante.

Sea $A(\nu)$ una función del número de onda que represente esta forma común para la banda espectral de absorción de cada conformero y sea $B(\nu)$ la distribución boltzmanniana de conformeros en función de las energías de transición ν (en cm^{-1}). Para poder simular el espectro de la mezcla de conformeros, se deberá centrar a la energía de transición una banda $A(\nu)$, multiplicada por el factor $B(\nu)$, es decir por la población que hay del respectivo conformero y sumar todos los espectros así obtenidos, o mejor, integrar ya que ν es una variable continua. Este procedimiento para obtener el espectro total $I(\nu)$, se resume en la ecuación 5-1.

$$I(v) = \int B(v') A(v_{\max} - v' + v) dv' \quad (5-1)$$

Esta expresión puede ser resuelta numéricamente del modo siguiente:

$$I(v_i) = \sum_{j=1}^N B(v'_j) A(v_{\max} - v'_j + v_i) (v'_{j+1} - v'_j) \quad (5-2)$$

En la ecuación 5-2, N indica el número de conformeros elegidos para el cálculo. Mientras mayor sea este número más se acercará la expresión 5-2 a la 5-1.

Se ha confeccionado un programa de computación en FORTRAN IV, para realizar el cálculo 5-2. A este programa se le entregan las intensidades de las bandas de los conformeros empleados, en función de unidades de longitud de onda y la distribución B(v) en función de números de onda, a una temperatura determinada.

El programa convierte las abscisas a números de onda, haciendo una interpolación de Lagrange¹ seguida de un suavizamiento mediante un ajuste a un polinomio de cuarto grado². Luego calcula el área de los espectros a integrar, efectuando a continuación la integración propiamente tal, entre los límites y a los intervalos deseados. Calcula también el área del espectro integrado. El listado del programa con las instrucciones de entrada de datos aparece en el apéndice B.

1 Kao, S.S., Computer Applications of Numerical Methods, pag. 242, Addison Wesley Publishing Co., Reading: 1972

2 Savitsky, A. y Golay, M., Anal. Chem., 36, 1627 (1964)

5.2 RESULTADOS Y DISCUSION

Las distribuciones de poblaciones conformacionales del estado basal de 2-fenilnaftaleno en función de la energía de la transición ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$, se calcularon a cinco temperaturas diferentes: 363, 298, 233, 155 y 77°K.

1,2-Benzofluoreno y 5,6-dihidrocriseno se pueden considerar como moléculas de 2-fenilnaftaleno con puentes metilénicos y etilénicos respectivamente. Estos puentes mantienen a la molécula de 1,2-benzofluoreno a aproximadamente 0° y a las de 5,6-dihidrocriseno a aproximadamente 20° de ángulo entre los anillos. Es decir, se puede considerar que los espectros de absorción de estas moléculas, al menos en su forma, deberían corresponder aproximadamente a los de los conformeros de 2-fenilnaftaleno de 0 y 20° de torsión respectivamente. En consecuencia, los espectros de estas moléculas pueden ser convenientemente utilizados como la función $A(\nu)$ en las expresiones 5-1 y 5-2.

En los espectros de estas moléculas en soluciones vídriosas a 77°K, se pueden extrapolar aproximadamente los extremos de la banda correspondiente a la transición ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$ de modo de eliminar las contribuciones de bandas correspondientes a otras transiciones electrónicas, tal como se observa en las figuras 4-11 y 4-12. Estas bandas extrapoladas se denominarán $A_1(\nu)$ en el caso del 1,2-benzofluoreno y $A_2(\nu)$ en el 5,6-dihidrocriseno.

Para ν en el rango entre 40.000 y 40.400 cm^{-1} , en las expresiones 5-1 y 5-2 se empleó $A_1(\nu)$. Este rango de energías de transición corresponde a los conformeros de ángulos interanulares entre 0 y 20°. Desde 40.450 hasta 43.500 cm^{-1} , siendo este último valor el límite en donde la distribución de conformeros se hace prácticamente nula, se empleó $A_2(\nu)$.

Al hacerse la integración numérica mediante la expresión 5-2, se utilizó un intervalo $(\nu'_{j+1} - \nu'_j)$ de 50 cm^{-1} en todo el rango de integración.

Mediante el método descrito anteriormente, se obtuvieron bandas simuladas para la transición ${}^1B_b + {}^1A$ de 2-fenilnaftaleno a cinco temperaturas diferentes. Las formas obtenidas a dos de estas temperaturas (363 y 77°K) aparecen en la figura 5-2. Allí también aparece la banda experimental correspondiente de 2-fenilnaftaleno, debidamente extrapolada, en isooctano (363°K) y 2,2-dimetilbutano - n-pentano (77°K). En rigor, esta comparación debe hacerse con los espectros experimentales en fase vapor, ya que los cálculos de distribución están hechos sobre la base de curvas de energía potencial calculadas para la molécula aislada.

Experimentalmente debido a su baja presión de vapor, no es posible obtener los espectros de 2-fenilnaftaleno en el rango de temperaturas analizadas.

Como el criterio fundamental para concluir sobre la bondad de la

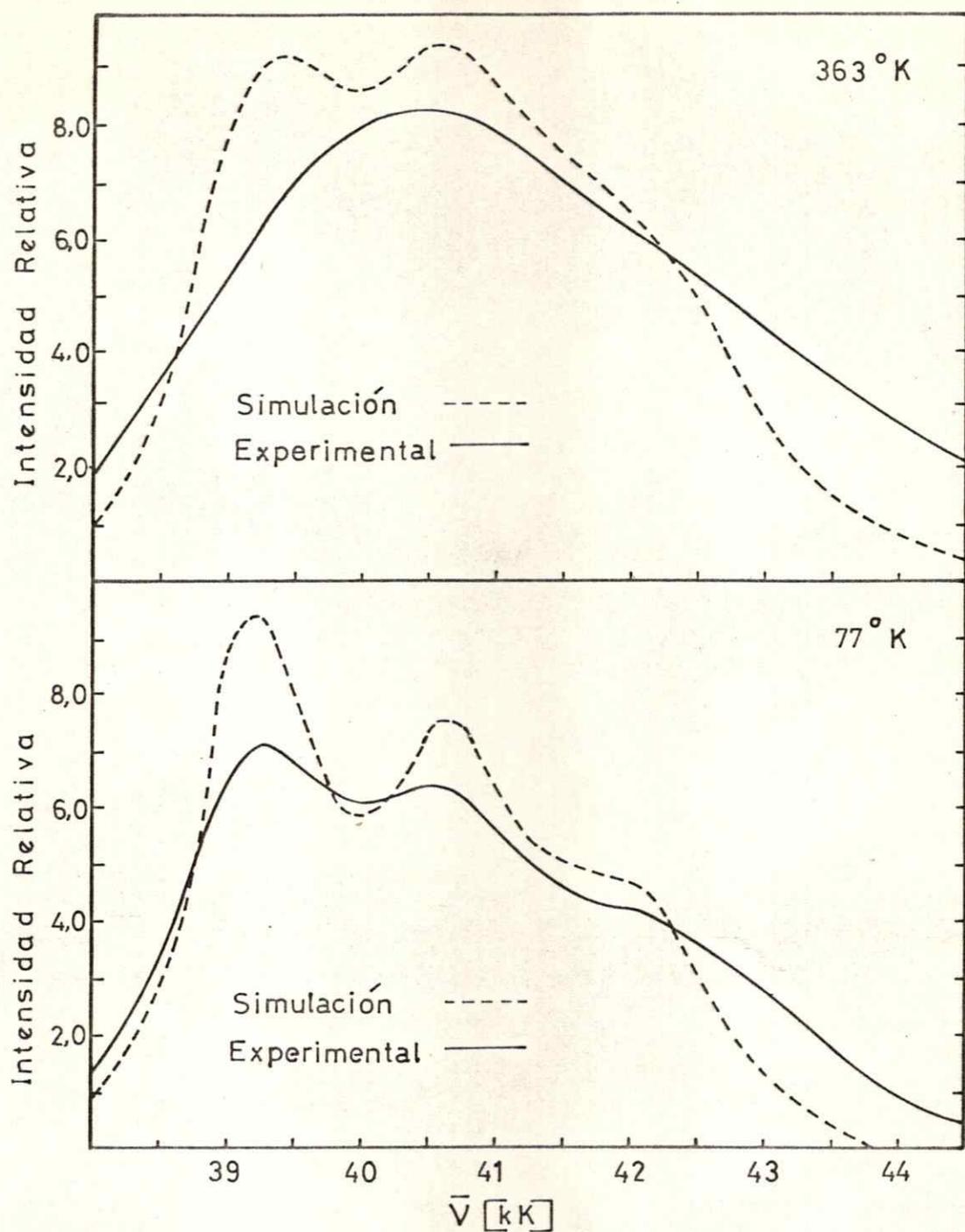


FIGURA 5-2 Banda correspondiente a la transición ${}^1B_p + {}^1A$ de 2-fenilnaftaleno en solución y banda simulada correspondiente, a 77 y 363°K.

curva de energía potencial se basa en la forma de la banda simulada y no en su posición que es lo que *varía* entre el espectro en fase vapor y en solución, se utilizaron los espectros experimentales en solución, ubicándose los espectros simulados en forma tal de hacer coincidir el máximo de menor energía con el del espectro a 77°K. Para poder comparar la forma de la banda simulada con la experimental, se han dibujado ambas curvas con la misma área.

En la figura 5-2 se puede observar que se ha logrado simular la forma de la banda y su variación con la temperatura, en forma cualitativamente correcta.

El espectro simulado resulta con una mayor estructura que la observada experimentalmente. Esto indica que la distribución empleada es más angosta que la real. A 363°K, por ejemplo, predice un desdoblamiento de la banda, no observado experimentalmente.

Otra característica espectral, predicha correctamente por las bandas simuladas, es el cambio de intensidades relativas de las bandas vibrónicas más intensas. El máximo a mayor energía es más intenso a mayor temperatura y, por el contrario, es menos intenso a 77°K.

Resulta interesante observar como al descender la temperatura, la separación vibracional entre los dos máximos más intensos de la banda simulada, aumenta. Esta es de 1.200 cm^{-1} a 363°K y de 1.400 cm^{-1} a 77°K. La separación vibracional experimental a 77°K entre estos máximos es de 1.480 cm^{-1} .

El que la distribución de conformeros empleada sea más angosta que la real, estaría indicando que la curva de potencial calculada para el estado basal es demasiado profunda en las cercanías del mínimo. Es decir, una curva de potencial más abierta que permita distribuciones más anchas y más influenciadas por la temperatura simularía en mejor forma la realidad experimental.

Entre las otras funciones de potencial para las interacciones no enlazadas (sección 3.1) se buscaron las que podrían dar curvas de potencial en función del ángulo interanular más adecuadas. La que más se acercó a la ya descrita fue la obtenida empleando la función de Muller (un potencial). Sin embargo, aún así se obtuvo una distribución más angosta que la obtenida con los tres potenciales de Bartell, que fué la empleada en la simulación descrita.

Cabe señalar que también se procedió a simular el espectro de absorción de bifenilo. Para esto se empleó la curva de potencial calculada para el estado basal que aparece en la figura 3-2 y los espectros de absorción a 77°K de fluoreno (fig. 4-6) y 9,10-dihidrofenantreno (fig. 4-7).

Se eligió la banda correspondiente a la transición ${}^1L_a + {}^1A$ ya que la curva de energía potencial del estado 1L_a debería presentar una gran dependencia con la temperatura como se puede deducir de la figura 3-2. Hay que señalar, sin embargo, que esta dependencia con la temperatura en la práctica no resulta tan notoria como en el caso del 2-fenil-naftaleno, tal como se indica en la sección 4.2.1.

Se supuso que existe un cruzamiento de los estados de menor energía de fluoreno y 9,10-dihidrofenantreno respecto del de bifenilo como se indica en la sección 2.2.

La banda simulada se comparó con la banda ajustada II obtenida en el ajuste de bandas de la sección 4.2.1.

La forma de la banda simulada se asemeja al de la banda ajustada, pero el área de esta última es considerablemente mayor, si se igualan los máximos. Es decir, la banda simulada es más angosta. La falta de estructura impide una mayor comparación.

La dificultad para lograr una óptima simulación en el caso de bifenilo puede deberse a alguna de las siguientes causas o a una combinación de ellas: (i) Que la distribución Boltzmann empleada y por consiguiente la curva de energía potencial calculada para bifenilo en el estado basal, sea muy angosta. (ii) Que la banda ancha observada en el espectro de absorción de bifenilo corresponda a varias transiciones electrónicas, lo que haría imposible su simulación por el método anteriormente descrito. (iii) Que la asignación de bandas para bifenilo, fluoreno y 9,10-dihidrofenantreno sea eventualmente errónea y en realidad no exista un cruzamiento de los estados de menor energía.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

El cálculo teórico de propiedades electrónicas de hidrocarburos aromáticos no planos es difícil. Esto se debe a los variados parámetros que son necesarios emplear con el fin de lograr una buena concordancia con los datos experimentales.

En esta tesis, las energías de transición electrónicas se han calculado mediante un método semiempírico que sólo considera los electrones pi de la molécula. Este método, el P.P.P. con interacción de configuraciones, fue desarrollado principalmente para hidrocarburos aromáticos planos, de modo que el efecto de la torsión entre anillos hay que introducirlo en forma de parámetros.

Experimentalmente, por difracción de rayos X, se ha determinado que la molécula de bifenilo en estado cristalino es plana.¹ El ángulo interanular en fase vapor, medido por difracción electrónica, es de 42°.² En solución, por métodos experimentales indirectos, este ángulo resulta ser de 23°.⁽³⁾

1 Clark, G.L. y Pickett, L.W., J. Amer. Chem. Soc., **53**, 167 (1931)

2 Almenningen, A. y Bastiansen, O., Det. Kgl Norske Videnskabs Selskabs Skrifter, **4**, (1958)

3 Suzuki, H. Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Academic Press, New York: 1967

Los cálculos de las energías de transición de bifenilo, indicadas en la sección 3.2.3., con la parametrización ahí propuesta, demuestran que para medir esta propiedad electrónica, el método P.P.P. es bastante preciso. En efecto, las energías calculadas para la banda de conjugación a 0° , 20° y 40° de ángulo entre los anillos, tienen un error máximo de 1,0% al comparar los valores calculados en ev con los obtenidos experimentalmente de los espectros de absorción.

Debido a que no se conocen datos estructurales de la conformación preferida por la molécula de 2-fenilnaftaleno en el sólido, en solución y en vapor, se puede proceder a la inversa que con la molécula de bifenilo. Esto es, comparando las posiciones de las bandas del espectro electrónico de absorción en solución y en vapor, se puede predecir el ángulo de equilibrio de 2-fenilnaftaleno en esos estados.

El error más pequeño en las energías de transición calculadas para 2-fenilnaftaleno se obtiene al comparar los cálculos del modelo a 30° de ángulo entre los anillos con los obtenidos del espectro en solución. El error medio en las cuatro transiciones observadas es de un 2,2%. Si no se contabiliza la primera transición el error baja a 0,4%. Las energías de transición obtenidas del espectro en fase vapor se comparan favorablemente con las calculadas para el conformero de 50° . El error medio en las tres transiciones observadas es de un 1,2%.

De lo anterior se desprende que si se emplea la misma parametrización para el cálculo P.P.P. de las moléculas de bifenilo y 2-fenil-

naftaleno, las energías de transición calculadas predicen un ángulo interanular levemente mayor de 2-fenilnaftaleno en solución y en vapor.

El método empleado en esta tesis para el cálculo de la energía potencial en función del ángulo interanular de bifenilo y 2-fenilnaftaleno consiste, tal como se indica en la sección 3.3, en sumar las contribuciones de la energía de deslocalización (energía π) y de la energía debida a la interacción entre los átomos no enlazados y a la deformación de la molécula (energía estérica) a un ángulo interanular determinado.

Este método adolece de ciertos defectos que es necesario indicar. El principal de ellos consiste en que calcula las energías de interacción entre los electrones σ y π por separado y luego suma sus contribuciones. Esta separabilidad σ - π no parece ser una buena aproximación para el cálculo de conformeros con ángulos de equilibrio mayores de 45° , en que la interacción σ - π comienza a ser apreciable. Sin embargo, el empleo de métodos de cálculo, como el método CNDO/S, que consideran todos los electrones de valencia, no es satisfactorio ya que aún no se han parametrizado adecuadamente de modo de obtener resultados que reflejen en forma correcta la realidad experimental. Además su empleo en el tipo de moléculas estudiadas en esta tesis, resulta demasiado caro en términos de tiempo de computación.

La energía debida a la interacción de los electrones σ ha sido llamada energía estérica. Esta energía se ha obtenido mediante un

método clásico como lo es el de Westheimer. En el cálculo de la energía potencial se ha empleado la energía estérica calculada usando las funciones de potencial de Bartell para las interacciones H-H, C-C, y C-H. Los potenciales de este autor son, tal como se indica en la sección 3.1, los que mejor predicen la geometría de bifenilo plano. Entre los cálculos efectuados con un potencial, el de Muller resulta ser el más adecuado. En todo caso, debido a la gran diversidad de potenciales existentes, para los tipos de interacción entre átomos no enlazados considerados en esta tesis, de no contarse con un adecuado criterio de selección, habrá bastante imprecisión en el cálculo de estas interacciones.

Sobre la base exclusivamente de datos teóricos, no es posible lograr una curva de energía potencial perfecta. De ahí la conveniencia de verificarla, en su posición y forma, mediante datos espectroscópicos.

Probablemente, como no fue posible calcular la energía estérica en forma particular para 2-fenilnaftaleno, sino que se empleó la calculada para bifenilo, se obtuvieron curvas para el estado basal con la ubicación de sus mínimos a ángulos parecidos, estando el mínimo de 2-fenilnaftaleno a un ángulo levemente superior al de bifenilo. Sin embargo, para este último se ha calculado un mínimo a 30° , en tanto que el medido experimentalmente en fase vapor mediante difracción electrónica, es de 42° .

En la sección de trabajo experimental aparecen los espectros de

las seis moléculas estudiadas (bifenilo, fluoreno, 9,10-dihidrofenantreno, 2-fenilnaftaleno, 1,2-benzofluoreno y 5,6-dihidrocriseno) a 298 y 77°K. Además, para 2-fenilnaftaleno se han obtenido espectros desde la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, hasta 363°K. Las técnicas desarrolladas para obtener los espectros de absorción a diferentes temperaturas han sido bastante exitosas y han permitido realizar un estudio experimental del efecto de la temperatura sobre las bandas de los espectros de absorción de los hidrocarburos aromáticos mencionados anteriormente.

Si se observan los espectros a 298 y 77°K, se aprecia que la magnitud del efecto de la temperatura depende de la rigidez estructural de la molécula en cuestión.

En las moléculas con puente metilénico, el que les confiere una cierta rigidez, como en el caso de fluoreno y 1,2-benzofluoreno, este efecto es leve. Se observa una mayor estructura a baja temperatura, pero incluso a temperatura ambiente aparecen las bandas vibrónicas, ya sea resueltas o insinuadas en forma de hombros.

En las moléculas con una rigidez intermedia, vale decir aquellas con puente de tipo etilénico, como el 9,10-dihidrofenantreno y el 5,6-dihidrocriseno, el efecto es moderado, observándose bandas vibrónicas nuevas a 77°K respecto del espectro a 298°K en el cual a lo más aparecen como hombros levemente insinuados.

Siguiendo este esquema, el efecto de la temperatura en los espectros de absorción de moléculas que pueden girar libremente en torno a un enlace esencialmente simple, como el bifenilo y 2-fenilnaftaleno debería ser bastante notorio. Esto sucede efectivamente en 2-fenilnaftaleno, para el que se observa un intenso efecto de la temperatura. Este efecto se manifiesta como el desdoblamiento de una banda, resolución de hombros y en general un gran aumento de la estructura. Sin embargo, en bifenilo, el efecto de la temperatura sobre la banda observada en el espectro en solución no es lo bastante notorio como cabría esperar. En general la banda observada mantiene su forma, notándose una disminución del ancho medio de banda de 16,5%, al pasar de 298 a 77°K. A modo de comparación la banda debida a la transición ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$ del 2-fenilnaftaleno, experimenta una disminución de su ancho medio de 65,3% para las mismas temperaturas extremas. Este efecto moderado de la temperatura sobre el espectro de absorción de bifenilo, podría indicar, bajo la única banda observada, la presencia de más de una transición electrónica, lo que impide un mayor estrechamiento de la banda a bajas temperaturas.

Analizando detalladamente el efecto de la temperatura sobre la banda de absorción del espectro en solución de 2-fenilnaftaleno, se puede observar que este efecto es mayor para la banda correspondiente a la transición ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$ que para el resto de las transiciones electrónicas. Esto confirma la forma de la curva de energía potencial para el

estado electrónico excitado implicado en esa transición, que presenta una fuerte pendiente en la zona con un ángulo entre los anillos sobre los 45° , tal que conformeros con ángulos ligeramente distintos, difieren mucho en su energía de transición. Por lo tanto al variar la distribución de conformeros con la temperatura habrá un cambio sensible en el ancho y forma de la banda correspondiente.

El pequeño hombro que aparece en el lado de menor energía de la banda observada en el espectro electrónico de absorción en fase vapor de bifenilo ha sido interpretado como debido a una transición electrónica, polarizada en el sentido del eje corto de la molécula. Esto se ha realizado mediante un programa de computación con el cual se ajustaron dos gaussianas asimétricas, a la envolvente observada.

En solución, el coeficiente de extinción determinado para la banda de baja intensidad, prácticamente coincide con el valor estimado por Berlman en base al espectro de fluorescencia. Su posición fue estimada por extrapolación de las bandas correspondientes de 2-metilbifenilo y 2,2'-dimetilbifenilo, también en solución. Existe seguridad en que las bandas empleadas para estas moléculas corresponden a la transición ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$.

El tiempo de vida intrínseco calculado con la banda ajustada tiene un error del 4,0% o del 3,0% según la fórmula empleada en el cálculo, respecto del tiempo de vida intrínseco experimental.

Esta buena concordancia para la banda ajustada, estaría confirmando su existencia, y correspondería a la transición al estado electrónico excitado singulete de menor energía, desde donde se produciría la emisión.

Observando los coeficientes de extinción máximos y la forma de las bandas en los espectros electrónicos de absorción de bifenilo, fluoreno y 9,10-dihidrofenantreno es posible apreciar marcadas diferencias. Para la banda electrónica de menor energía de bifenilo se ha determinado un coeficiente de extinción máximo de 700, en cambio el correspondiente de fluoreno es de 10.000 y el de 9,10-dihidrofenantreno 4.250. Esta diferencia, entre otras se puede atribuir a un cruzamiento de los estados electrónicos excitados de menor energía al compararse bifenilo con fluoreno y 9,10-dihidrofenantreno. Este cruzamiento ha sido propuesto por Berlman, pero la información experimental de que se dispone actualmente, no es lo suficientemente completa como para asegurar este hecho.

Resulta, en cambio, evidente, que no existe cruzamiento de estados electrónicos excitados entre 2-fenilnaftaleno, 1,2-benzofluoreno y 5,6-dihidrocriseno. Estos tienen espectros de absorción relativamente parecidos, en los que se conserva la forma y la intensidad de cada banda electrónica, pudiendo establecerse una relación biunívoca entre ellas.

La duda que aun persiste, acerca de cuáles y cuántas bandas debidas a transiciones electrónicas estarían ocultas por la banda observada en el espectro de absorción de bifenilo, junto con la posibilidad de que exista el cruzamiento de estados excitados descrito anteriormente, son las causas más importantes del porqué no se logró, para esta molécula, una simulación espectral óptima, tal como aparece detallada en el capítulo 5.

La simulación en el caso de 2-fenilnaftaleno fue bastante acertada, observándose sí, una mayor estructura de la banda simulada de la que realmente se observa en el espectro de absorción a las temperaturas estudiadas.

La curva de potencial propuesta, para el estado basal de esta molécula, concuerda razonablemente bien con los datos experimentales, estando las diferencias originadas principalmente por las limitaciones ya descritas para su cálculo. Más allá de estas diferencias, el modelo mismo para la simulación espectral, que permite comparar la bondad de la curva con los datos experimentales, ha demostrado ser una herramienta muy apropiada y única para evaluar la forma de las curvas de potencial.

Con respecto al modelo de simulación, es importante recordar que se basa en distribuciones continuas de conformeros torsionales, cada uno de ellos a un determinado ángulo interanular fijo. Es decir,

no se está considerando la vibración torsional de bifenilo y 2-fenil-naftaleno, distribuída en niveles discretos de energía. Un modelo vibracional de estas moléculas requeriría de un análisis absolutamente distinto, ya que en él, el concepto de conformero, en que se fundamenta el modelo usado, pierde todo sentido.

BIBLIOGRAFIA SELECCIONADA

1. Almassy, F. y Laemmel, H., Helvetica Chim. Acta, 29A, 2092 (1950)
2. Almenningen, A. y Bastiansen, O., Det. Kgl Norske Videnskabs Selskabs Skrifter, 4, (1958)
3. Bartell, L.S., J. Chem. Phys., 32, 827 (1960)
4. Berlman, I.B., Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York: 1971
5. Berlman, I.B., J. Chem. Phys., 52, 5616 (1970)
6. Berlman, I.B. y Steingraber, O., J. Chem. Phys., 43, 2140 (1965)
7. Coggeshall, N.D. y Pozefsky, A., J. Chem. Phys., 19, 980 (1951)
8. Forster, T., Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vanderhoek und Ruprecht, Göttingen: 1951
9. Golebiewski, A. y Parczewski, A., Chem. Rev., 74, 519 (1974)
10. Grove, W., Brief Numerical Methods. Prentice Hall, Englewood Cliffs: 1966
11. Holloway, H., Ph. D. Dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana: 1967
12. Holloway, H., Nauman, R. y Wharton, J., J. Phys. Chem., 72, 4468 (1968)
13. Holloway, H., Nauman, R. y Wharton, J., J. Phys. Chem., 72, 4474 (1968)
14. Hughes, E., Wharton, J. y Nauman, R., J. Phys. Chem., 75, 3097 (1971)
15. Jaffé, H.H. y Orchin, M., Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley and Sons Inc., New York: 1962

16. King, J.R., Ph. D. Dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana: 1969
17. Kitaigorodski, A.I., Tetrahedron, 14, 230 (1961)
18. Klabuhn, B., Spindler, D. y Goetz, H., Spectro. Chim. Acta, 29A, 1283 (1973)
19. Klevens, H. y Platt, J., J. Chem. Phys., 17, 470 (1949)
20. Kuo, S.S., Computer Applications of Numerical Methods, Addison Wesley, Reading: 1972
21. Mangenau, H. y Murphy, G., Las Matemáticas de la Física y de la Química, Edesa, Madrid: 1952
22. Muller, A., Proc. Roy. Soc., A154, 625 (1936)
23. Momicchioli, F., Bruni, M. y Baraldi, I., J. Phys. Chem., 76, 3983 (1972)
24. Parr, R.G., Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W.A. Benjamin, Reading: 1963
25. Pariser, R. y Parr, R.G., J. Chem. Phys., 21, 466 (1953)
26. Pariser, R. y Parr, R.G., J. Chem. Phys., 21, 767 (1953)
27. Pople, J.A., Trans. Far. Soc., 49, 1375 (1953)
28. Rao, C.N., Espectroscopía Ultravioleta y Visible, Alhambra, Madrid: 1970
29. Streitwieser, A.S. Molecular Orbital Theory for Organic Chemist, Mc Graw-Hill, New York: 1961
30. Strickler, S. y Berg, R., J. Chem. Phys., 37, 814 (1962)
31. Suzuki, H., Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Academic Press, New York: 1967
32. Wenzel, A., J. Chem. Phys., 21, 403 (1953)
33. Westheimer, F.H., Steric Effects in Organic Chemistry, M.S. Newman Editor, Wiley an Sons, New York: 1956

34. Westheimer, F.H. y Mayer, J.E., J. Chem. Phys., 14, 733 (1946)
35. Zuccarello, F., Buemi, G. y Favini, G., J. Molec. Struct., 18, 295 (1973)

APENDICE A

PROGRAMA DE COMPUTACION Y RESULTADOS DEL CALCULO
DE LA ENERGIA ESTERICA

10/09/40

DATE = 76237

MAIN

21

FORTRAN IV G LEVEL

CALCULO DE ENERGIA ESTERICA PARA BIENILDO EN FUNCION DE TETA
 EMPLEANDO LAS FUNCIONES DE BARTELL PARA LAS INTERACCIONES H-H C-H Y C-C
 ENTRE ATOMOS NO ENLAZADOS
 SE CONSIDERAN DOS VIBRACIONES COMO MODOS POSIBLES DE DEFORMACION DE LA
 MOLECULA : EL ESTIRAMIENTO DEL ENLACE INTERANULAR Y LA FLEXION DE LOS
 ANGULOS ENTRE EL ANILLO Y LOS HIDROGENOS EN POSICION ORTO
 LAS TARJETAS DE DATOS DEBEN ESTAR EN LA SIGUIENTE FORMA:
 1. EN FORMATO 3F10.0
 X= VALOR ESTIMADO PARA COORDENADA DE
 ESTIRAMIENTO
 Y= IDEM PARA FLEXION
 E= CRITERIO PARA CONVERGENCIA
 DUHH= DISTANCIA EN ANGSTROMS ENTRE
 HIDROGENOS J1 Y J2 ENLAZADOS
 DOCC= IDEM ENTRE CARBONES ORTO
 DOCH= IDEM ENTRE CARBON E HIDROGENO
 A1 Y A2= FACTORES GEOMETRICOS PARA
 INTERACCION H-H
 B1 Y B2= IDEM PARA C-H
 C1 Y C2= IDEM PARA C-C
 VK1 Y VK2= CONSTANTES DE FUERZA
 NIETA= ANGULO INTERANULAR EN GRADOS
 EL ULTIMO DEBE SER 100

2. EN FORMATO 11F7.3 E I3

DIMENSION A(2,3)
 READ (1,2) X,Y,E
 READ (1,15) DUHH,DOCC,DOCH,A1,A2,B1,B2,C1,C2,VK1,VK2,NIETA
 IF (NIETA-100) 17,25,25
 L=0
 SUMA=A1*X+A2*Y
 SUMB=B1*X+C2*Y
 SUNC=C1*X+C2*Y
 DIHH=DOHH+SUNC
 DICC=DOCC+SUNC
 DLCH=DOCH+SUNC
 DLH1=DIHH**9
 DLH2=DIHH**7
 DLH3=DIHH**8
 DLH4=DIHH**9
 DLCC9=DLCC**9
 DLCC7=DLCC**7
 DLCC8=DLCC**8
 DLCC12=DLCC**12
 DLCC13=DLCC**13
 DLCC14=DLCC**14
 DLCH6=DLCH**6
 DLCH7=DLCH**7
 DLCH8=DLCH**8
 EDOHH=6.59U*EXP(-4.08*DOHH)
 EDOCH=4.47*U**4*EXP(-2.04*DOCH)
 UM=(295.2/DLH17)-4.08*E0HH*EXP(-4.08*SUNC)

21
17
12

0001
 0002
 0003
 0004
 0005
 0006
 0007
 0008
 0009
 0010
 0011
 0012
 0013
 0014
 0015
 0016
 0017
 0018
 0019
 0020
 0021
 0022
 0023
 0024
 0025
 0026

```

0027 UN=(19.52*10**2)/DICC7)-(35.93*10**5)/DICC13
0028 UL=(E0CH*EXP(-2.04*SOMA))*(-6-2.041*DICH)/79.76J
0029 U=(2.066*4/DIHH8)-18.0*6*E0HH*EXP(-4.08*SUMB)
0030 P=1.366*10**7/DICC8)-(467.06*10**5)/DICC14
0031 Q=Y./DICH8
0032 Q=1./DICH7
0033 T=12.041*E0CH*EXP(-2.0*1*SOMA))*(-5-2.041*DICH)
0034 A(1,3)=VK1*UM+2*CI*UM+4*A1*SUL
0035 A(2,3)=4*VK2*Y+2*U2*UM+4*A2*SUL
0036 IF (ABS(A(1,3)).LT.E) GO TO 3
0037 IF (ABS(A(2,3)).LT.E) GO TO 80
0038 I=1+1
0039 A(1,1)=VK1-2*BI*BI*U-2*CI*CI*P-4*A1*A1*(J*UL+S*T)
0040 A(1,2)=-4*BI*BI*U-4*A1*A2*(J*UL+S*T)
0041 A(2,1)=-4*BI*BI*U-4*A1*A2*(J*UL+S*T)
0042 A(2,2)=4*VK2-2*BI*BI*U-4*A2*A2*(J*UL+S*T)
0043 DETJ=A(1,1)*A(2,2)-(A(1,2)*A(2,1))
0044 IF (DETJ) 45,20,45
0045 WRITE (3,6)
0046 UJ YU 21
0047 A(1,3)=-A(1,3)
0048 A(2,3)=-A(2,3)
0049 CALL KAT (A)
0050 X=XA(1,3)
0051 Y=YA(1,3)
0052 X1 Y1 X Y J
0053 IF (UL-50) 1,2,80,80
0054 EQS=U-.5*VK1*Y*Y+Z
0055 EQB=Z*VK2*Y*Y+Z
0056 VHH=(2*5*Y)*EXP(-4.08*DIHH1)-(2*4*Y.2/DIHH6)
0057 VCC=(2*2*Y*Y*10**5/DICC12)-(2*322.3/DICC6)
0058 VCH=(4*124.96*58/DIHH6)*EXP(-2.04*DICH)-((4*124.96/DIHH6)
0059 SUMB=EQS+EQB+VHH+VCC+VCH
0060 WRITE (3,701)
0061 WRITE (3,702)
0062 WRITE (3,701)
0063 WRITE (3,701)
0064 WRITE (3,701)
0065 WRITE (3,701)
0066 WRITE (3,701)
0067 WRITE (3,701)
0068 WRITE (3,704)
0069 WRITE (3,701)
0070 WRITE (3,701)
0071 WRITE (3,701)
0072 WRITE (3,701)
0073 WRITE (3,706)
0074 WRITE (3,706)

```

NIETA

X,Y

DIHH,DICC

DICH

EJS,EQB

```

0075 WRITE (3,401)
0076 WRITE (3,407) VHH,VCC
0077 WRITE (3,408) VCH,SUME
0078 WRITE (3,401)
0079 WRITE (3,401)
0080 WRITE (3,409)
0081
0082 STOP
0083
0084
0085
0086
0087
0088
0089
0090
0091
0092
0093
0094
0095
0096
0097

25 FORMAT (3F10.0)
5 FORMAT (1H0,60X,2F15.5,5X,12,1H0,60X,37(1H*),////)
6 FORMAT (1H0,35X,FIN POK DETJ=0)
15 FORMAT (1F7.3,13)
400 FORMAT (1H1,////,1H0,56(2H* ))
401 FORMAT (1H0,*,*,109X,*)
402 FORMAT (1H0,*,*,2X,COORDENADAS EN ANGUSTROMS,19X,ESTIRAMIENTO =
403 FORMAT (1H0,*,*,2X,FLEXION = ,F8.5,4X,*)
404 INCTA H-H = ,F8.5,8X,DISTANCIAS EN ANGULOS TETA = ,12, GRADOS,84X,*)
405 FORMAT (1H0,*,*,45X,DISTANCIA EN ENLAZADOS,7X,DISTA
406 FMAT (1H0,*,*,2X,DISTANCIA C-C = ,F8.5,38X,*)
407 FMAT (1H0,*,*,2X,ENERGIAS EN KCAL/MOL,23X,ESTIRAMIENTJ = ,
408 FMAT (1H0,*,*,45X,INTERACCION H-H = ,F8.5,8X,INTERACCION C-C =
409 FMAT (1H0,*,*,45X,INTERACCION C-H = ,F8.5,8X,ESTERICA TOTAL =
END
    
```

```

0001 SUBROUTINE KAT(A)
0002 DIMENSION A(2,3)
0003 RESUELVE SISTEMAS DE DUS ECUACIONES
0004 WRITE (3,100)
0005 DO 10 I=1,2
0006 *WRITE (3,101) I,(A(I,J),J=1,3)
0007 CONTINUE
0008 DO 7 K=1,2
0009 DO 3 J=1,3
0010 IF (J-K) 2,3,2
0011 A(K,J)=A(K,J)/A(K,K)
0012 CONTINUE
0013 DO 7 I=1,2
0014 IF (I-K) 4,7,4
0015 DO 7 J=1,3
0016 IF (J-K) 5,7,6
0017 A(I,J)=A(I,J)-A(I,K)*A(K,J)
0018 CONTINUE
0019 DO 80 I=1,2
0020 *WRITE (3,102) I,A(I,3)
0021 FORMAT (//10I,21) SISTEMA DE ECUACIONES, //)
0022 10X,515X,E16.6),/,1H0,6X,515X,E16.6),/,1H0,
0023 102 FORMAT (//5,20X,/,SOLUCION: //)
0024 103 *RETURN
0025 *END
0026

```

```

* * * * *
*   ANGULO TETA = 0 GRADOS
* * * * *
* * * * *
*   COORDENADAS EN ANGSTROMS
*   ESTIRAMIENTO = 0.03982
*   FLEXION = 0.04037
* * * * *
*   DISTANCIAS ENTRE ATOMOS NO ENLAZADOS
*   DISTANCIA H-H = 1.91531
*   DISTANCIA C-C = 2.91882
*   DISTANCIA C-H = 2.59615
* * * * *
*   ENERGIAS EN KCAL/MOL
*   ESTIRAMIENTO = 0.55923
*   FLEXION = 0.48562
*   INTERACCION H-H = 3.32949
*   INTERACCION C-C = 0.51386
*   INTERACCION C-H = 1.29602
*   ESTERICA TOTAL = 6.18422
* * * * *

```

```

* * * * *
*
*   ANGULO TETA = 10 GRADOS
*
*
*
*
*   COORDENADAS EN ANGSTROMS
*
*   ESTIRAMIENTO = 0.03665
*
*   FLEXION = 0.03690
*
*
*
*   DISTANCIAS ENTRE ATOMOS NO ENLAZADOS
*
*   DISTANCIA H-H = 1.94365
*
*   DISTANCIA C-C = 2.92365
*
*
*   DISTANCIA C-H = 2.60450
*
*
*
*   ENERGIAS EN KCAL/MOL
*
*   ESTIRAMIENTO = 0.47358
*
*   FLEXION = 0.40583
*
*   INTERACCION H-H = 2.91631
*
*   INTERACCION C-C = 0.49350
*
*   INTERACCION C-H = 1.22279
*
*   ESTERICA TOTAL = 5.51210
*
* * * * *

```

```

* * * * *
*
*   ANGULO TETA = 20 GRADOS
*
*
*
*
*   COORDENADAS EN ANGSTROMS
*
*   ESTIRAMIENTO = 0.02861
*
*   FLEXION = 0.02810
*
*
*
*   DISTANCIAS ENTRE ATOMOS NO ENLAZADOS
*
*   DISTANCIA H-H = 2.02815
*
*   DISTANCIA C-C = 2.93861
*
*   DISTANCIA C-H = 2.63362
*
*
*
*   ENERGIAS EN KCAL/MOL
*
*   ESTIRAMIENTO = 0.28859
*
*   FLEXION = 0.23537
*
*   INTERACCION H-H = 1.94493
*
*   INTERACCION C-C = 0.43372
*
*   INTERACCION C-H = 0.99149
*
*   ESTERICA TOTAL = 3.89410
*
* * * * *

```



```
*****  
* ANGULO TETA = 50 GRADOS  
*  
*  
*  
* COORDENADAS EN ANGSTROMS  
*  
* ESTIRAMIENTO = 0.00627 FLEXION = 0.00460  
*  
*  
* DISTANCIAS ENTRE ATOMOS NO ENLAZADOS  
*  
* DISTANCIA H-H = 2.56387 DISTANCIA C-C = 3.06227  
*  
* DISTANCIA C-H = 2.86974  
*  
*  
* ENERGIAS EN KCAL/MOL  
*  
* ESTIRAMIENTO = 0.01387 FLEXION = 0.00630  
*  
* INTERACCION H-H = 0.03109 INTERACCION C-C = 0.09160  
*  
* INTERACCION C-H = 0.02381 ESTERICA TOTAL = 0.16667  
*  
*****
```



```

*****
*
*   ANGULO TETA = 70 GRADOS
*
*
*
*
*   COORDENADAS EN ANGSTROMS
*
*   ESTIRAMIENTO = 0.00149      FLEXION = 0.00046
*
*
*
*   DISTANCIAS ENTRE ATOMOS NO ENLAZADOS
*
*   DISTANCIA H-H = 3.04235      DISTANCIA C-C = 3.19849
*
*   DISTANCIA C-H = 3.12088
*
*
*   ENERGIAS EN KCAL/MOL
*
*   ESTIRAMIENTO = 0.00079      FLEXION = 0.00006
*
*   INTERACCION H-H = -0.07050   INTERACCION C-C = -0.06531
*
*   INTERACCION C-H = -0.20825   ESTERICA TOTAL = -0.06321
*
*****

```

```
*****  
*  
* ANGULO TETA = 80 GRADOS  
*  
*  
*  
* COORDENADAS EN ANGSTROMS  
* ESTIRAMIENTO = 0.00057 FLEXION = -0.00012  
*  
*  
* DISTANCIAS ENTRE ATOMOS NO ENLAZADOS  
* DISTANCIA H-H = 3.28335 DISTANCIA C-C = 3.27457  
*  
* DISTANCIA C-H = 3.25640  
*  
*  
* ENERGIAS EN KCAL/MOL  
* ESTIRAMIENTO = 0.00014 FLEXION = 0.00000  
* INTERACCION H-H = -0.05849 INTERACCION C-C = -0.13376  
* INTERACCION C-H = -0.22364 ESTERICA TOTAL = -0.41577  
*  
*****
```

```

*****
*
*   ANGULO TETA = 90 GRADOS
*
*
*
*   COORDENADAS EN ANGSTROMS
*
*   ESTIRAMIENTO = 0.00009          FLEXION = -0.000034
*
*
*   DISTANCIAS ENTRE ATOMOS NO ENLAZADOS
*
*   DISTANCIA H-H = 3.51545          DISTANCIA C-C = 3.35109
*
*   DISTANCIA C-H = 3.39072
*
*
*   ENERGIAS EN KCAL/MOL
*
*   ESTIRAMIENTO = 0.00000          FLEXION = 0.00003
*
*   INTERACCION H-H = -0.04435          INTERACCION C-C = -0.16083
*
*   INTERACCION C-H = -0.21225          ESTERICA TOTAL = -0.41741
*
*****

```

APENDICE B

PROGRAMA DE COMPUTACION PARA LA SIMULACION ESPECTRAL


```

0054 CALL INTER (UD,DZ,NDD,C01,DWZ,D,CD2,D2,NDDL,DNUMAX)
0055 U2=CB1(NDBL-1)
0056 R2=CB1(2)
0057 WRITE(3,105)(Y1Y05(I),I=1,BU)
0058 CALL INTER (UB,B2,NDB,CB1,DWZ,B,CB2,B2,NDBL,BNUMAX)
0059 IF (INT.LT.1) GO TO 30
0060 NA=FIX((SUP-HINF)/HIN)+1.)
0061 WRITE(3,107)
0062 DD 10 I=1,KKA
0063 SUM=0.0
0064 CK(I)=HINF
0065 DD 11 J=1,NDBL
0066 IF (J.LT.INO) GO TO 27
0067 C=DNUMAX-CB2(J)*CK(I)
0068 IY=1
0069 IF(C.LT.CD2(I)) GO TO 18
0070 IF(C.LT.CD2(I1)) GO TO 13
0071 I1=I+1
0072 GO TO 12
0073 DTH=0.
0074 GO TO 14
0075 DTH=D2(I1)
0076 ROL=B2(J)
0077 SUM=SUM+ROL*DTH
0078 GO TO 11
0079 C=DNUMAX-CB2(J)*CK(I)
0080 I1=1
0081 IF(C.LT.CF2(I)) GO TO 28
0082 I1=I+1
0083 GO TO 22
0084 CCB4
0085 FLU=0.
0086 GO TO 24
0087 FOL=F2(I1)
0088 FOL=B2(J)
0089 SUM=SUM+BOL*FLU
0090 CONTINUE
0091 SUMA(I)=SUM
0092 NUM(I)=1
0093 HINF=HINF+HIN
0094 WRITE(3,109) (NUM(I),CK(I),SUMA(I))
0095 SUMA(I)=SUMA(I)/DIV
0096 CONFINUL
0097 LAUF=1
0098 WRITE(3,107)
0099 DD 14 I=1,KKA
0100 IF(LAUF.LT.6) GO TO 15
0101 LAUF=I

```

12

18

13

14

27

22

28

23

24

11

10

```

0102 WRITE (3,108)
0103 WRITE (3,109) (NUM(I),CK(I),SUMA(I))
0104 LAUF=LAUF+1
0105 CONTINUE
0106 SUMEV=0.0
0107 SUMOU=0.0
0108 N=KA-1
0109 KB=K-1
0110 DO 16 K=1,N
0111 SUMEV=SUMEV+SUMA(I)
0112 DO 17 I=3,K,2
0113 SUMOU=SUMOU+SUMA(I)
0114 AREA=(HTN/3.)*(SUMA(I)+.5*SUMEV+.5*SUMOU+SUMA(KA))
0115 AUX=CK(I)
0116 WRITE(3,110) AUX,AUXH,AELA
0117
0118 STOP
0119
0120 FORMAT(60A1)
0121 FORMAT(15,2F10.2)
0122 FORMAT(BF10.2)
0123 FORMAT(1H1,1X,80A1,1X,60(('*'))////)
0124 FORMAT(5F10.2,2I11)
0125 FORMAT(1H0,1X,1',EX,CM-1',CX,INTENSIDAD'/1X,30(('*'))/)
0126 FORMAT(1X,14,F10.0,4X,F10.0)
0127 FORMAT(1H1,1X,EL AREA INTE L,F10.0,CM-1 Y,F10.0,CM-1 ES DE*,
0128
0129
0130
0131
0132
0133
0134
0135
0136
0137
0138
0139
0140
0141
0142
0143
0144
0145
0146
0147
0148
0149
0150
0151
0152
0153
0154
0155
0156
0157
0158
0159
0160
0161
0162
0163
0164
0165
0166
0167
0168
0169
0170
0171
0172
0173
0174
0175
0176
0177
0178
0179
0180
0181
0182
0183
0184
0185
0186
0187
0188
0189
0190
0191
0192
0193
0194
0195
0196
0197
0198
0199
0200
0201
0202
0203
0204
0205
0206
0207
0208
0209
0210
0211
0212
0213
0214
0215
0216
0217
0218
0219
0220
0221
0222
0223
0224
0225
0226
0227
0228
0229
0230
0231
0232
0233
0234
0235
0236
0237
0238
0239
0240
0241
0242
0243
0244
0245
0246
0247
0248
0249
0250
0251
0252
0253
0254
0255
0256
0257
0258
0259
0260
0261
0262
0263
0264
0265
0266
0267
0268
0269
0270
0271
0272
0273
0274
0275
0276
0277
0278
0279
0280
0281
0282
0283
0284
0285
0286
0287
0288
0289
0290
0291
0292
0293
0294
0295
0296
0297
0298
0299
0300
0301
0302
0303
0304
0305
0306
0307
0308
0309
0310
0311
0312
0313
0314
0315
0316
0317
0318
0319
0320
0321
0322
0323
0324
0325
0326
0327
0328
0329
0330
0331
0332
0333
0334
0335
0336
0337
0338
0339
0340
0341
0342
0343
0344
0345
0346
0347
0348
0349
0350
0351
0352
0353
0354
0355
0356
0357
0358
0359
0360
0361
0362
0363
0364
0365
0366
0367
0368
0369
0370
0371
0372
0373
0374
0375
0376
0377
0378
0379
0380
0381
0382
0383
0384
0385
0386
0387
0388
0389
0390
0391
0392
0393
0394
0395
0396
0397
0398
0399
0400
0401
0402
0403
0404
0405
0406
0407
0408
0409
0410
0411
0412
0413
0414
0415
0416
0417
0418
0419
0420
0421
0422
0423
0424
0425
0426
0427
0428
0429
0430
0431
0432
0433
0434
0435
0436
0437
0438
0439
0440
0441
0442
0443
0444
0445
0446
0447
0448
0449
0450
0451
0452
0453
0454
0455
0456
0457
0458
0459
0460
0461
0462
0463
0464
0465
0466
0467
0468
0469
0470
0471
0472
0473
0474
0475
0476
0477
0478
0479
0480
0481
0482
0483
0484
0485
0486
0487
0488
0489
0490
0491
0492
0493
0494
0495
0496
0497
0498
0499
0500
0501
0502
0503
0504
0505
0506
0507
0508
0509
0510
0511
0512
0513
0514
0515
0516
0517
0518
0519
0520
0521
0522
0523
0524
0525
0526
0527
0528
0529
0530
0531
0532
0533
0534
0535
0536
0537
0538
0539
0540
0541
0542
0543
0544
0545
0546
0547
0548
0549
0550
0551
0552
0553
0554
0555
0556
0557
0558
0559
0560
0561
0562
0563
0564
0565
0566
0567
0568
0569
0570
0571
0572
0573
0574
0575
0576
0577
0578
0579
0580
0581
0582
0583
0584
0585
0586
0587
0588
0589
0590
0591
0592
0593
0594
0595
0596
0597
0598
0599
0600
0601
0602
0603
0604
0605
0606
0607
0608
0609
0610
0611
0612
0613
0614
0615
0616
0617
0618
0619
0620
0621
0622
0623
0624
0625
0626
0627
0628
0629
0630
0631
0632
0633
0634
0635
0636
0637
0638
0639
0640
0641
0642
0643
0644
0645
0646
0647
0648
0649
0650
0651
0652
0653
0654
0655
0656
0657
0658
0659
0660
0661
0662
0663
0664
0665
0666
0667
0668
0669
0670
0671
0672
0673
0674
0675
0676
0677
0678
0679
0680
0681
0682
0683
0684
0685
0686
0687
0688
0689
0690
0691
0692
0693
0694
0695
0696
0697
0698
0699
0700
0701
0702
0703
0704
0705
0706
0707
0708
0709
0710
0711
0712
0713
0714
0715
0716
0717
0718
0719
0720
0721
0722
0723
0724
0725
0726
0727
0728
0729
0730
0731
0732
0733
0734
0735
0736
0737
0738
0739
0740
0741
0742
0743
0744
0745
0746
0747
0748
0749
0750
0751
0752
0753
0754
0755
0756
0757
0758
0759
0760
0761
0762
0763
0764
0765
0766
0767
0768
0769
0770
0771
0772
0773
0774
0775
0776
0777
0778
0779
0780
0781
0782
0783
0784
0785
0786
0787
0788
0789
0790
0791
0792
0793
0794
0795
0796
0797
0798
0799
0800
0801
0802
0803
0804
0805
0806
0807
0808
0809
0810
0811
0812
0813
0814
0815
0816
0817
0818
0819
0820
0821
0822
0823
0824
0825
0826
0827
0828
0829
0830
0831
0832
0833
0834
0835
0836
0837
0838
0839
0840
0841
0842
0843
0844
0845
0846
0847
0848
0849
0850
0851
0852
0853
0854
0855
0856
0857
0858
0859
0860
0861
0862
0863
0864
0865
0866
0867
0868
0869
0870
0871
0872
0873
0874
0875
0876
0877
0878
0879
0880
0881
0882
0883
0884
0885
0886
0887
0888
0889
0890
0891
0892
0893
0894
0895
0896
0897
0898
0899
0900
0901
0902
0903
0904
0905
0906
0907
0908
0909
0910
0911
0912
0913
0914
0915
0916
0917
0918
0919
0920
0921
0922
0923
0924
0925
0926
0927
0928
0929
0930
0931
0932
0933
0934
0935
0936
0937
0938
0939
0940
0941
0942
0943
0944
0945
0946
0947
0948
0949
0950
0951
0952
0953
0954
0955
0956
0957
0958
0959
0960
0961
0962
0963
0964
0965
0966
0967
0968
0969
0970
0971
0972
0973
0974
0975
0976
0977
0978
0979
0980
0981
0982
0983
0984
0985
0986
0987
0988
0989
0990
0991
0992
0993
0994
0995
0996
0997
0998
0999
1000

```

```

0001 SUBROUTINE INTER (U,Z,NDX,CMI,DWZ,EP5,R,EX,ND,ANUMAX)
0002 DIMENSION CMI(500),PE(500),R(500),EX(500),OX(20),Y(500)
0003 NF=NDX-3
0004 DO 7 J=1,500
0005 K(J)=0.0
0006 EX(J)=0.0
0007 CONTINUE
0008 DO 1 M=1,NF
0009 XI=CMI(M)
0010 X2=CMI(M+1)
0011 X3=CMI(M+2)
0012 X4=CMI(M+3)
0013 Y1=EP5(M)
0014 Y2=EP5(M+1)
0015 Y3=EP5(M+2)
0016 Y4=EP5(M+3)
0017 N=M+1
0018 L(N)=Z
0019 Y(N)=((Z-X2)*(Z-X3)*((Z-X4))/((X1-X1)*(X1-X3)*(X1-X4)))*Y1+((Z-
0020 X1)*(Z-X3)*(Z-X4))/((X2-X1)*(X2-X3)*(X2-X4))*Y2+((Z-X1)*(Z-X2)*
0021 X3*(X4-X1)*(X4-Y2)*(X4-X3))*Y4
0022 Z=Z+DWZ
0023 IF(Z.LE.X5) GO TO 2
0024 CONTINUE
0025 ND=N+1
0026 DO 3 I=1,N
0027 J=I-1
0028 OX(I)=Y(J)
0029 WRITE(3,100)
0030 DO 4 L=1,ND
0031 OI=L+1
0032 OI=L+1
0033 KA=K+1
0034 OX(K)=OX(KA)
0035 OX(I)=Y(J)
0036 SUM=59.*OX(5)+54.*OX(4)+OX(6))+39.*OX(3)+OX(7))+14.*OX(2)+OX(1)
0037 EX(I)=(SUM/231.)
0038 L=L+4
0039 IF(LAUF.LT.6) GO TO 6
0040 LAUFE=1
0041 WRITE(3,101)
0042 WRITE(3,102) (I,P(I),EX(I))
0043 LAUF=LAUF+1

```