

UCH-FC
Ma6-F
P261

ESTUDIO DE ESTRUCTURA ELECTRONICA MOLECULAR POR
METODOS SEMIEMPIRICOS

Tesis
Entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Magister en Ciencias Físicas

Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas

por

Fresia Parrini Jiménez

Enero, 1985

Patrocinante: Dr. Raúl Morales Segura



Facultad de Ciencias
Básicas y Farmacéuticas
Universidad de Chile

I N F O R M E D E A P R O B A C I O N
T E S I S D E M A G I S T E R

Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magister presentada por la candidata:

FRESIA PARRINI JIMENEZ

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de tesis para el grado de Magister en Ciencias Físicas

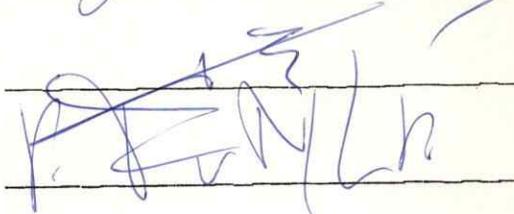
Patrocinante de Tesis:
Dr. Raúl Morales S.



Comisión Informante de Tesis:
Dr. Roberto Morales P.



Dr. Ramón Latorre de la C.



Dr. Patricio Fuentealba R.

Con amor:
a mi madre,
a Marcos,
por compartir conmigo cada día,
a mis hijos:
Marcos Ernesto,
Cristian Daniel y
David Alonso,
por sus dulces y pícaras sonrisas.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Raúl Morales por su guía en la realización de esta tesis.

A los integrantes y amigos del Laboratorio de Espectroscopía Molecular del Departamento de Química.

A mis amigos del Departamento de Física por su constante aliento.

Al Departamento de Investigación y Biblioteca de la Universidad de Chile por el financiamiento de esta tesis.

Y, especialmente, gracias, a Orfa Reyes, por su amistad en los pequeños logros y fracasos que dieron origen a estas páginas.

INDICE GENERAL

RESUMEN		1
CAPITULO I	INTRODUCCION	2
CAPITULO II	ASPECTOS TEORICOS	7
	2.1.- METODOS TEORICOS DE TIPO SEMIEMPIRICO	7
	2.2.- METODO CNDO	12
	2.3.- METODO CNDO/S	18
	2.4.- EVALUACION SEMIEMPIRICA DE LAS INTEGRALES	22
	2.5.- MOMENTO DIPOLAR, DE TRANSICION Y TRANSFERENCIA DE CARGA	30
CAPITULO III	METODOLOGIA Y MATERIALES	36
CAPITULO IV	RESULTADOS Y DISCUSION	42
	4.1.- GRUPO I : COMPUESTOS CARBONILICOS	43
	4.2.- GRUPO II : BENZALDEHIDO Y DERIVADOS	55
	4.3.- GRUPO III: 2 BENZOAZOLINONA Y 6-METOXI- 2 BENZOAZOLINONA	86
CAPITULO V	CONCLUSIONES	102
APENDICE A		106
APENDICE B		108
APENDICE C		119
BIBLIOGRAFIA		135

INDICE DE TABLAS

		Página
Tabla I	Parámetro tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ para cálculos CNDO/S	37
Tabla II	Parámetros tipo $n \rightarrow \pi^*$ para cálculos CNDO/S	38
Tabla III	Frecuencias de máximos de absorción ($n \rightarrow \pi^*$) y parámetros moleculares empleados en el estudio de los compuestos del grupo I.	44
Tabla IV	Resultados CNDO/S para estados singletes de la molécula acetaldehído.	47
Tabla V	Resultados CNDO/S para estados singletes de la molécula acetona.	48
Tabla VI	Resultados CNDO/S para estados singletes de la molécula ciclohexanona.	49
Tabla VII	Densidades de carga CNDO/5 en el estado electrónico fundamental (DC) y excitado (DC*) para los compuestos del grupo I.	51
Tabla VIII	Resultados CNDO/S para estados singletes de la molécula Benzaldehído.	64
Tabla IX	Resultados CNDO/S para estados singletes de la molécula 4 metil-benzaldehído.	65
Tabla X	Resultados CNDO/S para estados singletes de la molécula 4 metoxi-benzaldehído (Trans) (*)	66
Tabla XI	Resultados CNDO/S para estados singletes de la molécula 4-hidroxi-benzaldehído (Trans) (*)	67

Tabla XII	Resultados CNDO/S para estados singletes de la molécula 4-amino-benzaldehido.	68
Tabla XIII	Resultados CNDO/S para estados singletes de la molécula 4-dimetilaminobenzaldehido.	69
Tabla XIV	Densidades de carga por centro de la molécula de benzaldehido.	70
Tabla XV	Densidades de carga por centro de la molécula de 4 metil-benzaldehido.	71
Tabla XVI	Densidades de carga por centro de la molécula de 4 metoxi-benzaldehido.	72
Tabla XVII	Densidades de carga por centro de la molécula de 4-hidroxi-Benzaldehido.	73
Tabla XVIII	Densidades de carga por centro de la molécula de 4-amino-benzaldehido.	74
Tabla XIX	Densidades de carga por centro de la molécula de 4-dimetil-amino-benzaldehido.	75
Tabla XX	Cambios de momento dipolar entre los estados excitados y fundamental (DS) obtenidos de cálculos CNDO/S.	80
Tabla XXI	Cambios de densidades de carga local entre el estado fundamental y estados excitados para 4-metoxibenzaldehido.	82
Tabla XXII	Resultados CNDO/S para estados tripletes de compuestos para derivados de benzaldehido.	84
Tabla XXIII	Continuación de la tabla XXII.	85
Tabla XXIV	Resultados CNDO/S para estados singletes de la molécula BOA.	89
Tabla XXV	Resultados CNDO/S para estados singletes de la molécula MBOA.	90

Tabla XXVI	Máximos de absorción y emisión para 2-benzoxazolinona.	91
Tabla XXVII	Máximos de absorción y emisión para 6-metoxi-2-benzoxazolinona.	91

INDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 0	Denominación de los orbitales moleculares en interacción de configuraciones.	46
Figura 1	Bandas de transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de benzaldehído y p-derivados en solución de ciclohexano a temperatura ambiente.	59
Figura 2	Diagrama de correlación para las energías de los máximos de absorción de las transiciones electrónicas ($\pi \rightarrow \pi^*$)	60
Figura 3	Transferencia de carga total calculadas para la transición ${}^1L_a \leftarrow {}^1A(\cdot)$, para la transición ${}^1L_b \leftarrow {}^1A(0)$, para la transición ${}^1B_a \leftarrow {}^1A(+)$ y para la transición ${}^1B_b \leftarrow {}^1A(x)$.	63
Figura 4	Diagrama de correlación para las energías de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, y fuerzas de oscilador obtenidos desde cálculos CNDO/S CI.	78
Figura 5	Estructuras de las benzoxazolinonas estudiadas.	87
Figura 6	Espectros de absorción de 2-benzoxazolinona (-) y 6-metoxi-2-benzoxazolinona (-.-) en ciclohexano a temperatura ambiente. Las barras representan los valores calculados CNDO/S.	88

Figura 7	Densidades de carga para el estado fundamental y los dos primeros estados excitados $\pi \rightarrow \pi^*$ de BOA.	98
Figura 8	Densidades de carga para el estado fundamental y los dos primeros estados excitados $\pi \rightarrow \pi^*$ de MBOA.	99
Figura 9	Diagrama de niveles de energía para BOA.	94
Figura 10	Diagrama de niveles de energía para M BOA.	95

R E S U M E N

Un estudio sistemático sobre la estructura electrónica de moléculas orgánicas modelos constituidos con grupos funcionales del tipo carbonilo y amino, ha sido llevado a cabo en el interés de caracterizar tanto sus estados electrónicos excitados como fundamental.

El estudio se plantea sobre tres sistemas de especies moleculares:

- 1) acetaldehído, acetona y ciclohexanona
- 2) benzaldehído y sus derivados sustituido en posición para
- 3) y dos benzoxazolinonas, especies derivadas de metabolitos secundarios de plantas,

realizando su análisis con base en un estudio teórico computacional a partir de métodos de cálculo de tipo semiempírico conocidos como CNDO/2 y CNDO/S-CI.

La interpretación de sus espectros electrónicos en la región ultravioleta se realiza analizando las bandas espectrales $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ considerando tanto el efecto del sustituyente, como en algunos casos el efecto que produce el solvente.

En la serie de los benzaldehídos se establece un orden relativo para el tipo de sustituyentes (x) en cuanto a su capacidad para entregar carga: $x = -H < CH_3 < -OCH_3 < -NH_2 < -N(CH_3)_2$. Asimismo, los cambios relativos de los momentos dipolares calculados por el método CNDO/S correlacionan bien con las energías de las transiciones de estos compuestos sustituidos.

Se realiza una asignación espectral de los estados excitados singletes de las benzoxazolinonas y el estudio se extiende en este tipo de especies, hacia los estados excitados tripletes.

De esta manera, junto con el estudio de dichos sistemas moleculares, se visualizan las proyecciones que estos métodos semiempíricos presentan en el análisis espectral de moléculas más complejas de interés biológico.

CAPITULO I.- I N T R O D U C C I O N

En los últimos años en el laboratorio de Espectroscopía Molecular se han venido desarrollando diferentes aspectos de la problemática vinculada al estudio de interacciones moleculares en solución, de especies tanto en estado fundamental como excitado, como asimismo, efectos que generan determinados sustituyentes en la estructura electrónica de sistemas moleculares orgánicos. Indudablemente que la caracterización estructural juega un papel fundamental en el desarrollo de estos estudios, no obstante la complejidad de los mismos. De ahí que, si bien los enfoques teóricos-computacionales son una herramienta necesaria en la comprensión de dichos fenómenos, la accesibilidad de éstos a los sistemas de muchas partículas se hace impracticable de no contar con algún tipo de aproximación semiempírica.

Es por esto, que este trabajo se originó en el interés de aplicar un tipo de método teórico de cálculo semiempírico, a fin de correlacionar sus resultados con datos experimentales correspondientes a comportamientos espectrales observados en los sistemas aquí estudiados.

Estos sistemas tienen como base común la estructura molecular del grupo carbonilo, además de presentar en algunos casos anillo bencénico con una nube electrónica pi

interactuante con los grupos sustituyentes. Derivados simples del benceno han sido ampliamente estudiados por medio de múltiples métodos de cálculo. Sin embargo, los sistemas moleculares bajo estudio obligan a descartar los métodos de cálculo más elaborados tipo ab initio, dado el tamaño y la complejidad electrónica de los sistemas estudiados que involucrarían un gran costo computacional. En estos métodos se requiere evaluar un número grande de integrales. Por esto, emplearemos métodos de tipo semiempíricos, pero de mayor sofisticación que los primitivamente desarrollados por Hückel y Pariser Parr para electrones pi.

En general estas especies moleculares presentan dos tipos de transiciones electrónicas en la región ultravioleta cercana: bandas pi-pi* con una gran participación de los centros atómicos pi debido a la influencia de los sustituyentes y transiciones n-pi* originadas por los electrones no enlazantes de los grupos sustituyentes generalmente localizados en el plano molecular.

Los métodos de cálculo utilizados en este estudio están basados en la aproximación CNDO (complete neglect differential overlap) de Pople, la que considera la interacción entre todos los electrones de valencia de las moléculas.

En el interés, de analizar el efecto que produce la

interacción del grupo carbonilo con otras estructuras electrónicas conjugadas a este, es que hemos considerado tres grupos de sistemas moleculares con complejidad creciente. Sin duda que las perspectivas de estos sistemas en problemáticas de interés biológico como tecnológico, han sido uno de nuestros principales motivos para desarrollar el presente estudio en torno a estas especies.

Los sistemas moleculares a estudiar se han agrupado en tres series de moléculas según características estructurales:

Grupo I.- Compuestos carbonílicos : acetaldehído, acetona y ciclohexanona.

Grupo II.- Aldehídos de tipo aromático: benzaldehído y derivados sustituidos en posición para.

Grupo III.- Benzoxazolinonas y un metoxiderivado, especies que contienen grupos carbonilos y aminos conjugados.

La primera serie involucra un análisis de las bandas de tipo $n \rightarrow \pi^*$, características de electrones no enlazantes del grupo carbonilo

La segunda serie corresponden a moléculas polares aromáticas que presentan bandas electrónicas de tipo $n \rightarrow \pi^*$ y bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ con carácter de transferencia de carga intramolecular.

Y los compuestos de la serie III, sistemas de interés biológico, que presentan combinación de ambos

efectos estudiados en los grupos anteriores

En los diferentes sistemas se efectuaron cálculos CNDO para el estado fundamental y cálculos CNDO/S para los estados fundamental y excitados.

Los cálculos proporcionan valores de energía para las transiciones electrónicas, lo que permite corroborar las asignaciones espectrales existentes en literatura para algunos sistemas o efectuarlas en el caso que no existan (por ejemplo, los sistemas moleculares del grupo III), además de obtener las correspondientes funciones de onda de los diferentes estados involucrados en las transiciones bajo estudio. Con estas últimas, se estiman momentos dipolares de los estados en cuestión, siendo posible establecer los cambios de densidad de carga involucrados en cada transición. Cambios que, por lo demás, permitirían analizar los corrimientos espectrales debido al efecto del solvente.

Los cálculos semiempíricos a efectuar consideran tanto estados singletes como tripletes, aún cuando sólo los primeros son posibles de correlacionar con datos experimentales obtenidos principalmente en este laboratorio, en tanto, que para los estados tripletes, dado su mayor complejidad experimental, sólo en algunos casos se cuenta con datos experimentales necesarios.

De esta forma, con el presente trabajo se pretende ahondar en el conocimiento de sistemas moleculares modelos

de complejidad creciente, a través de un estudio sistemático que involucra su estructura electrónica y el efecto que sobre esta genera cambios estructurales debido a grupos sustituyentes, al considerarse estos en fase vapor y/o solución. Junto con apreciar el grado de realización que presentan estos métodos semiempíricos en la proyección de sus aplicaciones a sistemas más complejos de alto interés biológico.

CAPITULO II.- ASPECTOS TEORICOS

2.1 METODOS TEORICOS DE TIPO SEMIEMPIRICOS

Cualquier observable podría ser calculado si la correspondiente ecuación de Schrödinger fuera resuelta. Para esto es esencial primero definir los tipos de interacción que existen entre las partículas de un sistema molecular. El operador hamiltoniano total H_T es la suma de todas las posibles interacciones electrostáticas, más la energía cinética de los electrones y núcleos

$$H_T = \sum_{A < B} \sum \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} - \sum \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum \frac{1}{2} \nabla_A^2 \quad (1)$$

donde A y B son los centros nucleares y las letras i y j representan los electrones (H_T está expresado en unidades atómicas).

El primer término del Hamiltoniano representa la repulsión nuclear, el segundo representa la atracción núcleo-electrón, el tercer término representa la repulsión electrónica y el cuarto y el quinto representan la energía cinética de los electrones y de los núcleos respectivamente.

Con este hamiltoniano aproximado se debe encontrar la solución de la ecuación de Schrödinger. Introduciendo la aproximación de Born-Oppenheimer [31], la energía total de un

sistema molecular está dado por:

$$E = \sum_{A < B} \sum z_A z_B / r_{AB} + \int \psi^* H_e \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau \quad /2/$$

donde

$$H_e = - \sum_A \sum_i z_A / r_{Ai} + \sum_{i < j} \sum 1 / r_{ij} - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad /3/$$

ψ es la función de onda electrónica y es representada como un producto normalizado de funciones monoeléctricas antisimétricas

$$\psi = (1/\sqrt{N!}) \sum_P (-1)^P |\phi_1(1) \alpha(1) \phi_2(2) \beta(2) \dots \phi_{N/2}(n) \beta(n)| \quad /4/$$

donde P es un operador de permutación, el cual intercambia todas las coordenadas (incluyendo las de espín) de los electrones.

El método de Hartree-Fock es un procedimiento para encontrar la mejor función que represente al sistema.

En el caso de moléculas, las funciones representan orbitales moleculares que pueden ser formados a partir de una combinación lineal de orbitales atómicos (aproximación LCAO MO). Esta última, empleada por Roothaan [1]

$$\phi_m(\mu) = \sum_i a_{mi} \chi_i(\mu) \quad /5/$$

Los χ_i representan los orbitales atómicos y definen el conjunto de funciones base del sistema. La solución completa del problema según Hartree-Fock considera un conjunto de funciones base infinita. Una buena aproximación se logra con un conjunto incompleto, en donde el número mínimo de tales funciones, o sea, una base mínima, corresponde al número de electrones involucrados.

Los coeficientes a_{mi} son determinados por un procedimiento variacional al llevar al mínimo la expresión /6/ que representa la energía electrónica asociada con el Hamiltoniano H_e de la ecuación /3/

$$E = \frac{\int \psi^* H_e \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad /6/$$

El teorema variacional requiere que para cada orbital molecular ϕ los coeficientes a_{mi} satisfagan el sistema de ecuaciones siguientes:

$$\sum_i a_{mi} (F_{ij} - E_m S_{ij}) = 0 \quad \text{para } j = 1, 2, \dots, N \quad /7a/$$

donde N es el número de funciones bases usadas y $\sum_{ij} a_{mi} a_{mj} S_{ij} = 1$ es la condición de normalización donde S_{ij} es el recubrimiento orbital $S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau$.

La solución de la ecuación secular

$$| F_{ij} - E S_{ij} | = 0 \quad /7b/$$

determina los valores de E_m , los cuales satisfacen al conjunto de ecuaciones /7a/.

Roethaan ha mostrado [1] que para un sistema de capa cerrada, F_{ij} esta dado por

$$F_{ij} = H_{ij}^c + \sum_k \sum_l P_{kl} (ij|kl) - 1/2 (ik|jl) \quad /8/$$

$$\text{donde } H_{ij}^c = \int \chi_i(\mu) H^c(\mu) \chi_j(\mu) d\tau_\mu \quad /9/$$

$$H^c = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad /10/$$

$P_{kl} = 2 \sum_m a_{mk} a_{ml}$, densidad electrónica total en la región de recubrimiento entre los átomos k y l , y

$$(ij|kl) = \iint \chi_i(\mu) \chi_k(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \chi_j(\mu) \chi_l(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu \quad /11/$$

La solución de la ecuación secular $| F_{ij} - E S_{ij} | = 0$ requiere la evaluación de los elementos de matriz F_{ij} , en donde éstos son a su vez funciones de los coeficientes de los orbitales atómicos a_{mi} , a través de P_{kl} , los cuales deben ser evaluados resolviendo la ecuación secular. El método Hartree-Fock requiere de un cálculo preliminar de P_{kl} para posteriormente repetir el proceso en forma iterativa

hasta la autoconsistencia. Finalmente, la energía electrónica total E para una molécula de capa cerrada queda expresada por

$$E = \sum_i \sum_j P_{ij} |H_{ij}^c| + 1/2 \sum_k \sum_l P_{kl} (ij|kl) - 1/2 (ik|jl) \quad |12/$$

El mayor inconveniente para la solución de este problema reside en el gran número de integrales dielectrónicas $(ij|kl)$ que deben evaluarse, aún en el caso de emplear un conjunto de funciones base mínimo. El número de integrales de este tipo que deberían calcularse sería de n^4 , siendo n el número de electrones.

Las ecuaciones de Roothaan /7a/ y /7b/ han sido usadas extensamente y las energías de Hartree-Fock de varias moléculas pequeñas han sido calculadas. Sin embargo, las dificultades encontradas en cálculos de energías para moléculas grandes son tales que es deseable tratar con métodos más simplificados.

El método de cálculo usado en este trabajo retiene las principales características de la repulsión electrónica y considera la eliminación del recubrimiento diferencial (aproximación ZDO), denominándose método CNDO (complete neglect differential overlap) introducido por Pople, Santry y Segal [2].

2.2.- MÉTODO CNDC

El método CNDC fue desarrollado por J.A. Pople, D.P. Fartry y D.A. Segal [2], quienes consideraron todos los electrones de valencia. De esta forma, los átomos están constituidos de un "core" que incluye el núcleo y los electrones de las capas internas y los electrones de valencia. Así estos son descritos por orbitales moleculares ψ construidos a partir de una combinación lineal de orbitales atómicos.

Sin embargo, para determinar en esta metodología el valor de la energía total E descrita por la ecuación /12/, se deben calcular los parámetros H_{ij}^c y $(ij|kl)$ haciendo uso de algunas aproximaciones bajo ciertas restricciones. Ellas son impuestas por las propiedades de invariancia de las ecuaciones SCF (Self Consistent Field): las funciones moleculares formadas de productos antisimetrizados de funciones monoeléctricas deben ser invariantes con respecto a una transformación ortogonal de los orbitales moleculares ocupados. Las funciones moleculares formadas como ICAO y las energías de los orbitales deben ser invariantes con respecto a transformaciones ortogonales de los orbitales atómicos.

Las posibles transformaciones son:

- a) transformaciones que mezclan orbitales $2p_x$, $2p_y$, y $2p_z$

centrados en un mismo átomo, o sea, rotación de ejes locales en la molécula.

b) transformaciones en las cuales sólo se mezclan orbitales $2s$ y $2p$ del mismo átomo, o sea, una hibridización.

c) transformaciones en las cuales se mezclan orbitales atómicos de diferentes átomos.

El método CNDC está basado en la aproximación del recubrimiento diferencial cero llamada ZIC. El recubrimiento diferencial entre dos funciones atómicas χ_k y χ_l está definido como la probabilidad de encontrar un electrón i en un elemento de volumen común a χ_k y χ_l y está representado por:

$$\delta_{kl} = \int \chi_k(i) \chi_l(i) d\tau_i \quad /13/$$

En la aproximación ZDO se supone que δ_{kl} es igual a cero a menos que $k=l$. Como resultado de esto, todas las integrales que contienen productos $\chi_k(i) \chi_l(i)$ son despreciadas a menos que $k=l$. Esto último en el método CNDO se reduce a cinco puntos:

Aproximación 1

Los orbitales atómicos χ son tratados como si ellos formaran un conjunto ortonormal, o sea, el recubrimiento $S_{\mu\nu} \neq 0$ y $S_{\mu\mu} = 1$. Los coeficientes a_{mi} entonces forman una matriz

ortogonal. Esta aproximación sólo es exacta para orbitales atómicos de un mismo átomo.

$$\sum_m a_{mi} a_{mj} = \delta_{ij} = P_{ij} \quad /14/$$

Aproximación 2

Todas las integrales bieléctricas, las cuales dependen del recubrimiento de densidades de carga de diferentes orbitales atómicos de la base, no son consideradas. Esto significa que $(\mu\nu|\lambda\sigma) = 0$, salvo que $\mu = \nu$ y $\lambda = \sigma$. Se mantienen sólo las integrales del tipo $\delta_{\lambda\mu} = (\lambda\lambda|\mu\mu)$. Esta aproximación ya había sido introducida en el método Pariser-Farr, pero en el método CNDO desaparecen también integrales del tipo $(2s2p|2s2p)$ centrados en un mismo átomo.

Con las aproximaciones 1 y 2 la teoría no es invariante bajo una rotación de ejes locales o bajo hibridización.

Aproximación 3

Para las integrales de interacción electrónica se supone que dependen solamente de los átomos a los cuales los orbitales χ_μ y χ_ν pertenecen y no del tipo de orbital. Esto significa que de ellas, sólo queda un conjunto de integrales de interacción atómica J_{AB} medida como un promedio de la

repulsión entre un electrón en un orbital atómico de valencia A y otro en un orbital de valencia B.

Con estas aproximaciones los elementos matriciales de Hartree-Fock, $F_{\mu\mu}$ se reducen a:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} F_{\mu\mu} J_{AA} + P_{AA} J_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} J_{AB} \quad /15/$$

donde μ pertenece al átomo A y P_{BB} es la densidad electrónica total de valencia en el átomo B: $P_{BB} = \sum_{\nu}^B P_{\nu\nu}$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} F_{\mu\nu} J_{\mu\nu} \quad /16/$$

Los elementos de matriz $H_{\mu\mu}$ incluyen la interacción de un electrón en el orbital atómico χ_{μ} con los "core" de otros átomos, o sea:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \mu) \quad /17/$$

donde $U_{\mu\mu}$ es el elemento de matriz con respecto al hamiltoniano monoeléctrico conteniendo sólo el "core" de su propio átomo. $U_{\mu\mu}$ mide la energía del orbital atómico. Posteriormente se evalúa como parámetro empírico.

El término $(\mu | V_B | \mu)$ da la interacción de un electrón en el orbital atómico μ con los "cores" de otros átomos B.

Aproximación 4

Las integrales $(\mu | V_B | \nu)$ donde χ_μ y χ_ν pertenecen al átomo A son consideradas igual a cero si $\mu \neq \nu$. Si $\mu = \nu$, la integral es tomada como la misma para todos los orbitales atómicos de valencia en el átomo A y se anotan:

$$(\mu | V_B | \mu) = V_{AB} \quad /18/$$

Para calcular los términos $H_{\mu\nu}$ de /16/, donde χ_μ y χ_ν están en diferentes átomos debemos recurrir a la siguiente aproximación.

Aproximación 5

Los elementos de matriz no diagonales del "core" entre orbitales atómicos de diferentes átomos son aproximados por

$$H_{\mu\nu} = E_{\mu\nu} = B_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad /19/$$

donde $S_{\mu\nu}$ es la integral de recubrimiento y B_{AB}^0 es un parámetro dependiente sólo de la naturaleza de los átomos A y B.

Con estas aproximaciones los elementos de matriz se reducen a la forma:

$$F_{\mu\mu} = J_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) J_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} J_{AB} - V_{AB}) \quad /20/$$

$$F_{\mu\nu} = E_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} J_{AB} \quad /21/$$

y cuando χ_μ y χ_ν están en el mismo átomo A, $S_{\mu\nu} = 0$ y J_{AB} es reemplazado por J_{AA} .

La energía total está dada por la expresión

$$E_{TOTAL} = \sum_A E_A + \sum_{A < B} \sum_{\mu} \sum_{\nu} E_{AB} \quad /22/$$

donde

$$E_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^A (P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2) J_{AA} \quad /23/$$

$$E_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B (2 P_{\mu\nu} V_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 J_{AB}) \quad /24/ \\ + (z_A z_B R_{AB}^{-1} - P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{BA} + P_{AA} P_{BB} J_{AB})$$

Las integrales no canceladas por la aproximación ZDO, se toman como parámetros ajustables o expresiones paramétricas. Ellas son

- 1.- Integrales del "core" $U_{\mu\mu}$ y V_{AB} /25/
- 2.- Integrales de repulsión electrónica J_{AA} y J_{AB}
- 3.- Parámetro de enlace E_{AB} .

Las integrales de recubrimiento $S_{\mu\nu}$ son calculadas.

El método CNDC basado en las ecuaciones de Roothaan y las aproximaciones descritas anteriormente proporciona una estimación de la energía electrónica, de la energía total del estado fundamental y de la función de onda correspondiente

2.3.- METODO CNDO/S

Las ecuaciones ICAO MO SCF obtenidas (ecuaciones /8/ y /12/) aplicando el principio variacional proporcionan información sólo sobre el estado fundamental.

Del Fene y Jaffé [3] hicieron extensivo este método al cálculo de estados excitados haciendo cambios en la parametrización original.

El método CNDO/S se divide en dos partes:

- 1.- Determinación de los orbitales moleculares CNDO por medio de un cálculo ICAO-MO-SCF
- 2.- Generación de los estados espectroscópicos por medio de una interacción entre las distintas configuraciones determinada CI.

Los orbitales moleculares virtuales del método CNDO, los cuales no son poblados en el estado fundamental, son de importancia en el cálculo de datos espectroscópicos.

La energía necesaria para promover un electrón desde el orbital i al orbital virtual f' , despreciando la relajación orbital, está dada para estados singletes de sistemas de capa cerrada por:

$$\Delta E = E_{f'} - E_i - J_{if'} + 2 K_{if'} \quad /26/$$

donde $E_{f'}$ y E_i son las energías de los orbitales final e

inicial que participan en la transición. J_{if} y K_{if} son las integrales de Coulomb molecular y la integral de intercambio, respectivamente.

Para los estados tripletes las diferencias de energía ΔE se determinan por:

$$\Delta E = E_{f'} - E_i - J_{if} \quad /26a/$$

Las energías de transición calculadas a través del método CNDO se optimizan por medio de un cálculo de interacción de configuraciones CI.

Determinando las variaciones de energía ΔE para todas las transiciones monoeléctricas posibles, se obtienen las distintas configuraciones. Las funciones propias correspondientes a estas configuraciones se determinan a través de determinantes de Slater, análogas a las del estado fundamental

$$D = \left(\frac{1}{\sqrt{N!}} \right) | \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_i \phi_j | \quad /27/$$

donde uno o más orbitales moleculares han sido reemplazados por los orbitales virtuales correspondientes.

En el cálculo de interacción de configuraciones, los estados de un sistema molecular Ω_m se determinan como una combinación lineal de los determinantes de Slater de las

distintas configuraciones, o sea:

$$\Omega_m = \sum_{n=1}^{\alpha} C_{mn} D_n \quad /28/$$

Las funciones de estado Ω_m deben satisfacer la ecuación de Schrödinger. Aplicando el principio variacional se obtienen las energías de los estados; por lo que se debe resolver las ecuaciones

$$\sum C_{mn} (H_{mn} - \delta_{mn} E) = 0 \quad /29/$$

o sea, encontrar las soluciones para

$$| H_{mn} - \delta_{mn} E | = 0 \quad /30/$$

diagonalizando la matriz H_{mn}

$$H_{mn} = \int E_m^* H E_n dv \quad /30a/$$

En el método CNDO/S se consideran sólo configuraciones noexcitadas tanto para estados singletes, como para tripletes. La interacción entre configuraciones es posible si los estados que interactúan pertenecen a la misma especie de simetría y el grado de mezcla entre ellos depende, sobre todo de la diferencia de energía entre ellos. Basado en esto último, es posible en /28/ escoger para la sumatoria un

límite superior adecuado. En general se estima que para determinar los primeros cuatro estados excitados es suficiente un $\alpha = 30$, valor que será discutido posteriormente.

La interacción entre configuraciones singletes y tripletes está prohibida ya que las funciones de espín son ortogonales.

La separación entre los estados singletes y tripletes obtenidos antes del cálculo CI, está directamente relacionada con el valor de la integral de intercambio. Para transiciones de tipo $n \rightarrow \pi^*$ esta integral desaparece dentro del marco de la aproximación ZIC. Según esto último, en el método CNDO/S descrito, para transiciones $n \rightarrow \pi^*$ el estado singlete y el triplete correspondiente son estados degenerados.

2.4.- EVALUACION SEMIEMPIRICA DE LAS INTEGRALES

A. Parametrización CNDO

El método CNDO usa como conjunto de funciones base, orbitales atómicos del tipo Slater [11], para la capa de valencia: orbital 1s para el hidrógeno y 2s, 2p_x, 2p_y y 2p_z para los elementos del segundo período

$$1s = (z^3 / \pi)^{1/2} \exp(-z'r)$$

$$2s = (z^5 / 96\pi)^{1/2} \exp(-z'r/2) \quad /31/$$

$$2p_z = (z^5 / 32\pi)^{1/2} r \cos \theta \exp(-z'r/2)$$

donde z' representan los exponentes de Slater.

Las integrales involucradas en el cálculo de los elementos de matriz $F_{\mu\mu}$ y $F_{\mu\nu}$ de las ecuaciones /20/ y /21/ se evalúan según lo siguiente:

- 1.- Las integrales de recubrimiento $S_{\mu\nu}$ son calculadas explícitamente por las fórmulas dadas por Mulliken, Rieke y Orloff [5].
- 2.- Las integrales de repulsión electrónica bicéntricas J_{AB} son calculadas como integrales bicéntricas de Coulomb que involucran funciones de Slater tipo s, las cuales se

consideran como un promedio de todas las integrales de su tipo que involucran a los átomos A y B. Entonces:

$$J_{AB} = \int S_A^z(1) (1/r_{12}) S_B^z(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad /32/$$

Las fórmulas para la evaluación de estas integrales fueron desarrolladas por Roothaan [1].

3.- Los parámetros V_{AB} los cuales representan la interacción entre los electrones de valencia del átomo A con el "core" de otro átomo B, se calculan usando el orbital de valencia s_A del átomo A. El "core" B es tratado como una carga puntual en el núcleo B, o sea,

$$V_{AB} = \int S_A^z(1) (Z_B / r_{1B}) d\tau_1 \quad /33/$$

donde Z_B es la carga del core B y r_{1B} la distancia promedio entre los electrones y el núcleo B. Las integrales en /33/ también han sido evaluadas por Roothaan [1].

4.- Los elementos de $U_{\mu\mu}$ son elementos atómicos del hamiltoniano monoeléctrico que incluye el potencial del "core" del átomo, al cual pertenece el orbital χ_μ . Así las integrales $U_{\mu\mu}$ son aproximadas a un promedio del potencial de ionización PI y la electroafinidad EA dado por:

$$U_{\mu\mu} \approx -1/2 (I_\mu + A_\mu) - (Z_A = 1/2) J_{AA} \quad /34/$$

Aquí el subíndice μ se refiere a $U_{2s,2s}$ y a $U_{2p,2p}$ y a los potenciales de ionización y electroafinidad que corresponden.

5.- Parámetro de enlace E_{AB} .

Para que los cálculos CNDO sean invariantes, los parámetros E_{AB} deben ser propios de los orbitales χ_μ y χ_ν , pero independientes de su posición en el espacio. Debido a esto, se emplea un promedio del valor del parámetro B para cada átomo

$$B_{AB} = 1/2 (B_A + B_B) \quad /35/$$

donde B_A y B_B son parámetros ajustables determinados para el mejor cálculo de densidades de carga CNDO para moléculas diatómicas en comparación con cálculos ab initio LCAO SCF.

Con el empleo de estos parámetros especificados, en el método CNDO las ecuaciones LCAO SCF se resuelven siguiendo los pasos siguientes:

i) Se obtiene un conjunto a_{im} de coeficientes LCAO de un cálculo tipo Huckel en donde $F_{\mu\mu}$ es reemplazado por un promedio de potenciales de ionización y $F_{\mu\nu} = E_{AB} S_{\mu\nu}$. Se resuelve

$$| F_{\mu\nu} - E_i S_{\mu\nu} | = 0$$

Se obtienen las energías E_i y los orbitales moleculares.

ii) Los electrones son asignados en pares a los orbitales moleculares con más baja energía.

iii) Se determinan los elementos de la matriz densidad P_{AA} y $P_{\mu\nu}$ y, con ellos los nuevos valores de $F_{\mu\nu}$.

iv) Con estos elementos de matriz $F_{\mu\nu}$ se calculan los nuevos coeficientes a_{im} .

Este proceso se repite hasta que se encuentre autoconsistencia en los valores para la energía electrónica total con una tolerancia previamente dada.

El método CNDC parametrizado de esta forma por Pople y colaboradores proporciona buenas funciones de onda y por ende, distribuciones de densidades de carga aceptables. Empleando estas últimas se puede determinar buenas correlaciones entre momentos dipolares calculados por este método y los valores experimentales correspondientes.

Por otra parte, en general, el método CNDC fracasa en la determinación de calores de formación, potenciales de ionización y electroafinidad, los cuales son más altos en algunos eV. Las transiciones espectrales resultan más altas en energía. La energía total y la energía de los orbitales ocupados son más negativos; los orbitales virtuales se encuentran a energías más altas en comparación con resultados de cálculos ab initio.

La parametrización original de Pople y col. es

aplicable a sistemas moleculares constituídos por átomos del primer período e hidrógeno.

En los trabajos [6] y [7] se hacen las extensiones necesarias para sistemas en los cuales están involucrados átomos del segundo y tercer período.

B.- Parametrización CNDO/S

Del Eene y Jaffé llevaron a cabo un estudio [3] sobre la relación entre los valores de los parámetros CNDO y las cantidades espectroscópicas (ej. energías de transición) concluyendo que era necesario un cambio en la parametrización de las integrales de resonancia y en las integrales de repulsión electrónica.

Reparametrización CNDO/S para:

i) Integrales de repulsión electrónica

De acuerdo al método CNDO las integrales J_{AB} son evaluadas como funciones de centros atómicos y no dependientes del tipo de orbital en orden a preservar la invariancia rotacional. Calculadas según las fórmulas de McConhain estas integrales son la causa de recubrimientos muy grandes en los cálculos con interacción de configuraciones. En el método CNDO/S original, las integrales coulombicas monocéntricas son evaluadas semiempíricamente y para las bicéntricas se adopta la técnica de extrapolación dada por Pariser [8] para el método P.P.P.

Las integrales monocéntricas se evalúan como la diferencia entre el potencial de ionización IP_A y la electroafinidad EA del orbital $1s$ para el hidrógeno y del orbital p para el nitrógeno, carbono y oxígeno:

$$J_{AA} = (\mu\mu|\mu\mu) = IP_A - EA_A$$

Las integrales bicéntricas son estimadas por el método de la esfera cargada, donde los orbitales son reemplazados por dos esferas cargadas no conductoras en contacto para $R \geq 2.8 \text{ \AA}$ y extrapolando para $R < 2.8 \text{ \AA}$ (donde R es la distancia entre los centros).

Posteriormente, el cálculo de las integrales de repulsión se modifica mediante el método de evaluación de Mataga-Nishimoto¹⁹¹ introducido primero en el método Pariser-Farr-Pople [8].

En este método las integrales de repulsión bicéntricas son calculadas por medio de la relación empírica

$$J_{\mu\nu} = (\mu\mu | \nu\nu) = e^2 / R \quad /37/$$

donde $R = a + r_{AB}$ y r_{AB} es la distancia entre los átomos A y B.

El parámetro a es evaluado por los potenciales de ionización IP_i y la electroafinidad EA_i del mismo estado de valencia. Se pueden distinguir dos casos:

a) Caso homonuclear

$$a = e^2 / (IP_i - EA_i) \quad /38a/$$

b) Caso heteronuclear

$$a = e^2 / (1/2 (IP_i - EA_i) + (IP_j - EA_j)) \quad /38b/$$

ii) Integrales de resonancia

El término $E_{\mu\nu} = 1/2 (E_A + E_B)$ juega el papel de integral de resonancia en los métodos de orbitales moleculares y representa una medida de la energía de enlace entre el orbital μ del átomo A y el orbital ν del átomo B. El método CNDO/S distingue entre orbitales tipo π y orbitales tipo σ introduciendo un nuevo parámetro k de la forma

$$E_{\mu\nu}^{\sigma} = 1/2 (E_A + E_B) S_{\mu\nu} \quad /39/$$

$$E_{\mu\nu}^{\pi} = 1/2 k (E_A + E_B) S_{\mu\nu} \quad /40/$$

Se encuentra que con un valor de $k = 0.585$ se obtienen datos espectroscópicos consistentes con los datos experimentales. Esta distinción entre orbitales σ y orbitales π hace al método CNDO/S capaz de predecir las características de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y además ser aplicables a moléculas no planas.

En general, El método CNDO/S así parametrizado, ha sido exitoso en el cálculo de transiciones electrónicas para sistemas conjugados. Sus debilidades se encuentran en las predicciones del calor de formación, densidades de carga y geometrías moleculares.

2.5.- MOMENTO DIPOLAR, DE TRANSICIÓN Y TRANSFERENCIA DE CARGA

a) Momento dipolar

El momento dipolar molecular μ en la aproximación ZDO puede ser aproximado para una dirección dada z como una suma de dos componentes [12]:

i) Una contribución $\mu_Q(z)$ debida a las densidades netas de carga

$$\mu_Q(z) = 2.5416 \sum_A Q_A z_A \quad [E] \quad /41/$$

$$\text{donde } Q_A = z_A - E_{AA}$$

ii) Una contribución $\mu_{sp}(z)$ debido a la polarización atómica resultante esencialmente de la mezcla de los orbitales s_A y p_A .

$$\begin{aligned} \mu_{sp}(z) &= - \sum_{\text{átomo}} P_{z5(A)} z_{p_z(A)} \int \phi_{z5(A)} z \phi_{z p_z(A)} d\tau \quad /42/ \\ &= - 7.3370 \sum_A^{\text{átomo}} (1/z_A^3) P_{z5(A)} z_{p_z(A)} \quad [D] \end{aligned}$$

donde z_A^3 es el exponente orbital del átomo A.

Para moléculas compuestas de átomos con orbitales d es necesario agregar las contribuciones debidas a mezclas de orbitales atómicos p y d. Las expresiones para esta contribución se pueden encontrar en la ref. [6]. Para las

direcciones x e y se emplean expresiones analógicas

E.- Momento de transición, Fuerza del oscilador

La fuerza del oscilador f de una transición entre dos estados de una molécula está dada por

$$f(k, l) = \frac{8\pi^2 e^2}{3hc^3} \nu(k, l) / 3he^2 [M^*(k, l) M(k, l)] \quad /43/$$

donde M es el momento dipolar de transición, m y e son las masa y carga de un electrón respectivamente y ν es la frecuencia de transición.

Así, la fuerza del oscilador es una medida de la probabilidad de la transición.

El momento de transición de una transición electrónica en la aproximación dipolar se expresa por

$$M(k, l) = \int \psi_k^* \sum_p e r_p \psi_l \, d\tau = \langle \psi_k | \sum_p e r_p | \psi_l \rangle \quad /44/$$

donde ψ_l y ψ_k son las funciones de onda del estado inicial y final respectivamente, r_p es el vector posición del electrón p y la suma se extiende sobre todos los electrones.

El momento de transición $M(k, 0)$ entre el estado

fundamental y un estado excitado k en la aproximación LCAO se determina por:

$$M(k,0) = \sqrt{2} \sum_S \sum_{\mu} C_{\alpha\mu}^* c_{\mu i} \left\{ c_{\mu j}^* \langle \chi_{\mu} | \text{er} | \chi_{\mu} \rangle + \sum_{\nu \neq \mu}^{(S)} c_{\nu j}^* \langle \chi_{\nu} | \text{er} | \chi_{\mu} \rangle + \sum_{T \neq S}^{(T)} \sum_{\lambda} c_{\lambda j}^* \langle \chi_{\lambda} | \text{er} | \chi_{\mu} \rangle \right\} \quad /45/$$

donde $C_{\alpha\mu}^*$ son los coeficientes CI, μ y ν son orbitales atómicos en el centro S y λ orbitales atómicos en el centro T.

Aplicando la aproximación ZEC las integrales del segundo y tercer término desaparecen. Debido a esto, en el método CNDO/S las fuerzas de oscilador para las transiciones $\sigma \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ son iguales a cero.

Por otra parte, la fuerza del oscilador de una transición electrónica se determina experimentalmente a través de:

$$f = 4.319 \times 10^{-9} \int \epsilon_{\nu} d\nu \quad /46/$$

donde la integral representa a la intensidad integrada y ϵ_{ν} es el coeficiente de extinción molar a un número de onda dado.

Además, en este trabajo, interesará determinar la dirección de polarización de las transiciones estudiadas.

Por ella se entiende la proyección del momento de transición M en cada eje de coordenadas empleado en el cálculo.

C.- Transferencia de carga

La transferencia de carga en una transición electrónica involucra un desplazamiento de densidades de carga localizadas en un grupo atómico o sector de la molécula en cuestión.

Como una medida de este cambio en la distribución de carga, se puede definir la expresión $F = |F_A| + |F_D|$.

F_D representa la densidad electrónica perdida por el grupo dador en una transición electrónica y puede ser descrita por [13] (para un salto de un electrón desde el orbital 1 al 2) :

$$F_D = \left(\sum_i a_i^2 \right)_{D1} = \left(\sum_i a_i^2 \right)_{D2} \quad /47/$$

donde $(a_i)_{D1}$ es el coeficiente LCAO del orbital atómico i de uno de los átomos pertenecientes al grupo dador en el OM 1 y la suma es sobre todos los orbitales atómicos de los centros del grupo dador en el orbital molecular 1.

F_A representa la densidad electrónica ganada por el grupo aceptor en la transición $2 \leftarrow 1$

$$F_A = \left(\sum_i a_i^2 \right)_{A2} - \left(\sum_i a_i^2 \right)_{A1} \quad /48/$$

La definición de F_A y F_D debe ser extendida a la

situación que incluye cálculos con interacción de configuraciones, donde los estados son multiconfiguracionales, considerando la ponderación de cada configuración, o sea,

$$F_A = \left(\sum_{\alpha} \sum_i C_{\alpha} a_i^2 \right)_{A_2} + \left(\sum_{\alpha} \sum_i C_{\alpha} a_i^2 \right)_{A_1} \quad /49/$$

donde α es el número de configuraciones que intervienen en la transición y C_{α} sus respectivos coeficientes.

CAPITULO III.- METODOLOGIA Y MATERIALES

En el presente estudio se emplearon los programas CNIO/2 y CNDO/S adaptándolos a partir de los originales de la QCPE (Quantum Chemistry Programme Exchange). Los cálculos se realizaron en un computador IEM 3150 del Centro de Computación de la Universidad de Chile y en un IEM 370 de la Facultad de Ingeniería de la misma universidad.

En el método CNDO/2 se empleó la parametrización original de Pople y col. [2], en tanto que para el método CNIO/S se emplearon dos tipos de parametrizaciones:

- i) Parametrización tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ donde los valores de los parámetros son elegidos según el paper original de Del Bene y Jaffé [3] (Tabla I).
- ii) Parametrización tipo $n \rightarrow \pi^*$ especial para la descripción de bandas del mismo nombre descrita en la referencia [14]. Los valores numéricos de los parámetros se encuentran tabulados en la Tabla II.

En el trabajo original de Del Bene y Jaffé, los estados de valencia de los átomos se escogen de manera que ellos aporten un electrón π en la molécula. Para el segundo tipo de parametrización se eligen los estados de valencia del carbono como $2s^1 p^3$, para el nitrógeno como $2s^2 2p^3$ y para el oxígeno como $2s^2 2p^4$. Esta elección de estados de valencia es mucho más general que la elección restrictiva

TABLA I.- PARAMETROS TIPO FI-FI* PARA CALCULO CNEC/S.

ATCMO	E	C	N	O
Exponentes de Slater	1.20	1.625	1.95	2.275
Integrales del "core" s	14.35	28.10	38.63	50.78
p		11.14	14.55	18.22
Integrales de repulsión	12.85	11.11	12.01	13.00
Parámetro de enlace B^0	-12.0	-17.0	-26.0	-45.0

Las tres últimas cantidades se informan en eV.

TABLA II.-PARAMETROS TÍPICOS PARA CÁLCULOS CNIC/S.

ATCMO	E	C	N	O
Exponentes de Slater	1.20	1.625	1.95	2.275
Integrales del "core" s	14.35	29.92	40.97	54.51
p		11.61	16.96	21.93
Integrales de repulsión	12.85	16.93	11.88	15.27
Parámetro de enlace B°	-12.0	-17.5	-26.0	-45.0

Las tres últimas cantidades están dadas en eV.

a moléculas con sistemas pi electrónicos. Para estos estados de valencia se escogen los valores de potencial de ionización IP y electroafinidad EA informados por Hinze y Jaffé [15].

En la interacción de configuraciones se empleó en general un número de interacciones igual a 30 para los cálculos en todos los compuestos. En algunos se detectó que un valor menor hubiese sido suficiente por el grado de interacción entre las configuraciones. Se mantuvo el valor de 30 para facilitar las comparaciones con resultados de referencia donde este valor se ha estandarizado.

Como entrada de datos al programa CNDO/S se necesita por molécula:

- i) la geometría molecular, proyectada en un sistema de coordenadas conveniente. Las geometrías se tomaron de referencias y se emplearon parámetros estandar promedio para los enlaces según el artículo de Pople y colaboradores [16], cuando no se dispuso de datos experimentales.
- ii) números de centros (átomos) y número total de electrones de valencia.
- iii) número total de orbitales ocupados.
- iv) número de interacción de configuraciones.
- v) opción para calcular solo estados singletes, solo estados tripletes o ambos tipos.
- vi) una tarjeta de simetría.

En la determinación de momentos dipolares en algunos casos se efectuaron cálculos INDC, una modificación del CNDO para compararlos con estos últimos. Las principales características del INDO se reseñan en el apéndice A. Se empleó el método INDO sólo para cálculos de momentos dipolares de estado fundamental.

La salida del programa CNDO/S consta de la información siguiente por molécula:

- a) valores propios correspondientes a cada orbital molecular en cada iteración del proceso SCF y el número final de iteraciones.
- b) integrales de repulsión electrónica e integrales de resonancia entre los diferentes orbitales atómicos.
- c) densidades de carga y densidades electrónicas por centro correspondientes al estado fundamental.
- d) valores propios de energía para cada orbital molecular y los coeficientes de las funciones de onda correspondientes.
- e) matriz de orden de enlace.
- f) energía total del estado fundamental en eV.
- g) energías de las transiciones entre configuraciones y sus fuerzas de oscilador tanto de tipo singlete como triplete
- h) energías de las transiciones después de la CI en eV, cm^{-1} y m, su fuerza de oscilador y polarización correspondiente. Se entregan tanto estados singletes como tripletes ordenados en energías crecientes

j) Composición CI de los diferentes estados.

El programa CNDO entrega como resultados los valores correspondientes a los puntos a, c, d, e y f.

Los datos experimentales de energías de transición y fuerzas de oscilador fueron obtenidas a partir de los espectros electrónicos, tanto de absorción como de emisión, según correspondiera. Estos se registraron en el Laboratorio de Espectroscopía Molecular en un espectrofotómetro de absorción Cary 17 y de emisión Perkin Elmer E11. La exactitud de las mediciones es mejor que 2 \AA° y su reproducibilidad mayor que 1 \AA° .

Se registraron espectros en fase vapor y en solución, en estos últimos los solventes utilizados fueron de grado espectroscópico Merck, Uvasol.

En la obtención de los espectros de los compuestos del grupo I se utilizó acetaldehído de origen Matteson Coleman and Bell y ciclohexanona de origen Schuchardt Munchen, los cuales fueron purificados de acuerdo a técnicas convencionales de sublimación y destilación en este laboratorio. La acetona era de grado espectroscópico y fue utilizada directamente.

Los restantes datos experimentales informados en esta tesis habían sido obtenidos con anterioridad en este mismo laboratorio: BCA y MEOA [17], benzaldehídos y p-derivados [13].

CAPITULO IV.- RESULTADOS Y DISCUSION

Los compuestos carbonilos aquí estudiados, como es de esperar, experimentan una disminución de su momento dipolar al ser excitados al estado electrónico $n \rightarrow \pi^*$ (ver Tablas IV-VI). La deslocalización de los electrones no enlazantes del oxígeno en este estado, implica un reordenamiento de la carga electrónica en la molécula induciendo un cambio en la energía de solvatación de la especie cromó foro en solución.

Por otra parte, la interacción del grupo carbonilo con el resto del sistema molecular, en aquellos de mayor complejidad, induce cambios en estados excitados altamente dependientes del tipo de sustituyente que conforma el anillo bencénico.

A continuación se entregan los resultados obtenidos en este trabajo para los tres tipos de moléculas en estudio.

4.1.- GRUPO I.- COMPUESTOS CARBONILICOS:

acetaldehído, acetona y ciclohexanona

Estos compuestos se caracterizan por el grupo carbonilo común a todos ellos, el cual posee un par de electrones no enlazantes centrados en el átomo de oxígeno, los cuales dan origen a bandas tipo $n \rightarrow \pi^*$ en los espectros electrónicos de absorción.

Generalmente estos compuestos muestran una banda de absorción débil, ancha, la cual cubre el rango de 230-350nm y tiene un máximo en la región 280-300nm y cuyas características espectrales generales son:

a) Un coeficiente de extinción máximo del orden de 10, lo que equivale a una fuerza del oscilador del orden de 10^{-4} .

b) En la serie estudiada, acetaldehído, acetona y ciclohexanona presentan corrimientos espectrales al rojo del orden de 0, 400, 800, cm^{-1} en isooctano con respecto a la fase vapor, respectivamente. Este comportamiento en general se cumple en solventes no polares ($\mu \neq 0$). Datos experimentales tomados en el laboratorio de Espectroscopía Molecular, se presentan en la Tabla III.

c) Estas bandas $n \rightarrow \pi^*$ se desplazan a longitudes de onda más cortas al pasar de fase vapor a solución en la mayoría de los solventes polares y la magnitud de este corrimiento crece con el incremento de la polaridad del solvente.

TABLE III.- FRECUENCIAS DE MAXIMOS DE ABSORCION ($N \rightarrow \pi^*$) Y
 PARAMETROS MOLECULARES EMPLEADOS EN EL ESTUDIO
 DE LOS COMPUESTOS DEL GRUPO I.

COMPUESTOS	$\gamma, (\text{cm}^{-1})$	IP (eV)	$\mu_g (D)$	$\alpha_g (A)$
Acetaldehido (A)	34544 (vapor)	10.21	2.68	4.59
Acetona (E)	35286 (vapor)	9.72	2.88	6.39
Ciclohexanona (C)	35206 (vapor)	9.16	2.90	11.45

Frecuencias de transición (cm^{-1})

Solventes	A	E	C
1. pentano	34532	35960	34354
2. hexano	34530	35895	
3. heptano		35893	
4. isotano	34544	35882	34472
5. ciclohexano	34508	35792	34413
6. benceno	34747	35960	34532
7. tetracloruro de carbono	34603	35762	
8. dietileter	34663	36102	34591
9. diclorometano	34954	36352	34802
10. NDMFA	34893	36391	35046
11. acetnitrilo	35040	36514	35107
12. acetato de metilo		36292	

d) De los espectros de absorción y emisión (fosforescencia) se conoce que la separación singlete-triplete es del orden de 3000 cm^{-1} .

Por otra parte, los potenciales de ionización (IP), los momentos dipolares del estado fundamental (μ_g) y las polarizabilidades (α_g) para la serie se presentan en la tabla III. Estos valores experimentales se tomaron de referencias (ver Tabla III del apéndice B)

Los cálculos teóricos CNDO/S de estas especies se llevaron a cabo con la parametrización de tipo $n \rightarrow \pi^*$. Los resultados se resumen en las Tablas IV-VI para energías de transición E , fuerza del oscilador f , composición CI de los estados, polarización y momento dipolar de los tres primeros estados excitados. En la Tabla VII se leen las densidades de carga de los estados involucrados en la primera transición. La denominación de los orbitales en la interacción de configuraciones se hizo según figura 0.

La banda de menor energía es atribuible a una transición monoeléctronica singlete-singlete desde un orbital no enlazante n al orbital molecular antienlazante π^* denominándose transición $(n \rightarrow \pi^*)$

El orbital n no enlazante está localizado en el átomo de oxígeno, en el plano molecular y perpendicular al enlace carbonilo. Lo denominaremos orbital molecular $n(p)$, correspondiendo energéticamente al último orbital ocupado en

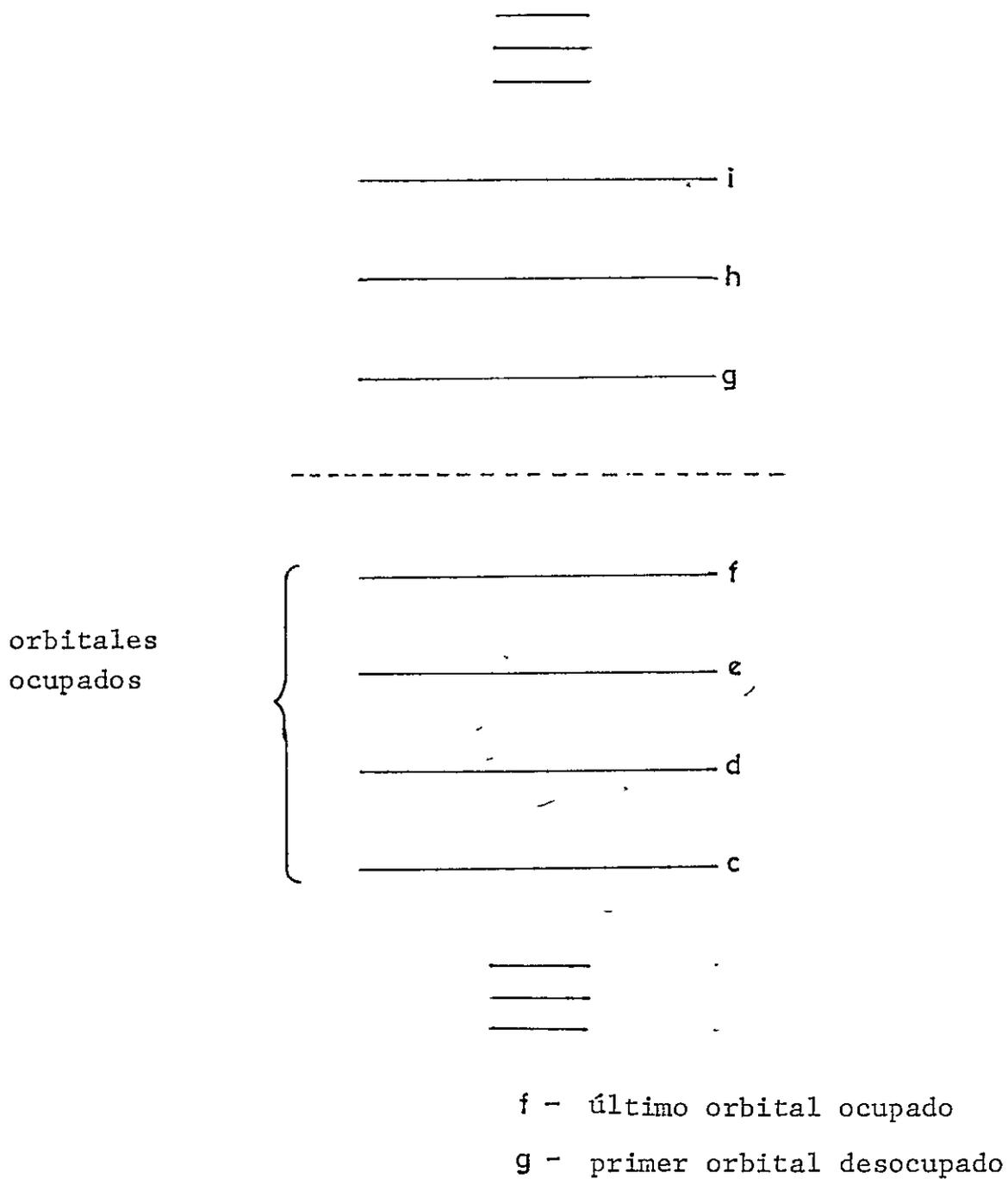


Figura 0.- Denominación de los orbitales moleculares en la interacción de configuraciones.

TABLE IV .- RESULTADOS CNDO/S PARA ESTADOS SINGLETES DE LA MOLECULA ACETALDEHIDICO

Estado	E (eV)	f	CI	Polariz.	μ (D)
$n(p) \rightarrow \pi^*$	3.86	0.000	99% f \rightarrow g	z (¹)	2.56
$n \rightarrow \pi^*$	8.97	0.000	40% c \rightarrow g 52% d \rightarrow g	z	-
$n \rightarrow \sigma^*$	14.4	0.134	94% f \rightarrow h	x	-

μ_g (exp) = 2.6 D
 μ_g (CNIC) = 2.56 D
 μ_g (INIC) = 2.52 D
 μ_g (CNIC/S) = 3.96 D

μ_g = momento dipolar del estado fundamental

(¹) xy es el plano molecular e y la dirección del enlace carbonilo.

TABLA V .- RESULTADOS CNDO/S PARA ESTADOS SINGLETES DE LA
MOLECULA ACETONA

Estado	E (eV)	f	CI	Polariz.	$\mu(D)$
$n(p) \rightarrow \pi^*$	3.90	0.000	99% f-g	z	3.53
$n \rightarrow \pi^*$	8.90	0.000	88% c-g	z	-
$\pi \rightarrow \pi^*$	10.23	0.144	98% f-h	x	

$$\mu_g(\text{exp.}) = 2.9 \text{ D}$$

$$\mu_g(\text{CNDO}) = 2.58 \text{ D}$$

$$\mu_g(\text{INDC}) = 2.63 \text{ D}$$

$$\mu_g(\text{CNDO/S}) = 3.93 \text{ D}$$

TAELA VI .- RESULTADOS CNDO/S PARA ESTADOS SINGLETES DE LA
MOLECULA CICLOHEXANONA

Estado	E (eV)	f	CI	Polariz.	μ (De)
$n(p) \rightarrow \pi^*$	3.07	0.000	(*)	z	2.01
$r \rightarrow \pi^*$	5.99	0.083		z	-
$n \rightarrow \sigma^*$	9.79	0.109		x	-

$$\mu_g(\text{exp}) = 2.9 \text{ D}$$

$$\mu_g(\text{CNDO/S}) = 3.77 \text{ D}$$

(*) Debido a la geometría en forma de silla de la molécula los estados son multiconfiguracionales aunque el orbital n está bien caracterizado.

el estado fundamental.

Esta primera banda es prohibida por simetría local. Esto se debe a que el producto de los orbitales $n(p)$ en el plano molecular y π^* , perpendicular a él, es cero. El momento dipolar de transición se calcula según ecuación (44). La fuerza del oscilador de la transición $n \rightarrow \pi^*$ para la serie, calculados por el método CNEO/S se tabulan en las Tablas IV-VI. La diferencia con los valores experimentales se puede explicar considerando que esta banda se hace permitida por acoplamiento con vibraciones moleculares fuera del plano descritas por Pople y Sidmann [18].

Esta banda $n \rightarrow \pi^*$ en los compuestos de la serie estudiada está polarizada perpendicular al plano molecular, resultado que coincide con el análisis de estructura rotacional efectuado por Dieke y Kishakowsky para formaldehído [19].

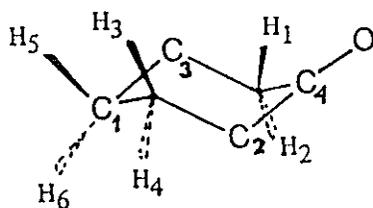
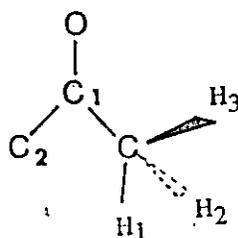
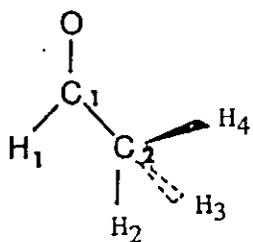
Con respecto a esta transición, se llevó a cabo un estudio sobre energías de solvatación en el estado electrónico excitado $n \rightarrow \pi^*$ para los tres compuestos de la serie en la referencia [20].

El corrimiento espectral al azul de las bandas electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ de acetonas y aldehídos en solución al aumentar la polaridad del solvente ha sido estudiado en términos de los cambios en los calores de solvatación al pasar de un solvente a otro, por varios autores [21-22]. Fue

TABLA VII, - Densidades de carga CNDO/S en el estado electrónico fundamen-
tal (DC) y excitado (DC*) para los compuestos grupo I.

Acetaldehído			Acetona		
	DC	DC*		DC	DC*
O	-0.41	-0.08	O	-0.47	-0.23
C ₁	0.27	-0.26	C ₁	0.28	-0.23
C ₂	-0.05	0.06	C ₂	-0.07	0.08
H ₁	0.06	0.17	H ₁	0.04	0.04
H ₂	0.04	0.04	H ₂	0.06	0.06
H ₃	0.04	0.03	H ₃	0.06	0.06
H ₄	0.04	0.03			

Ciclohexanona					
	DC	DC*		DC	DC*
O	-0.476	-0.257	H ₁	0.027	0.029
C ₁	0.111	-0.013	H ₂	0.015	0.003
C ₂	-0.210	-0.103	H ₃	0.068	0.038
C ₃	-0.036	0.035	H ₄	0.119	0.092
C ₄	0.311	-0.013	H ₅	0.037	0.035
			H ₆	0.049	0.040



nuestro interés. poder observar cualitativamente estos corrimientos en base a cambios en las densidades de carga de los estados involucrados.

A partir de las funciones de onda para ambos estados, fundamental y excitado, se determinaron momentos dipolares de la forma ya descrita. Las densidades de carga y momentos dipolares de los estados involucrados en la transición se observan en la Tabla VI y en las Tablas IV-VI, respectivamente.

El estado excitado $n \rightarrow \pi^*$ presenta una disminución del momento dipolar con respecto al fundamental. Parte de la carga localizada en el orbital $n(p)$ centrada en el átomo de oxígeno se transfiere hacia un orbital molecular π^* centrado en el átomo de carbono del grupo carbonilo, induciendo una deslocalización mayor, lo que a su vez se debería traducir en un aumento de la polarizabilidad del soluto en dicho estado excitado. Este último, no fue calculado a través de nuestros cálculos CNDC.

El corrimiento espectral debido a la solvatación en solución de solventes polares se debe principalmente a interacciones dipolo-dipolo, dado que hay una disminución del momento dipolar al pasar al estado excitado. Este efecto se traduce en un corrimiento al azul en los espectros electrónicos de absorción.

En solventes no polares el efecto solvente es causado

principalmente por las fuerzas de dispersión que dependen del momento dipolar inducido, o sea, dependiente de las polarizabilidades. Estas son mayores en los estados excitados para los compuestos de la serie. Debido a esto, se estabiliza este estado más que el fundamental y es la causa de los corrimientos al rojo en las energías de transición.

Por otra parte, en ref. [20] se observa que es mayor el incremento de la energía de estabilización alcanzada por el estado excitado al aumentar el tamaño del grupo sustituyente unido al grupo carbonilo. De la tabla VII se puede apreciar que la sustitución del hidrógeno del aldehído por un grupo metilo y luego por el anillo saturado de la ciclohexanona produce una deslocalización de la densidad electrónica. Esta redistribución electrónica daría origen a un incremento de la polarizabilidad en la serie.

Los potenciales de ionización calculados se determinan dentro de la aproximación del teorema de Koopmans. Este teorema considera que el potencial de ionización I_P de un electrón localizado en un nivel i de un estado de capa cerrada es igual en signo opuesto a la energía del orbital molecular i , (ϵ_i) . Los valores obtenidos para acetaldehído, acetona y ciclohexanona son de 11.82 eV, 10.72 eV y 9.17 eV respectivamente. Comparando con los valores experimentales (Tabla III) se aprecia que los resultados teóricos son más altos en un electrón volt para los dos primeros compuestos,

de que esta dentro de lo esperado, en general, para cálculos CNDO.

Por otra parte la separación singlete-triplete para las bandas $n \rightarrow \pi^*$ dentro de la aproximación CNDO es nula, ya que depende de la integral de intercambio K que desaparece en esta aproximación. En nuestros cálculos los estados $n \rightarrow \pi^*$ singlete y $n \rightarrow \pi^*$ triplete son degenerados.

Nuestro interés se centra en esta primera banda electrónica. Además los cálculos CNDO/S muestran a energías mayores que 200 nm, otras dos bandas en la serie acetaldehído, acetona y ciclohexanona.

Una segunda transición tipo $n \rightarrow \pi^*$ se localiza en el rango 270-300 nm. El orbital n en este caso está localizado en un híbrido sp del oxígeno. A consecuencia del recubrimiento del orbital $n(sp)$ con el orbital $\pi^*(p)$, el momento de transición es mayor al de la primera banda $n \rightarrow \pi^*$ (Tablas IV-VI). La polarización de esta transición es perpendicular al plano molecular.

Una tercera banda de tipo singlete-singlete $n \rightarrow \sigma^*$ aparece a longitudes de onda más corta (ultravioleta de vacío). La fuerza del oscilador de estas transiciones están en el rango característico de este tipo de bandas (ver Tablas IV-VI). La transición $n \rightarrow \sigma^*$ está polarizada en el plano molecular y perpendicular al enlace carbonilo.

4.2.- GRUPO II.-

BENZALDEHIDO Y DERIVADOS PARASUSTITUIDOS

Estudios de moléculas orgánicas polares con grupos electrónicos aceptores y dadores de carga unidos al anillo bencénico han sido abordados anteriormente en el laboratorio [23] y en la literatura [23-25] y [13].

Estudios iniciales en aldehídos aromáticos [23], las bandas UV de metxibenzaldehído y algunos de sus derivados han sido analizadas. En las asignaciones de las bandas electrónicas se utilizaron dos criterios, uno de tipo semiempírico basado en el modelo de Platt [30] de acuerdo a los corrimientos espectrales inducidos por sustituyentes en diferentes posiciones del anillo bencénico, y otro computacional mediante un cálculo F.F.E, proponiéndose la siguiente asignación espectral para la molécula de 4-metxibenzaldehído: $S_2(L_b) \leftarrow A$, $S_3(L_a) \leftarrow A$, $S_4(B_a) \leftarrow A$, $S_5(B_b) \leftarrow A$ (El estado S_1 es de tipo $n \rightarrow \pi^*$). (*)

Sin embargo, estudios experimentales sobre polarización de bandas para sistemas similares, como las especies ácido bencénico sustituido en posición para (con

(*) Entre paréntesis aparece la nomenclatura de Platt correspondiente

grupos CH_3 y OCH_3) [26], se encuentra que, de las transiciones anteriormente mencionadas, las correspondientes a las transiciones $S_4 \leftarrow A$ y $S_5 \leftarrow A$, las polarizaciones no coinciden con las señaladas anteriormente.

Por otra parte, Suppan [24] basado en un estudio sobre cambios de momentos dipolares, determinados a partir de los corrimientos espectrales por efecto del solvente, correlaciona las energías del primer singlete y primer triplete con el carácter de transferencia de carga de estos, para compuestos sustituidos del benceno del tipo aceptor-anillo aromático-dador ($A^{\text{ar}}-A^{\text{r}}-D$). Suppan, considera un modelo teórico de molécula compuesta que introduce configuraciones localmente excitadas en el sistema $D-A^{\text{r}}-A^{\text{ar}}$, a través de orbitales localizados en el fragmento aromático (orbitales π_{ar} y π_{ar}^*) y en el aceptor (orbitales π_A y π_A^*). El efecto del dador es una perturbación que produce un pequeño incremento a la energía de los orbitales aromáticos. Este modelo sugiere que la transferencia de carga en una transición ocurre entre dos fragmentos, si sus orbitales ocupados de más alta energía son diferentes, mientras que los primeros orbitales desocupados (π_{ar}^* y π_A^*) son comparables en energía. Así en [24] se concluye que en las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de moléculas aromáticas del tipo $D-A^{\text{r}}-A^{\text{ar}}$ la transferencia de carga es esencialmente desde el anillo

al grupo aceptor

Las propiedades de absorción y emisión de bencenos parasustituídos, siendo un sustituyente electrón aceptor y el otro electrón dador, son estudiadas desde el punto de vista experimental y computacional por T.P. Carsey y colaboradores [13]. En este estudio se emplea el método CNDO/S como método de cálculo semiempírico. Se estudian las características de transferencia de carga para las dos primeras transiciones. Se discute si es apropiada la asignación según la nomenclatura de Platt, para las transiciones L_b y L_a para compuestos con diferentes grupos dadores y diferentes grupos aceptores.

La elección de nuestra serie, benzaldehído y derivados sustituidos en posición para con grupos metil, hidroxil, metoxi, amino y dimetilamino, se hizo en el interés de:

i) Hacer un estudio sistemático en una serie con grupo aceptor común (grupo carbonilo) de la influencia de diferentes grupos dadores.

ii) Correlacionar el carácter de transferencia de carga para los cuatro primeros estados electrónicos, correspondiente a la zona espectral del ultravioleta cercano de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ de estos compuestos, con respecto a las energías de estas transiciones. Además relacionar estas cantidades con los valores de momentos dipolares calculados

a través de distribuciones de carga determinadas por el método CNDO/S.

iii) Analizar la factibilidad de una asignación para estas cuatro primeras transiciones según el modelo de Platt, observando el efecto del sustituyente.

Los espectros electrónicos registrados en el laboratorio se muestran en la figura 1. Se observan las primeras cuatro bandas características correspondientes a las transiciones de más baja energía en el UV y como se modifican con el cambio del tipo de sustituyente en la posición para del benzaldehído.

El benzaldehído, experimentalmente, muestra cuatro bandas en la región ultravioleta cercana y se deben a transiciones de tipo singlete-singlete. La primera banda, débil con un coeficiente de extinción máximo (ϵ_{max}) aproximado a 10, aparece alrededor de los 320 nm y de tipo $n \rightarrow \pi^*$. Una segunda transición con estructura fina se encuentra entre 270 a 290 nm con $\epsilon_{max} \sim 1500$. Las dos restantes aparecen alrededor de 240 nm ($\epsilon_{max} \sim 15000$) y 200 nm respectivamente.

En la figura 2 se muestran las energías de los máximos de las bandas espectrales experimentales para las moléculas de la serie estudiada, ordenadas de derecha a izquierda, en término de la disminución de la energía de la transición $S_3 (L_a) \leftarrow A$. Además, se leen las intensidades de las bandas dadas.

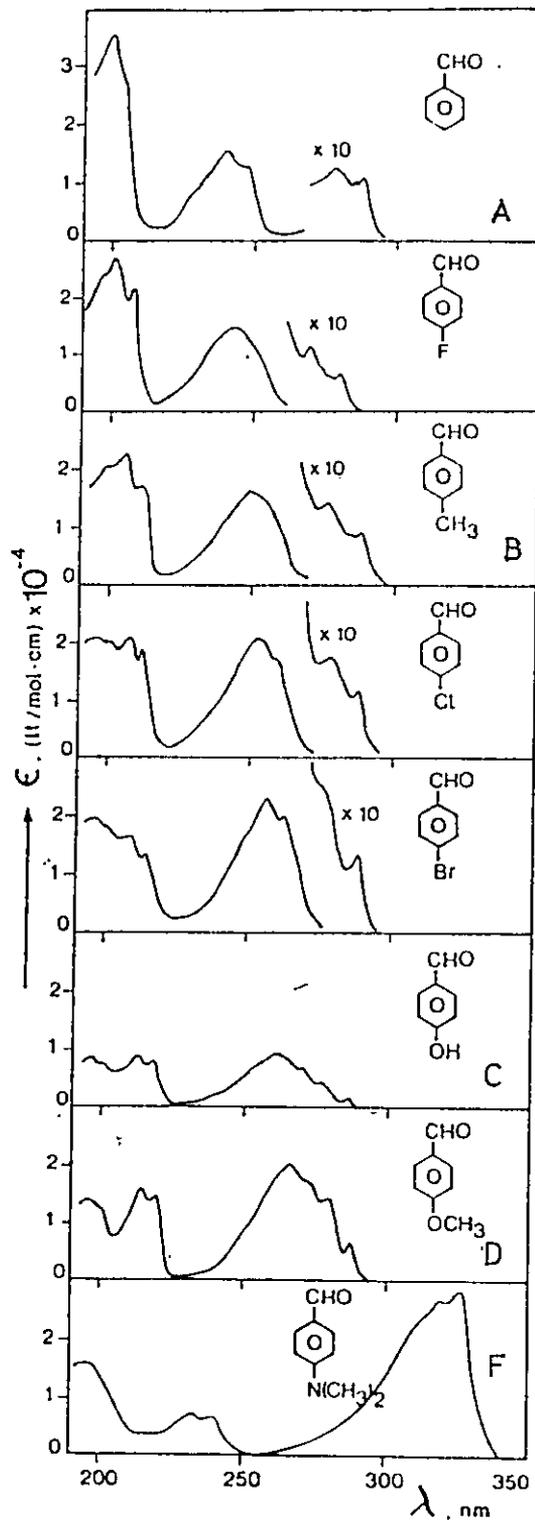


Figura 1.- Bandas de transición electrónica ($\pi \rightarrow \pi^*$) de benzaldehído y p-derivados en solución de ciclohexano a temperatura ambiente.

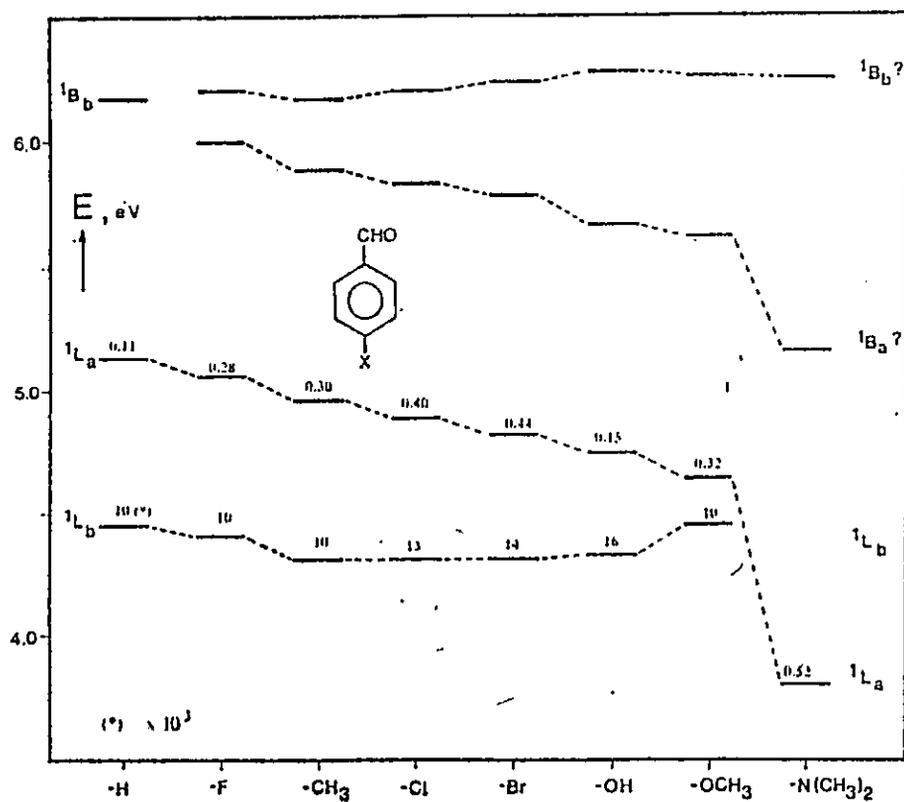


Figura 2.- Diagrama de correlación para las energías de los máximos de absorción de las transiciones electrónicas ($\pi \rightarrow \pi^*$).

según su valor de fuerza de oscilador correspondiente. La denominación de las bandas según incrementan en energía es S_2 , $(L_b) \leftarrow A$, S_3 , $(L_a) \leftarrow A$, $S_4 \leftarrow A$ y $S_5 \leftarrow A$. Las dos primeras notaciones entre paréntesis están basadas en el trabajo de Garsey y colaboradores [13].

Varias conclusiones pueden inferirse de los espectros:

i) De las cuatro transiciones observadas sólo dos son fuertemente afectadas, mostrando la misma tendencia con el incremento de la fuerza dador del sustituyente $S_3 \leftarrow A$ y $S_4 \leftarrow A$.

ii) La banda de absorción del benzaldehído en la región entre 190 a 205 nm es desdoblada gradualmente en dos bandas, donde una de ellas, se corre al rojo en función de la fuerza dador del sustituyente.

iii) Las energías de las transiciones L_a y L_b convergen, produciéndose un cruce de ambos estados en la región entre metoxibenzaldehído y dimetilaminobenzaldehído.

iv) El efecto de solventes fuertemente polares es notorio en las bandas L_a , como había sido observado antes en [23] para metoxi-derivados.

Dado que no se dispone de los espectros de fosforescencia, no se cuenta con valores experimentales para las transiciones triplete-singlete.

En las figuras 1 y 2 se incluyen los valores

experimentales para derivados halogenados. Estos compuestos no fueron incluidos en los cálculos teóricos, debido a que no se disponía de un programa parametrizado adecuadamente para ellos.

La estructura molecular fue considerada plana con la geometría dada en [27] y [16]. Las moléculas se ubicaron en el plano xy siendo y el eje largo de la molécula.

Se determinaron las densidades de carga de los estados (Tablas XIV y XIX) y los momentos dipolares respectivos para cada estado (Tablas VIII - XIII). A su vez se estimó el grado de transferencia de carga F , para la serie estudiada. Estos últimos se grafican en la figura 3.

En las Tablas VIII-XIII se observan las energías de las cuatro primeras transiciones tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ de los compuestos de la serie, sus fuerzas de oscilador, su polarización y su composición CI.

En la Tabla VIII se informan los resultados para benzaldehído incluyendo los datos para las transiciones a los estados S_2, S_3, S_4 y S_5 . La primera transición calculada S_1 es de tipo $n \rightarrow \pi^*$ y es calculada alrededor de los 26000 cm^{-1} correspondiendo a las siguientes configuraciones:

$$18 \rightarrow 21 \quad (55\%) \quad y$$

$$18 \rightarrow 23 \quad (36\%)$$

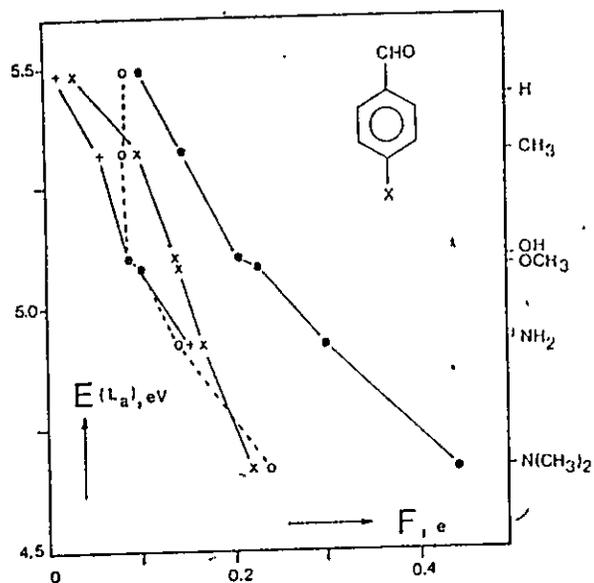


Figura 3.- Transferencia de carga total calculadas para la transición ${}^1L_a + {}^1A$ (•), para la transición ${}^1L_b + {}^1A$ (○), para la transición ${}^1B_a + {}^1A$ (+) y para la transición ${}^1B_b + {}^1A$ (x).

TAPELA VIII. RESULTADOS CNDC/S PARA ESTADOS SINGLETES DE LA MOLECULA BENZALDEHID.

Estado	E (eV)	f	CI	Polariz.	μ (D)
$S_2 (L_b)$ $\pi \rightarrow \pi^*$	4.54	0.003	54% e \rightarrow g 41% f \rightarrow g	96% x	3.68
$S_3 (L_a)$ $\pi \rightarrow \pi^*$	5.49	0.177	87% f \rightarrow g	98% y	3.82
$S_4 (B_b)$ $\pi \rightarrow \pi^*$	6.38	0.342	22% e \rightarrow g 20% f \rightarrow h 46% e \rightarrow h	67% x	2.95
$S_5 (B_a)$ $\pi \rightarrow \pi^*$	6.47	0.523	23% e \rightarrow g 32% f \rightarrow h 26% e \rightarrow h	73% y	2.65

$$\mu_g(\text{CNDC/S}) = 2.4 \text{ D}$$

TABLA IX .- RESULTADOS CNDO/S PARA ESTADOS SINGLETES DE LA
MOLECULA 4-METILEENZALDEHIDO.

Estado	E (eV)	f	CI	Polariz.	$\mu(D)$
$S_2 (L_b)$ $\pi \rightarrow \pi^*$	4.39	0.004	62% f \rightarrow h 35% e \rightarrow g	96% x	5.07
$S_3 (L_a)$ $\pi \rightarrow \pi^*$	4.88	-0.297	94% f \rightarrow g 4% e \rightarrow h	99% y	6.00
$S_4 (B_b)$ $\pi \rightarrow \pi^*$	6.07	-0.289	33% f \rightarrow h 61% e \rightarrow g 4% f \rightarrow i	99% x	5.24
$S_5 (B_a)$ $\pi \rightarrow \pi^*$	6.41	-0.368	3% f \rightarrow g 73% e \rightarrow h 21% f \rightarrow i	91% y	4.65

$$\mu_g(\text{CNDO/S}) = 3.80 \text{ D}$$

TÁBLA X -- RESULTADOS CNDO/S PARA ESTADOS SINGLETES DE LA
MOLECULA 4 METOXI-FENZALENOL (TRANS) (*).

Estado	E (eV)	f	CI	Polariz.	μ (D)
S_2 (L_b) $\pi \rightarrow \pi^*$	4.41	0.002	59% f \rightarrow h 39% e \rightarrow g	95% x	4.09
S_3 (L_a) $\pi \rightarrow \pi^*$	5.09	0.259	93% f \rightarrow g 6% e \rightarrow h	98% y	5.76
S_4 (B_b) $\pi \rightarrow \pi^*$	6.17	0.345	58% e \rightarrow h 37% f \rightarrow h	96% x	4.91
S_5 (B_a) $\pi \rightarrow \pi^*$	6.43	0.427	76% e \rightarrow h 15% f \rightarrow i	88% y	4.01

$$\mu_g(\text{CNDO/S}) = 2.54$$

(*) Se efectuaron cálculos para geometría trans y cis. La diferencia entre ellos es mínima y no afecta los resultados de este trabajo

TAELA XI .- RESULTADOS CNDO/S PARA ESTADOS SINGLETES DE LA
MOLECULA 4-HIDROXI-BENZALDEHIDO (TRANS) (*)

Estado	E (eV)	f	CF	Polariz.	μ (De)
S_2 (L_b) $f_i \rightarrow f_i^*$	4.42	0.003	61% $f \rightarrow h$ 39% $e \rightarrow g$	99% x	3.84
S_3 (B_a) $f_i \rightarrow f_i^*$	5.11	0.254	94% $f \rightarrow g$ 6% $e \rightarrow h$	99% y	5.40
S_4 (B_b) $f_i \rightarrow f_i^*$	6.20	0.354	36% $f \rightarrow h$ 60% $e \rightarrow g$	98% x	4.74
S_5 (B_a) $f_i \rightarrow f_i^*$	6.44	0.420	75% $e \rightarrow h$ 16% $f \rightarrow i$ 5% $f \rightarrow g$	90% y	3.88

$$\mu_g \text{ (CNDO/S)} = 2.47 \text{ D}$$

(*) No hay diferencias significativas con el compuesto cis.

TABLEA XII.- RESULTADOS CNDC/S PARA ESTADOS SINGLETES DE LA
MOLECULA 4-AMINO-FENZALDEHIDO.

Estado	E (eV)	f	CI	Polariz.	$\mu(D)$
$S_2 (L_b)$	4.37	0.003	62% f→h	98% x	5.22
$\pi \rightarrow \pi^*$			36% e→g		
$S_3 (L_a)$	4.93	0.289	94% f→g	99% y	7.34
$\pi \rightarrow \pi^*$			5% e→h		
$S_4 (B_b)$	6.11	0.326	34% f→h	99% x	5.88
$\pi \rightarrow \pi^*$			61% e→g		
			4% f→i		
$S_5 (B_a)$	6.41	0.365	69% e→h	90% y	5.05
$\pi \rightarrow \pi^*$			24% f→i		

$$\mu_g (\text{CNDC/S}) = 3.04 \text{ D}$$

TABLA XIII- RESULTADOS CUANDO PARA ESTADOS SINGLETES DE LA
MOLECULA 4-DIMETILAMINO-FENZALENOLIC.

Estado	E_i (eV)	f	CI	Polariz.	$\mu(D)$
$S_2(L_b)$ $f_i \rightarrow f_i^*$	4.28	0.006	66% f→h 31% e→g	100% x	7.16
$S_3(L_a)$ $f_i \rightarrow f_i^*$	4.67	0.307	95% f→g 4% e→h	99% y	10.16
$S_4(B_b)$ $f_i \rightarrow f_i^*$	5.94	0.266	31% f→h 63% e→g	100% x	7.21
$S_5(B_a)$ $f_i \rightarrow f_i^*$	6.28	0.022	79% f→i 11% c→g	99% x	12.1

$$\mu_g \text{ (CNDG/S)} = 3.59 \text{ D}$$

TABLE XIV.- DENSIDADES DE CARGA POR CENTRO DE LA MOLECULA
DE BENZALDEHIDO.

CENTRO	A	L _b	L _a	B _b	B _a
C (1)	-0.324	-0.345	-0.330	-0.328	-0.312
C (2)	0.197	0.133	0.097	0.169	0.170
C (3)	0.021	0.038	0.110	0.041	0.079
C (4)	-0.001	-0.008	-0.005	-0.034	-0.046
C (5)	-0.011	0.045	-0.008	0.034	0.001
C (6)	-0.011	-0.031	0.012	-0.008	0.026
C (7)	-0.010	0.030	0.054	-0.019	-0.033
C (8)	-0.019	-0.019	-0.086	-0.011	-0.042
H (9)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035

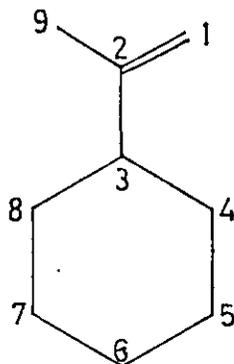
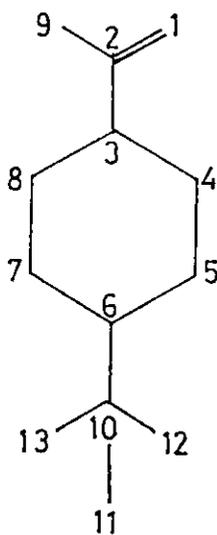


TABLA XV.- DENSIDADES DE CARGA POR CENTRO DE LA MOLECULA DE
4-METIL-BENZALDEHIDO.

CENTRO	A	L_b	L_a	B_b	B_a
O (1)	-0.335	-0.342	-0.352	-0.354	-0.342
C (2)	0.202	0.143	0.092	0.142	0.158
C (3)	-0.019	0.041	0.084	0.012	0.017
C (4)	0.027	-0.014	-0.019	0.003	0.003
C (5)	-0.056	-0.019	-0.015	0.001	-0.022
C (6)	0.052	0.064	0.067	0.038	0.059
C (7)	-0.058	-0.027	0.015	-0.014	-0.057
C (8)	0.011	-0.031	-0.063	-0.011	0.005
H (9)	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033
C (10)	-0.217	-0.213	-0.210	-0.214	-0.215
H (11)	0.032	0.036	0.039	0.035	0.034
H (12)	0.122	0.123	0.123	0.122	0.122
H (13)	0.121	0.122	0.123	0.122	0.122



TABLEA XVI.- DENSIDADES DE CARGA POR CENTRO DE LA MOLECULA
DE 4-METOXI-BENZALDEHIDO.

CENTRO	A	L_b	L_a	B_b	B_a
O (1)	-0.336	-0.327	-0.362	-0.377	-0.351
C (2)	0.198	0.152	0.089	0.126	0.132
C (3)	-0.008	0.086	0.084	-0.014	0.041
C (4)	0.014	-0.077	-0.046	-0.006	-0.026
C (5)	-0.056	-0.032	0.007	0.054	-0.007
C (6)	0.137	0.149	0.076	0.052	0.131
C (7)	-0.046	-0.023	0.060	0.050	-0.036
C (8)	0.001	-0.089	-0.096	-0.014	-0.007
H (9)	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033
O (10)	-0.168	-0.106	-0.079	-0.138	-0.144
C (11)	0.052	0.053	0.053	0.052	0.052

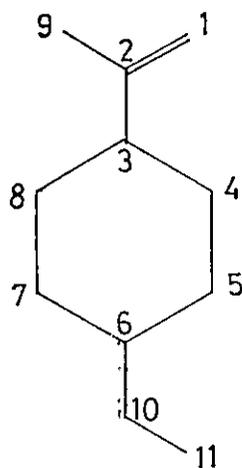
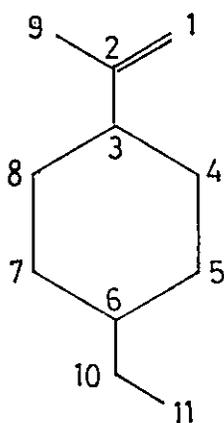


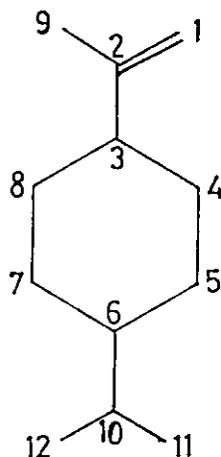
TABLA XVII.- DENSIDADES DE CARGA POR CENTRO DE LA MOLECULA DE 4-HIDROXI-BENZALDEHIDO.

CENTRO	A	L_b	L_a	B_b	B_a
O (1)	-0.335	-0.322	-0.358	-0.374	-0.348
C (2)	0.198	0.153	0.091	0.127	0.153
C (3)	-0.006	0.096	0.090	-0.010	0.042
C (4)	0.015	-0.079	-0.048	0.000	-0.021
C (5)	-0.048	-0.026	0.021	0.061	-0.001
C (6)	0.141	0.159	0.083	0.055	0.135
C (7)	-0.043	-0.024	0.055	0.058	-0.025
C (8)	0.000	-0.093	-0.093	-0.021	-0.015
H (9)	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033
O (10)	-0.207	-0.150	-0.128	-0.181	-0.187
H (11)	0.152	0.153	0.153	0.153	0.153



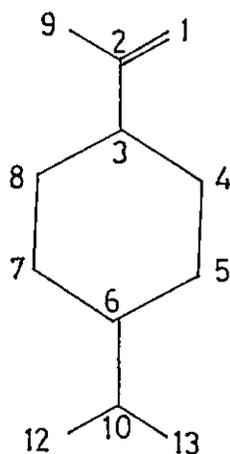
TAELA XVIII.- DENSIDADES DE CARGA POR CENTRO DE LA MOLECULA DE 4-AMINO-BENZALDEHIDO.

CENTRO	A	L _b	L _a	B _b	B _a
O (1)	-0.335	-0.326	-0.371	-0.384	-0.346
C (2)	0.197	0.156	0.088	0.123	0.115
C (3)	-0.002	0.092	0.069	-0.025	0.065
C (4)	0.011	-0.094	-0.066	0.003	-0.005
C (5)	-0.039	-0.022	0.038	0.077	0.007
C (6)	0.107	0.117	0.023	0.003	0.102
C (7)	-0.040	-0.030	0.055	0.068	-0.015
C (8)	-0.006	-0.112	-0.102	-0.024	-0.015
H (9)	0.033	0.033	0.033	0.033	0.035
N (10)	-0.216	-0.058	-0.058	-0.164	-0.154
H (11)	0.098	0.098	0.098	0.098	0.100
H (12)	0.098	0.098	0.098	0.098	0.099



TAELA XIX.- DENSIDADES DE CARGA POR CENTRO DE LA MOLECULA
DE 4-DIMETIL-AMINO-BENZALDEHIDO.

CENTRO	A	L_b	L_a	B_b	B_a
O (1)	-0.338	-0.331	-0.394	-0.400	-0.431
C (2)	0.201	0.165	0.090	0.125	-0.102
C (3)	-0.032	0.059	0.003	-0.081	0.125
C (4)	0.036	-0.094	-0.055	0.037	0.040
C (5)	-0.074	-0.076	0.008	0.051	-0.078
C (6)	0.124	0.126	-0.005	-0.006	0.023
C (7)	-0.076	-0.089	0.021	0.043	-0.067
C (8)	0.021	-0.110	-0.089	0.003	0.024
H (9)	0.031	0.031	0.031	0.031	0.031
N (10)	-0.171	0.018	0.079	-0.097	0.112
C (11)	0.009	0.013	0.015	0.012	0.017
C (12)	0.009	0.013	0.014	0.011	0.016



El orbital 18 es de tipo n y está localizado preferentemente en el grupo CO (75%). Los orbitales 21 y 23 son de tipo π^* y están deslocalizados en toda la molécula (un 25% y 53% en el grupo CO respectivamente). Observando las distribuciones de carga de los estados involucrados en esta transición, notamos que ella está acompañada de una transferencia de carga desde el oxígeno en el grupo carbonílico al anillo aromático.

Para las restantes transiciones tenemos que los orbitales 19 y 20 están deslocalizados mayormente en todo el anillo y el orbital 22 está deslocalizado un 25% en cada átomo de carbono (C_4, C_5, C_7, C_8).

Los valores calculados para las energías de transición para toda la serie concuerdan bastante bien con los valores experimentales y con los valores calculados para benzaldehído informados en la ref. [27] empleando método CNDO/S y en [25] obtenidos a través de cálculos INDO/CI. Las designaciones L_b , L_a , B_b y B_a parecen apropiadas por la buena correlación con los estados correspondientes del benzaldehído.

El efecto de los distintos sustituyentes tipo dadores en el espectro del benzaldehído, se observa en la figura 1 cuyas características principales fueron mencionadas antes. La figura 4 muestra un diagrama de niveles de energía

calculados para las moléculas de la serie ordenados según la disminución de la energía de la transición $S_3(L_a) \leftarrow A$. De ella se infiere que:

- a) la diferencia de energía entre los estados excitados $E(L_a)$ y $E(L_b)$ decrece en términos de un incremento de la fuerza dador del sustituyente.
- b) Las energías de transición $E_a \leftarrow A$ no son afectadas mayormente por los cambios de sustituyente en posición para, como habría de esperarse según los criterios convencionales.
- c) La intensidad de la banda $S_3(L_a) \leftarrow A$ experimenta un aumento, en general, en la serie como había sido observado experimentalmente (fig. 4).

Observando las distribuciones de carga de los compuestos de la serie para el estado fundamental, se observa que las posiciones orto y para resultan ser orientadores orto-para, o sea, poseen carga positiva, lo que las hace más favorables a sustitución y estaría de acuerdo con el carácter aceptor del grupo carbonilo y las formas resonantes que se esperarían en este caso.

Los cálculos de momentos dipolares efectuados en la aproximación de carga puntual da valores de estos, no muy concordantes con los valores experimentales (Ver Tablas IV-V). Debido a esto y como una medida de los cambios de las densidades de carga en las distintas transiciones, elegimos

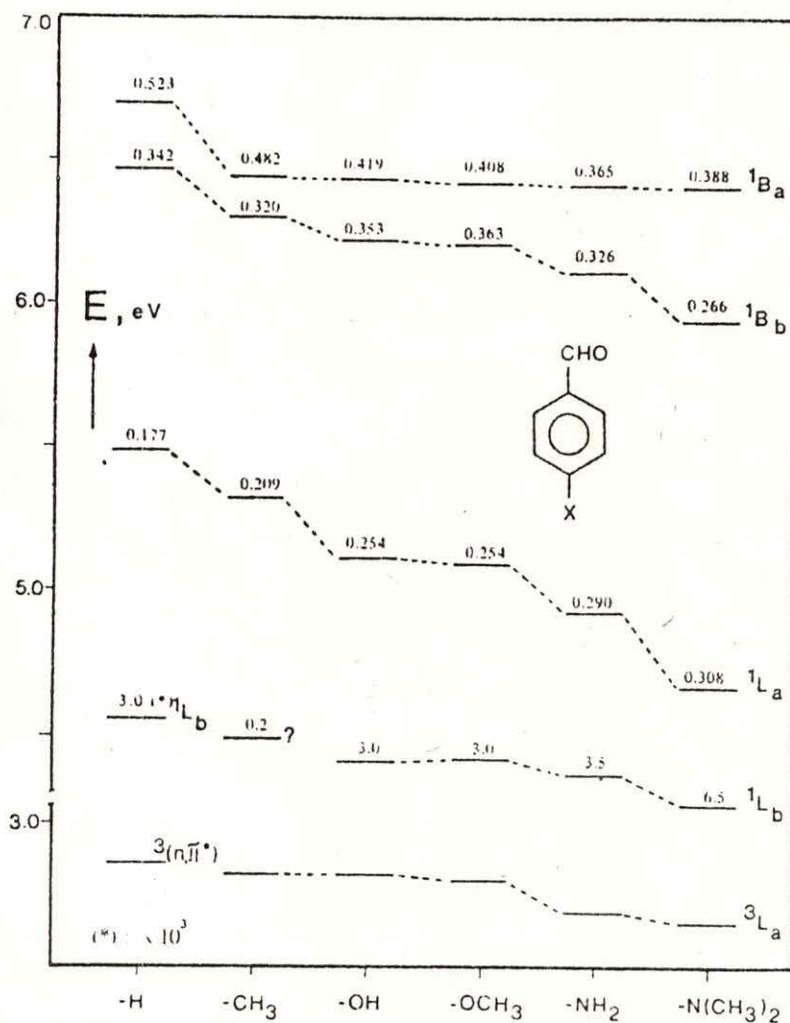


Figura 4.- Diagrama de correlación para las energías de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, y fuerzas de oscilador obtenidos desde cálculos CNDO/S CI.

como mejor parámetro los cambios de momentos dipolares entre el estado fundamental y el excitado correspondiente para cada transición. Estos fueron tabulados en XX. Como se observa, los cambios de momento dipolar son más drásticos al aumentar la fuerza del dador para la transición $S_3(L_a) \leftarrow A$.

Como otra medida del grado de transferencia de carga, en la figura 3 hay una correlación para las transferencias de carga total F desde el dador al aceptor versus energía de la transición $S_3(L_a) \leftarrow A$, ordenados los sustituyentes según disminuye este último valor. De esta figura podemos concluir que:

- i) El incremento relativo de transferencia de carga (T^C) en la serie con respecto al benzaldehído es significativo para la transición $S_3(L_a) \leftarrow A$ aunque no supera el 20%, excepto para *p*-dimetilamino benzaldehído (Se considera como 100% la carga de un electron).
- ii) La disminución de energía para la transición $S_3(L_a) \leftarrow A$ es un buen parámetro para caracterizar la fuerza del dador del sustituyente.

La baja transferencia de carga de estos compuestos con respecto al benzaldehído está en oposición a los resultados obtenidos por Suppan en [24] empleando la aproximación de configuraciones excitadas localmente (LIC). Además, Suppan postula que la transferencia de carga se produce desde el

TABLA XX.- Cambios de momento dipolar entre estados excitados y fundamental (D) obtenidos de cálculos CNDO/S.

Compuestos	$\Delta\mu (^1L_b)$	$\Delta\mu (^1L_a)$	$\Delta\mu (^1B_b)$	$\Delta\mu (^1B_a)$
Benzaldehido	1.30	1.47	0.54	0.26
4-metilbenzaldehido	1.27	2.23	1.43	0.83
4-hidroxibenzaldehido	1.36	2.93	2.24	1.37
4-metoxibenzaldehido	1.56	3.21	2.35	1.46
4-aminobenzaldehido	2.18	4.31	2.80	1.98
4-dimetilaminobenzaldehido	3.58	6.56	3.56	

anillo aromático hacia el grupo aceptor. En la tabla XXI, los cambios de densidad de carga entre el estado fundamental y el excitado correspondiente al p-metoxibenzaldehído permite apreciar el papel del sustituyente en la TC y donde el anillo aromático tiene menor participación en la redistribución de la carga especialmente para las transiciones $S_2 (L_b) \leftarrow A$ y $S_3 (L_a) \leftarrow A$.

Como la transferencia de carga no es significativa en las transiciones electrónicas, es factible esperar que una asignación en la aproximación de orden cero, es apropiada para estados excitados de estos compuestos. Además parece razonable la aplicación del modelo de Platt, ya que esta denominación no supone una especificación del carácter de TC y, por otro lado, la sustitución de un grupo dador por otro en la posición para, hará más sensible a este efecto de sustitución a las bandas polarizadas en el eje longitudinal, es sea, debería ser apreciable el corrimiento espectral en las bandas tipo $S_1(L_a)$ y $S_1(B_a)$ comparadas con los estados tipo t.

Observando los resultados experimentales de la figura 2, se vé que la segunda y tercera transición tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ presentan corrimientos espectrales apreciables debido a efecto sustituyente. Sin embargo, los resultados teóricos sólo son coincidentes para la primera de ellas. La tercera

TABLA XXI. Cambios de densidades de carga local entre el estado fundamental y estados excitados para 4-metoxibenzaldehido. En paréntesis se muestran los valores del benzaldehido.

Grupos	$\Delta q(^1L_b)$	$\Delta q(^1L_a)$	$\Delta q(^1B_b)$	$\Delta q(^1B_a)$
-CHO	-0.04 (-0.09)	-0.13 (-0.10)	-0.11 (-0.03)	-0.08 (-0.02)
-C ₆ H ₄ (anillo)	-0.01 (+0.08)	+0.04 (+0.09)	+0.09 (+0.02)	+0.06 (+0.02)
-OMe	+0.05	+0.08	+0.02	+0.02

transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (S_1 (B_g)) teóricamente esta polarizada en el eje ccrto b. Como había sido mencionado antes, resultados experimentales de polarización para bandas en compuestos similares, como ácido benzoico y derivados para (referencia [26]), coinciden con nuestros resultados calculados para estos compuestos.

El estado triplete de energía menor T_1 calculado para el benzaldehido es de tipo $n \rightarrow \pi^*$ y se encuentra a 23082 cm^{-1} . Un segundo estado muy cercano aparece a 23141 cm^{-1} y es de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ y está polarizado según el eje a, T_2 (3L_a) (Se considera como eje a al que une los grupos aceptor y dador).

La sustitución en posición para en el benzaldehido por grupos dadores conduce a una considerable baja en los niveles de energía L_a y una suave subida del nivel S_1 ($n \rightarrow \pi^*$). Los estados 3L_a y $^3(n \rightarrow \pi^*)$ tienen comportamiento similar como se observa en las Tablas XXII y XXIII. Esto trae como consecuencia, un cruzamiento de estos estados en los dos primeros estados tripletes de los compuestos sustituidos con respecto al benzaldehido.

Aun cuando se observa una disminución del nivel 3L_a en la serie, es en menor grado que para el estado 1L_a . La separación $^1L_a - ^3L_a$ va disminuyendo a medida que aumenta la fuerza del dador: A 2,62 ev; E 2,48 ev; C 2,27 ev; D 2,26 ev; F 2,24 ev; F 2,01 ev (Las letras designan a los sustituidos del benceno según aparecen en la figura 1).

TABELA XXII.- RESULTADOS CNDO/S PARA ESTADOS TRIPLETES DE
 COMPUESTOS PARA DERIVADOS DE BENZALDEHIDOS.

	ESTADO	E_i (eV)	COMPOSICION CI
1	T (n \rightarrow pi*)	2.86	57% d \rightarrow g 37% d \rightarrow i
1	T (pi \rightarrow pi*)	2.87	54% f \rightarrow g 44% e \rightarrow h
2	T (pi \rightarrow pi*)	2.83	52% f \rightarrow g 35% e \rightarrow h
2	T (n \rightarrow pi*)	2.89	53% d \rightarrow g 32% d \rightarrow i
3	T (pi \rightarrow pi*)	2.81	63% f \rightarrow g 33% e \rightarrow h
3	T (n \rightarrow pi*)	2.87	55% d \rightarrow g 37% d \rightarrow i

(1) Benzaldehido

(2) 4-metil-benzaldehido

(3) 4-metoxi-benzaldehido

TABLA XXIII.- (CONTINUACION TABLA XXI)

	ESTADO	E (eV)	COMPOSICION CI
4	T ($\pi \rightarrow \pi^*$)	2.84	63% f \rightarrow g 33% e \rightarrow h
4	T ($n \rightarrow \pi^*$)	2.89	55% d \rightarrow g 37% d \rightarrow i
5	T ($\pi \rightarrow \pi^*$)	2.69	64% f \rightarrow g 32% e \rightarrow h
5	T ($n \rightarrow \pi^*$)	2.90	55% d \rightarrow g 37% d \rightarrow i
6	T ($\pi \rightarrow \pi^*$)	2.67	67% f \rightarrow g 24% e \rightarrow h
6	T ($n \rightarrow \pi^*$)	2.97	55% d \rightarrow g 37% d \rightarrow i

(4) 4-hidroxi-benzaldehido

(5) 4-amino-benzaldehido

(6) 4-dimetil-amino-benzaldehido

4.3.- GRUPO III:

2-BENZOXAZOLINONA Y 6-METOXI-2 BENZOXAZOLINONA

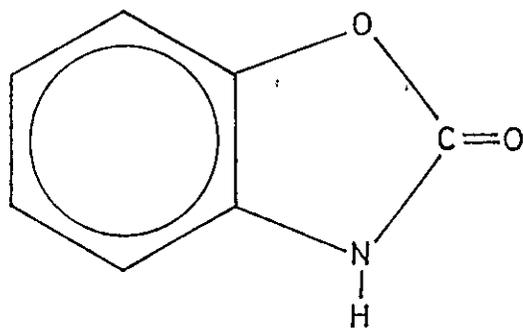
Las benzoxazolinonas son compuestos formados a temperatura ambiente por degradación de metabolitos secundarios presentes en algunas gramíneas [17]. Las estructuras de estas moléculas se presentan en la figura 5 y consisten de un anillo benzénico y un anillo pentagonal heterocíclico.

Se analizarán dos compuestos, 2-benzoxazolinona y 6-metoxi,2-benzoxazolinona denominados en este trabajo como ECA y MECA, respectivamente.

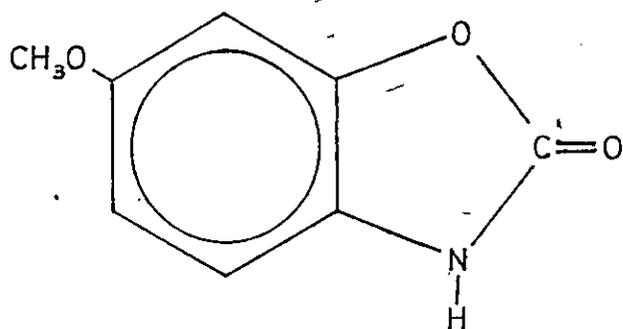
Estas especies presentan dos bandas electrónicas de absorción, anchas, centradas alrededor de 280 y 228 nm. Los espectros en ciclohexano se muestran en la figura 6. Los máximos de absorción y fuerzas de oscilador de estas transiciones, en este solvente, se presentan en las Tablas XXIV y XXV.

De los máximos de absorción de las bandas en ciclohexano, éter, etanol y agua tabulados en las Tablas XXVI y XXVII, se observa un pequeño corrimiento al rojo en éter y un corrimiento al azul en los dos últimos solventes puros con respecto a los espectros en ciclohexano.

Cálculos CNDO/S-CI se llevaron a efecto con la parametrización original del método [3]. Como parámetros geométricos se usaron las distancias estándar [16] para el



2-benzoxazolinona (BOA)



6-metoxi-2-benzoxazolinona (MBOA)

Figura 5.- Estructuras de la benzoxazolinonas estudiadas.

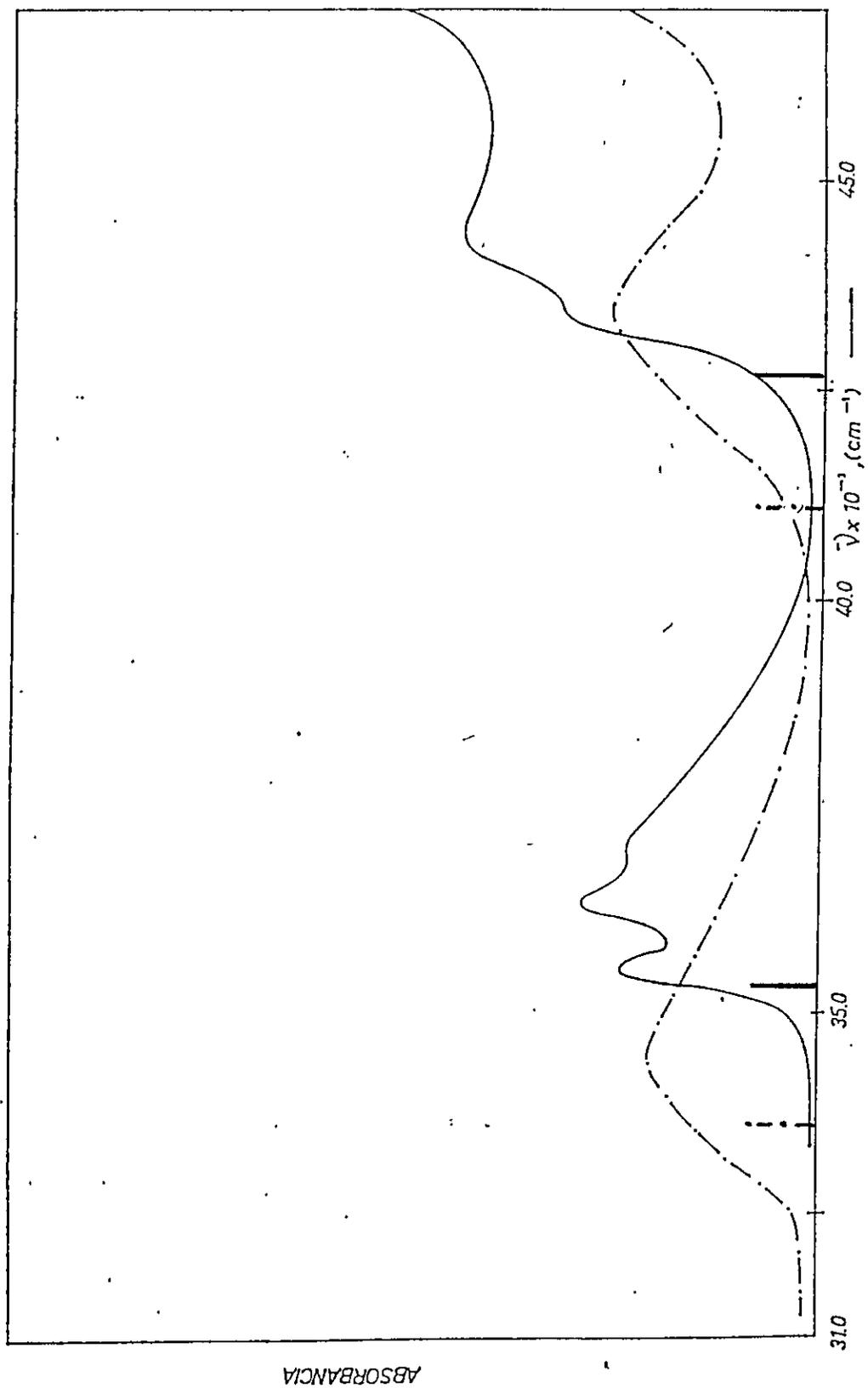


Figura 6.- Espectros de absorción de 2-benzoxazolinona (-) y 6-metoxi-2-benzoxazolinona (-.-.), en ciclohexano a temperatura ambiente. Las barras representan los valores calculados CNDO/S.

TABLEA XXIV. RESULTADOS CNDO/S PARA ESTADOS SINGLETES DE LA
MOLECULA FOA

Estado	E_i (eV)	f	CI	Pclariz.	μ (D)
S (I)	4.37	0.014	63% f→g	99% x	2.39
π - π^*			37% e→g		
S	4.62	0.0	97% d→i		
n - π^*					
S (I)	5.29	0.06	85% f→h	77% x	1.72
π - π^*			13% e→g		

$$\mu_g(\text{CNDO/S}) = 4.19 \text{ D}$$

TABLE XXV.- RESULTS CNDO/S FOR STATES SINGLETES DE LA
MOLECULA MEGA

Estado	E (eV)	f	CI	Polariz.	$\mu(D)$
S (D)	4.17	0.031	72% f-g	80% x	1.19
$\pi-\pi^*$			28% e-g		
S	4.59	0.0	94% d-i		
$n-\pi^*$					
S (D)	5.09	0.120	89% f-h	97% x	1.86
$\pi-\pi^*$			11% e-g		

$$\mu_g (\text{CNDO/S}) = 4.34 D$$

TABLA XXVI

Máximos de absorción y emisión para 2-benzoxazolinona

Solvente	Absorción		Fluoresc.	Fosforesc.
	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_M (cm^{-1})	ν_M (cm^{-1})
Agua	36940	44840	34060	
Etanol	36560	44580	34050	27070
Eter	36160	44130	33730	
Ciclohexano	36350	44350	34090	

TABLA XXVII

Máximos de absorción y emisión para 6-metoxi-2-benzoxazolinona.

Solvente	Absorción		Fluoresc.	Fosforesc.
	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_M (cm^{-1})	ν_M (cm^{-1})
Agua	34940	43570	31040	
Etanol	34430	43120	31340	24350
Eter	34200	42640	30930	
Ciclohexano	34250	43140	31400	

anillo aromático y para el anillo heterocíclico una adaptación de la geometría reportada en la ref. [28]. Los momentos dipolares se determinaron en la aproximación de cargas puntuales. La segunda contribución μ_{sp} no fue calculada ya que sólo se consideraron variaciones de momento dipolar y μ_{sp} es igual para todos los estados de tipo pi.

En las Tablas XXIV y XXV se presentan para ambos compuestos, las energías de transición de los tres primeros estados excitados, las fuerzas de oscilador correspondientes, la composición debido a la interacción de configuraciones, la polarización de las transiciones respectivas y los momentos dipolares de cada estado involucrado.

Los orbitales moleculares f, g, h, e i son de tipo pi y el orbital d de tipo n para ambas especies. En la determinación de la polarización de las bandas de MBOA se consideró como eje largo, un eje que une el grupo metoxi con el átomo de N, denominado en este trabajo como eje largo P y el eje perpendicular a él, eje corto. Haciendo una extensión del modelo de Platt a este tipo de moléculas, aunque en rigor no es aplicable, denominaremos L_a a la banda polarizada según P y L_b a la perpendicular a ella.

Los valores de fuerza de oscilador están dentro del orden de magnitud experimental y son valores característicos para bandas pi-pi*. La segunda banda de tipo n-pi* no se aprecia experimentalmente por quedar cubierta por las otras

bandas de mayor intensidad.

En la figura 6 se observa que los valores teóricos, representados en barras, para los estados singletes de tipo $\pi\text{-}\pi^*$, concuerdan bastante bien con las posibles transiciones 0-0 de las bandas electrónicas en ciclohexano para ambos compuestos. Dado que estos compuestos son poco volátiles y se descomponen químicamente a temperatura mayores que la ambiental, se hace notar la imposibilidad de hacer las comparaciones con espectros en fase gas. Debido al efecto del solvente las bandas se desplazan un poco al rojo en este solvente.

Los máximos de los espectros de fosforescencia para FOA y MEOA son de 27070 y 24350 cm^{-1} respectivamente (Tablas XXVI y XXVII). La diferencia de energía singlete-triplete ΔE_{S-T} experimental es de aproximadamente 20 kcal/mol. Los cálculos para las energías de los estados tripletes se observa en los diagramas de la figura 9 y 10. La diferencia S-T es de 39 y 35 kcal/mol para FOA y MEOA respectivamente.

Haciendo un análisis de los estados tripletes más bajos se observa que se produce una estabilización demasiado grande después de la interacción de configuraciones y que los cálculos de energías de los estados tripletes antes de la CI dan mejor cuenta de la separación S-T para ambos compuestos (Observar figuras 9 y 10).

Dentro del marco de las aproximaciones CNDO, se consideran las interacciones entre electrones

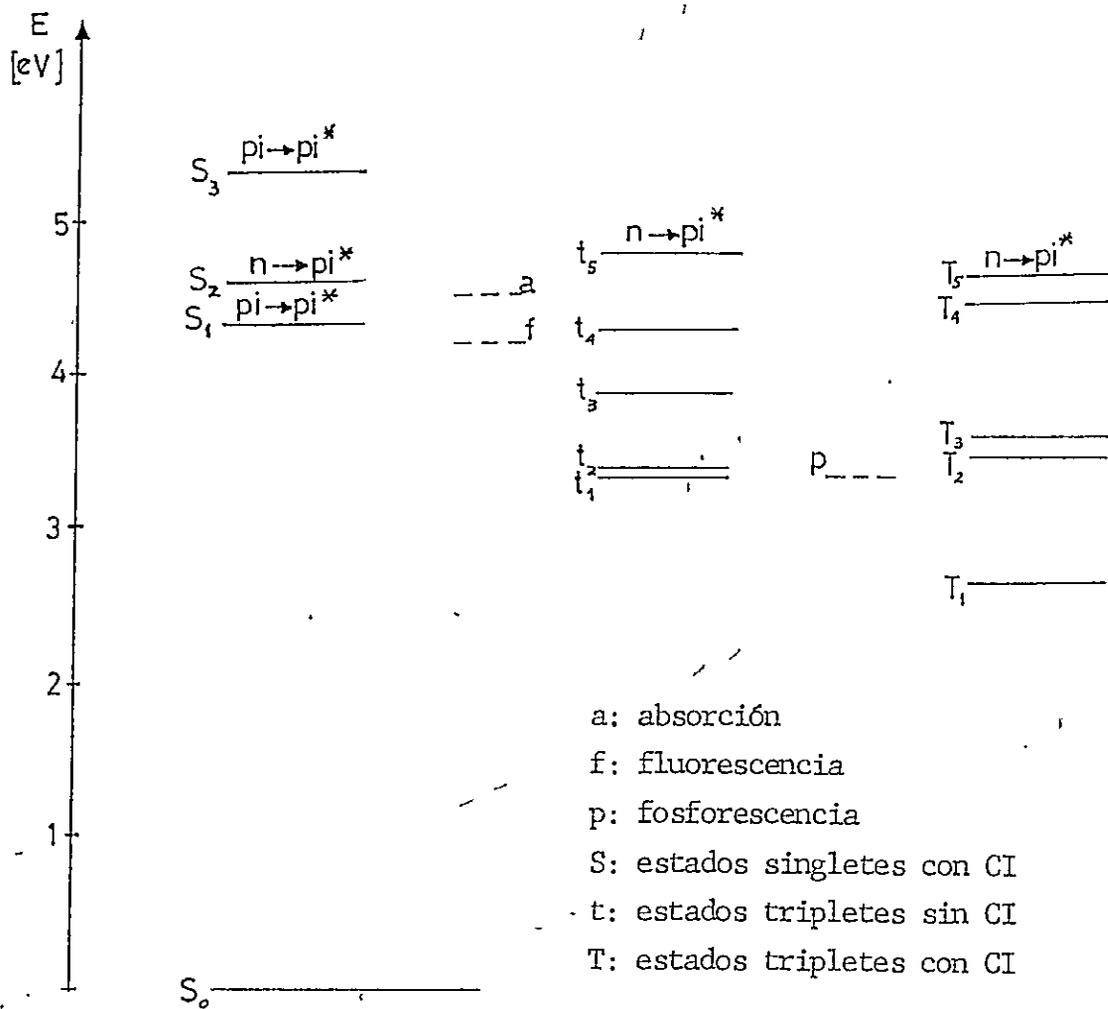


Figura 9.- Diagrama de niveles de energía para BOA (líneas cortadas representan valores experimentales).

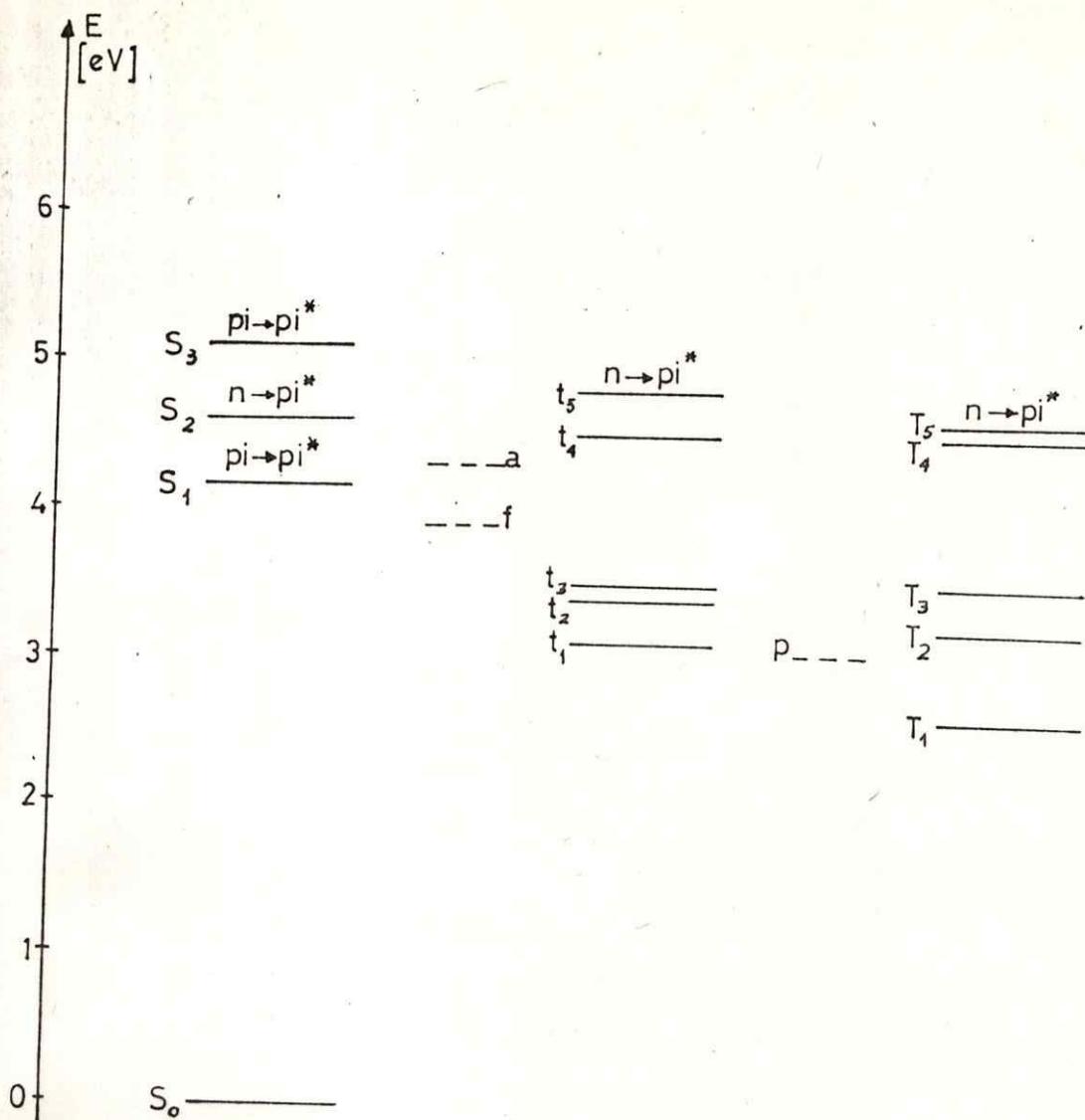


Figura 10.- Diagrama de niveles de energía para MBOA. (Los huecos entrecortados representan valores experimentales).

independientemente de su espín. El método no considera que para electrones con espines paralelos las interacciones electrónicas deben ser menores.

Efecto solvente

De los valores de energía tabulados en las Tablas XXVI y XXVII se ve que al cambiar desde un solvente no polar (ciclohexano) a uno polar como éter, se observa un corrimiento al rojo para ambas transiciones en ambos compuestos y un corrimiento al azul en etanol y agua.

El corrimiento al rojo en éter estaría en contradicción con la disminución del momento dipolar que se observa en los respectivos estados excitados (ver Tabl. XXIV y XXV). Un momento dipolar mayor para el estado fundamental representa una mayor estabilización de este estado con respecto al excitado por solvatación, lo que debiera traducirse en un corrimiento a energías mayores. Por esto, deberíamos esperar un cambio de polarizabilidades en las transiciones que compense con creces el efecto desestabilizador de la transición por interacción dipolo dipolo.

En solventes como etanol y agua, además de los efectos antes mencionados, debemos considerar las posibilidades de estabilización de los estados debido a enlace hidrógeno con las moléculas de solvente. Haciendo un

análisis de las distribuciones de carga GNEO/S (figuras 7 y 8) en los estados involucrados, se observa que el enlace hidrógeno puede producirse a través del oxígeno del grupo carbonilo y a través de los electrones libres del átomo de nitrógeno. Para ambos átomos se observa que la densidad electrónica sobre ellos disminuye en los estados excitados, por ende, la estabilización debida a enlace hidrógeno es mayor para el estado fundamental, lo que se traduce en corrimientos espectrales a longitudes de onda menores, lo que concuerda con lo observado.

En éter, el enlace hidrógeno sólo es factible a través del átomo de hidrógeno del grupo amino, pero siendo las densidades de carga sobre él, iguales en todos los estados involucrados en las transiciones, no es éste causa de corrimientos espectrales.

Efecto del sustituyente

En las transiciones de la molécula de MEGA, el grupo metoxi se comporta como un dador, transfiere carga hacia el anillo bencénico. Comúnmente el grupo carbonilo es un aceptador de carga, pero como en este caso se encuentra unido a un nitrógeno tipo amino, podemos observar en las fig. 7 y 8 que este último bloquea la transferencia de carga hacia el oxígeno carbonilo y aún más, favorece el traslado de carga de este hacia el anillo aromático. Este es un comportamiento

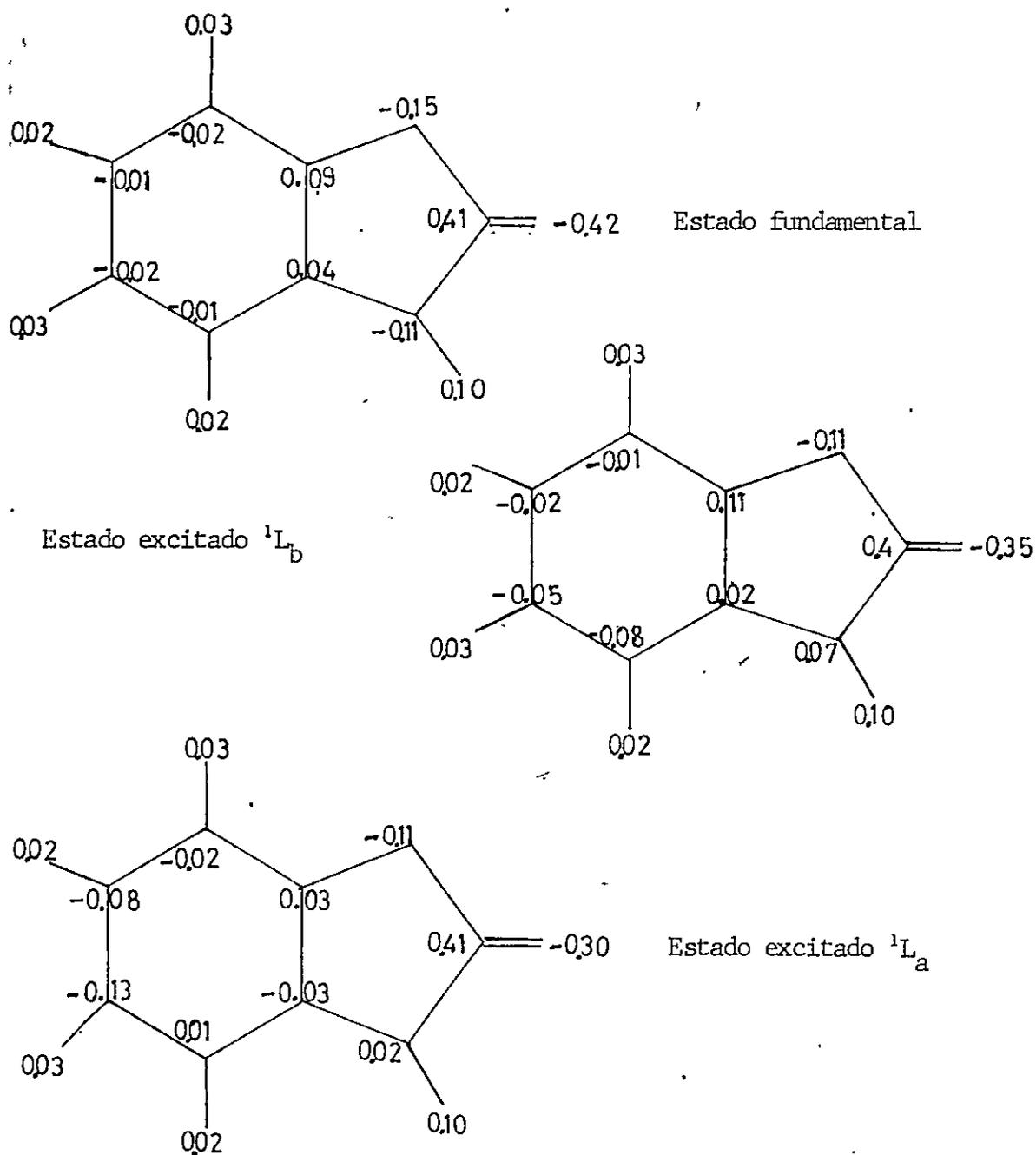


Figura 7.- Densidades de carga para el estado fundamental y los dos primeros estados excitados pi-pi* de BOA.

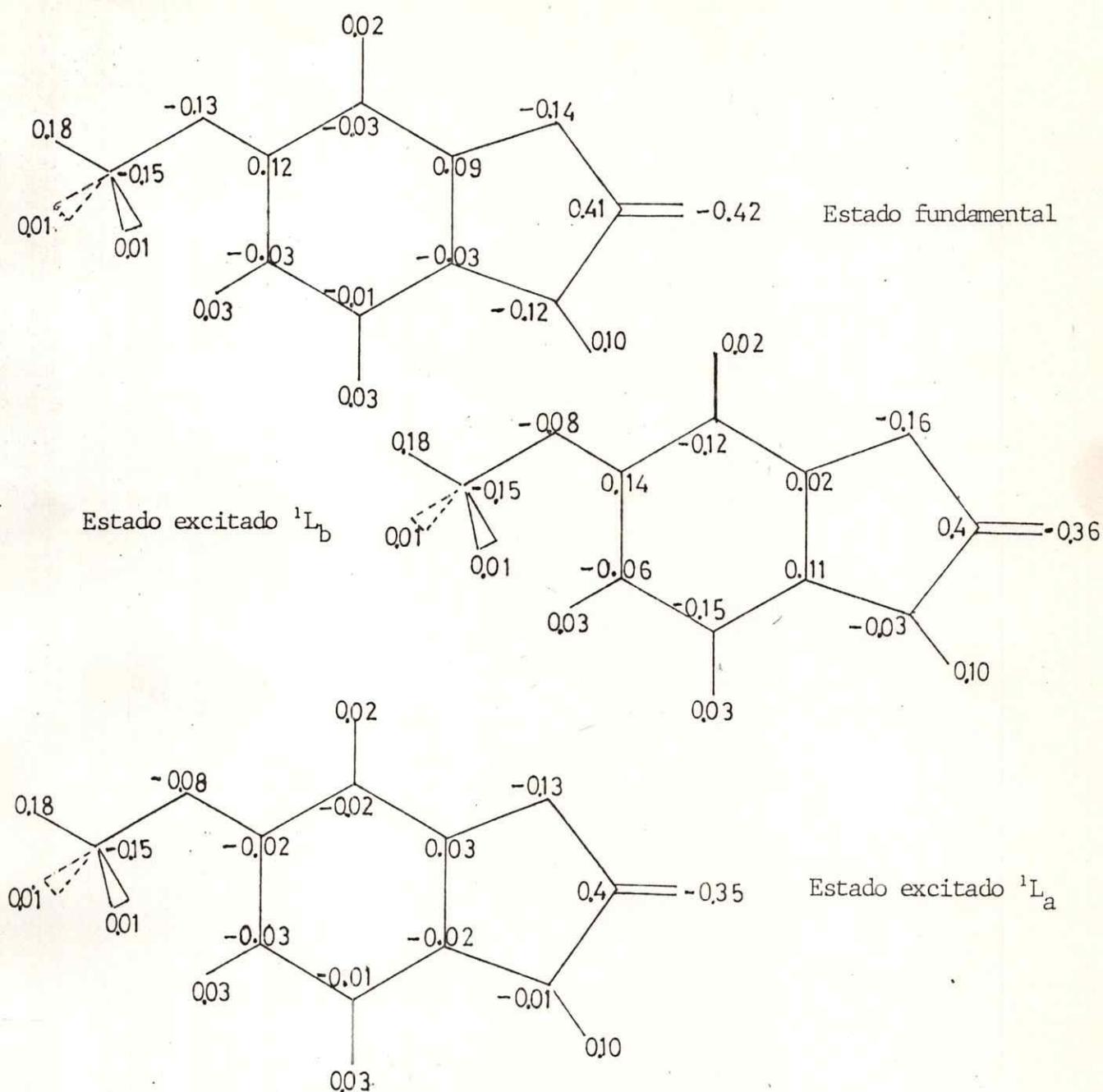


Figura 8.- Densidades de carga para el estado fundamental y los dos primeros estados excitados pi-pi* de MBOA.

especial del nitrógeno, ya que podríamos esperar que MBOA fuera un compuesto de tipo aceptor-dador (A-Q-D).

siguiendo el análisis del efecto del metoxi como sustituyente en la molécula de EOA, teóricamente se observa que el desplazamiento en energía de la banda L_b y L_a es el mismo. Por otra parte, el cambio de densidades de carga del grupo sustituyente para ambas transiciones es idéntico, lo que viene a corroborar lo anterior. De ahí que sería altamente conveniente contar con valores provenientes de espectros en fase gas.

Experimentalmente se observa un desplazamiento diferente para ambas transiciones en un mismo solvente, por ejemplo en ciclohexano. Esto se debe a que el efecto solvente es diferente para ambas transiciones debido a una interacción diferente con la nube π y el anillo heterocíclico. Obsérvese en la figuras 7 y 8 que las distribuciones de carga en los estados excitados son diferentes en EOA y MEOA.

En nuestros cálculos el cambio de momento dipolar en la primera transición para el MEOA es mayor que para la molécula de EOA, lo que debiera traducirse en que ambas bandas se acercaran una hacia la otra, ya que los $\Delta\mu$ para la segunda transición son idénticos en ambas especies. Esto no se observa experimentalmente, donde el desplazamiento es en sentido contrario. Posiblemente se debe a que además de las interacciones dipolo-dipolo debido al soluto polar, se

debe considerar los cambios de polarizabilidades en los estados involucrados en las transiciones para ambos compuestos lo que se traduce en un corrimiento al rojo. De los corrimientos espectrales debieramos suponer que estos cambios de polarizabilidades son mayores en MECA, debido al mayor corrimiento al rojo de alrededor de 600 cm^{-1} . Este valor es consecuente con los corrimientos típicos debido a interacciones debido a cambio de polarizabilidades, como fue visto en ref. [20].

CAPITULO V.- CONCLUSIONES

Este trabajo se llevó a cabo en el interés de analizar algunos sistemas moleculares orgánicos y el de apreciar las bondades, que como método de análisis representan ser los cálculos de tipo semiempíricos CNDO y CNDO/S-CI, en el estudio de diferentes comportamientos espectrales observados experimentalmente.

De esta forma, podemos concluir en general sobre las indicaciones del método como:

- a) El método CNDO/S se presenta adecuado en la asignación espectral tanto para bandas $\pi-\pi^*$ como $n-\pi^*$, teniendo cuidado de emplear las parametrizaciones adecuadas.
- b) El método CNDO aparece más conveniente que el método CNDO/S, en la determinación de momentos dipolares de estado fundamental. Sus valores son más concordantes con los valores experimentales (Ver Tablas IV-V). Además, para nuestras especies, todas de capa cerrada, no se presentan mayores diferencias con el método INDO.
- c) El método CNDO/S parametrizado para transiciones electrónicas, no entrega buenas funciones de onda y por ende, densidades de carga como es sabido. Sin embargo, se ha encontrado que el cambio relativo de momento dipolar entre los estados involucrados en las transiciones, correlaciona cualitativamente bien con los efectos de corrimientos

espectrales observados.

d) En los estados tripletes se observa que la interacción de configuraciones estabiliza demasiado estos estados. Debido a esto, la asignación de las bandas singlete-triplete es deficiente en cuanto al valor de la energía.

e) Las fuerzas de oscilador calculadas por el método CNDO/S están dentro del orden de magnitud experimental para los sistemas estudiados.

Por otra parte, en relación con los sistemas bajo estudio se tiene que para la primera serie de compuestos, vale decir, acetaldehído, acetona y ciclohexanona, se puede concluir que:

i) las energías calculadas para las primeras transiciones están de acuerdo con los datos experimentales tomados en el laboratorio.

ii) Las densidades de carga obtenidas y los momentos dipolares calculados a través de ellas, permiten establecer tipos de interacción soluto-solvente que activan los incrementos espectrales debido a efecto solvente.

iii) El método CNDO/S permite caracterizar las bandas tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ desde el punto de vista de orbitales moleculares, considerando sobre todo la participación relevante del orbital atómico no enlazante del átomo de oxígeno.

Los compuestos de la serie II, elegidos en el interés de hacer un estudio del efecto que el sustituyente

tiene sobre las estructuras electrónicas de una especie como benzaldehído, podemos inferir que:

i) Nuestros cálculos CNDO/S coinciden con cálculos similares de otros autores [25] y [13], aunque en la asignación de bandas de estados superiores se produce ambigüedad al igual que con métodos menos elaborados como el E.F.F.

ii) Los cambios de momentos dipolares en la serie para sustituida correlacionan adecuadamente con las energías de transición.

iii) Los parámetros de transferencia de carga determinados son una medida de la fuerza dadora de los sustituyentes, siendo esta en la serie menores que el 40%.

iv) La energía del estado L_a es un buen parámetro para caracterizar la fuerza dadora de los sustituyentes en la serie estudiada.

Finalmente en el tercer grupo para las benzoxazclincas, sistemas más complejos que involucran todos los efectos estudiados anteriormente se tiene:

i) Los cálculos permiten hacer una buena asignación espectral para los primeros estados excitados tanto singletes como tripletes.

ii) Se caracteriza el efecto del grupo metoxi como sustituyente dador en los corrimientos espectrales.

iii) Los cambios de momentos dipolares en las transiciones electrónicas, permiten interpretar los comportamientos

espectrales de estos sistemas en varios tipos de solventes. Además las densidades de carga por centro permiten apreciar el efecto que puede originar la formación de enlaces hidrógeno intermolecular soluto-solvente.

En general para los compuestos tratados en este trabajo, con un grupo carbonilo común a todos ellos, se estudia el comportamiento especial de éste en las transiciones electrónicas y su influencia en los corrimientos espectrales.

Así, el método CNDC/S que considera todos los electrones de valencia, se proyecta como una herramienta adecuada para analizar en general asignaciones espectrales y estudios de corrimientos espectrales por efecto solvente y efecto sustituyente en sistemas de tamaño considerable de alto interés biológico.

A E E N D I C E A

Método INDO

Un método basado en la cancelación del recubrimiento diferencial entre dos orbitales involucrados en las interacciones electrónicas monocéntricas, da como resultado que ciertas integrales de intercambio monocéntricas, como $(2s \ 2p \ | \ 2s \ 2p)$ sean omitidas. Esto implica que el método es incapaz de introducir cuantitativamente los efectos de la regla de Hund, es decir, considerar que dos electrones en diferentes orbitales atómicos, en un mismo átomo, tienen una energía de repulsión menor si sus espines son paralelos. Esta aproximación hace el esquema restrictivo para cálculos moleculares, ya que no se puede resolver la degeneración anterior. Esta omisión no es seria para cálculos de estado fundamental de moléculas de capa cerrada. Todos los sistemas estudiados en este trabajo pertenecen a esta clasificación.

Kople y colaboradores introducen en 1967 el método INDO (Intermediate neglect of differential overlap) [10]. En este método se retienen sólo los requerimientos de invariancia rotacional. Por esto, sólo es necesario no considerar recubrimientos diferenciales involucrados en las integrales bielectrónicas bicéntricas. Esto significa que ciertas integrales de intercambio de la forma $(2s2p \ | \ 2s2p)$

son retenidas haciendo efectivo cuantitativamente los efectos de la regla de Hund. Así, el método es particularmente apropiado para sistemas de capa abierta, como el cálculo de propiedades de radicales libres tales como espectro ESR.

En el INDO se han expresado las integrales de repulsión monocéntricas en términos de los parámetros de Condon-Slater F^k y G^k [11], que son evaluados semiempíricamente. Estos se escogen como el mejor ajuste obtenido para espectros atómicos. Además, las integrales del tipo $U_{\mu\mu}$ también quedan expresadas a través de los parámetros antes mencionados. Para las demás integrales se mantienen todas las restantes aproximaciones del método CNDO.

El CNDO está basado en una función de onda restrictiva: cada orbital molecular está doblemente ocupado y esto restringe a los electrones y a orbitales moleculares con parte espacial idénticos. El método INDO está desarrollado en términos de una función de onda molecular irrestrictiva, es decir, orbitales espaciales diferentes nos dan el movimiento de electrones con diferentes espines. De esta forma, es capaz de describir sistemas con distribuciones de espines desapareados.

APENDICE B

Acta sud Americana de Química, Vol. 1, 1981.
Editorial Codelia, Publicaciones Científicas
Printed in Chile.

ENERGIAS DE SOLVATACION EN EL ESTADO ELECTRONICO EXCITADO n, π^* DE ACETALDEHIDO, ACETONA Y CICLOHEXANONA

Fresia Parrini[†] y Raúl G. E. Morales*
Departamento de Química, Universidad de Chile
Casilla 653, Santiago
Chile

(Recibido 31 Agosto 1981)

ABSTRACT The solvation energy of acetaldehyde, acetone and cyclohexanone in the n, π^* Franck - Condon excited state are estimated from spectroscopic measurements and calorimetric data.

A solvatochromic study of this compounds had been made in order to appreciate the rol of the van der Waals forces in the solvation energy. Therefore, polarizabilities and dipolar moments in excited state are obtained from Abe and Suppan methods, respectively.

A good agreement is found with theoretical values of charge density calculated from a CNDO/S method.

INTRODUCCION

Los compuestos carbonilos experimentan una disminución de su momento dipolar al ser excitados al estado electrónico n, π^* (1). La deslocalización de los electrones no enlazantes del oxígeno en este estado, suscita todo un reordenamiento de la carga electrónica en la molécula induciendo un cambio en la energía de solvatación de la especie cromófora en solución (1, 2).

El corrimiento espectral al azul de las bandas electrónicas n, π^* de cetonas y aldehídos en solución al aumentar la polaridad del solvente (3 - 5), ha sido estudiado últimamente por diversos autores en términos de los cambios en los calores de solvatación al transferirse la especie desde un solvente a otro (6, 7). Sin embargo, la estructuración no equivalente de los solventes de distinta polaridad, ha conducido a establecer aproximaciones en torno a la energía de cavidad (ΔH_{cav}) que requiere la especie cromófora al solvatare; de ahí, que resultados ambiguos o contradictorios se generan en la interpretación de este fenómeno.

[†] Departamento de Física, Fac. Ciencias Básicas y Farmacéuticas.

Por otra parte, en moléculas aromáticas, generalmente la cercanía en energía de bandas electrónicas π, π^* y n, π^* , no permite determinar en forma clara la energía de solvatación del estado excitado n, π^* (8, 9). De ahí que, con el objeto de ahondar en la naturaleza de las interacciones moleculares de este último estado electrónico con su medio, en el presente trabajo se determinan los calores de solvatación en el estado de Franck - Condón de acetaldehído, acetona y ciclohexanona, al transferirse éstas desde su fase vapor a la solución.

Estos calores de solvatación son determinados a través de mediciones espectroscópicas y datos calorimétricos ya reportados (10). Un estudio solvatocrómico que permite estimar polarizabilidades y momentos dipolares en estado excitado, junto con un análisis de las distribuciones de carga tanto en el estado electrónico fundamental como excitado, calculadas por el método semi-empírico de orbitales moleculares CNDO/S, permiten alcanzar conclusiones acerca del rol de las fuerzas de interacción de London en las energías de solvatación del estado electrónico excitado n, π^* .

MATERIALES Y METODOS

Los espectros electrónicos de absorción han sido registrados en un espectrofotómetro Cary 17 a 25 °C. La exactitud de las mediciones es mejor que 2 Å y su reproducibilidad mayor que 1 Å. Los solventes empleados fueron de grado espectroscópico Merck, Uvasol y fueron usados directamente.

Acetaldehído origen Matterson Coleman and Bell y ciclohexanona de origen Schuchardt Munchen, fueron previamente purificados de acuerdo a normas standar. Acetona, de grado espectroscópico, fué utilizado directamente.

En el cálculo de densidades de carga de ambos estados electrónicos, se empleó el método semiempírico CNDO/S, con parámetros de H, C y O anteriormente reportados (11).

RESULTADOS Y DISCUSION

El calor de solvatación al transferir una especie molecular desde su fase vapor a la solución (ΔH_{v-s}), puede ser considerada como el total de dos contribuciones:

$$\Delta H_{v-s} = \Delta H_{cav} + \Delta H_{int} \quad /1/$$

en donde ΔH_{cav} representa la energía asociada con la formación de cavidades en el solvente, propio del par soluto-solvente, y ΔH_{int} corresponde a los calores asociados a la interacción soluto-solvente.

De acuerdo al principio de Franck - Condon, el ΔH_{cav} debería mantenerse constante e independiente del estado excitado en cuestión en el curso de una transición electrónica. Por consiguiente, el calor de transferencia asociado al estado excitado del soluto (ΔH_{v-s}^*) puede ser determinado de acuerdo a:

$$\Delta H_{v-s}^* = \Delta H_{v-s} + hc \cdot \Delta \nu$$

en donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y $\Delta \nu$ representa el corrimiento espectral desde la fase vapor a la solución, en cm^{-1} .

En la Tabla I se muestran para estos compuestos bajo estudio, los valores de ΔH_{v-s}^* obtenidos en ciclohexano, benceno, N, N- dimetilformamida (NNDMFA) y metanol.

TABLA I

Entalpías de transferencia vapor - solución en estado excitado n, π^* de Franck - Condon (ΔH^*) y en estado fundamental^a (ΔH) en Kcal/mol.

Compuesto	Ciclohexano	Benceno	NNDMFA	Metanol
Acetaldehido ΔH^*	-3.91 ± 0.14	-5.59 ± 0.13	-5.57 ± 0.17	-5.28 ± 0.14
ΔH^b	-3.81 ± 0.08	-6.17 ± 0.07	-6.57 ± 0.11	-5.93 ± 0.08
Acetona ΔH^*	-6.20 ± 0.16	-8.12 ± 0.40	-7.20 ± 0.11	-4.96 ± 0.11
ΔH	-4.79 ± 0.10	-7.19 ± 0.05	-7.50 ± 0.05	-6.88 ± 0.05
Ciclohexanona ΔH^*	-11.3 ± 0.7	-13.0 ± 0.6	-10.9 ± 0.6	-10.0 ± 0.6
ΔH	-9.0 ± 0.1	-11.03 ± 0.05	-10.43 ± 0.05	-10.63 ± 0.05

a. Ref. 10.

b. Ref. 19.

La naturaleza distinta de los solventes empleados en el presente estudio, permiten apreciar grados de complejidad crecientes en términos de interacciones moleculares. Así, ciclohexano fundamentalmente presenta interacciones de dispersión; en benceno, especie altamente polarizable, el efecto inductivo tiene un papel predominante; en NNDMFA predominan las interacciones dipolares y en metanol, a parte de su polaridad, se introduce el efecto del enlace de hidrógeno.

Dos observaciones pueden ser extraídas de los datos de la Tabla I. La primera corresponde a la mayor energía de estabilización alcanzada en el estado excitado respecto del estado electrónico fundamental, cuando la especie soluto es solvatada en ciclohexano o benceno. Y la segunda observación corresponde al mayor incremento en la energía de estabilización alcanzada en el estado excitado al aumentar el tamaño del grupo sustituyente unido al carbono del grupo carbonilo.

Desde un punto de vista de la energía de interacción soluto - solvente, estos cambios de solvatación relativos entre estados deberían estar asociados al cambio de distribución de carga, producto de la transición electrónica. Así, con la aplicación de los modelos de Suppan (12) y de Abe (13), se estiman los valores de momento dipolar y polarizabilidad en estado excitado de estas especies cromóforas.

En la Figura 1 se presentan los gráficos de frecuencia de la transición electrónica en solución (ν_s) versus la función de la constante dieléctrica del solvente (ϵ), de acuerdo a la ecuación propuesta por Suppan.

En esta ecuación,

$$\nu_s = \frac{\mu_g (\mu_g - \mu_e)}{hca^3} \cdot \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} + \theta, \quad [2]$$

el cambio de momento dipolar entre el estado fundamental (g) y excitado (e), ($\mu_g - \mu_e$), puede ser obtenido desde la pendiente de los gráficos en la Figura 1. El radio de cavidad de la molécula de soluto (a) puede ser estimado a partir de incrementos atómicos de volúmenes de van der Waals (14), y el término θ , en esta ecuación 2, representa un término de energía de menor orden que puede ser despreciado al considerar solventes con índice de refracción similar.

Estos valores del cambio de momento dipolar, junto con los valores del cambio de polarizabilidad obtenidos al aplicar el método de Abe (13, 15), se muestran en la Tabla II.

La ecuación de Abe, para la determinación de polarizabilidades de estados excitados, ha sido empleada en su forma original (13), estimándose el radio de interacción soluto-solvente desde volúmenes de van der Waals y densidades de líquido para la molécula de soluto y solvente respectivamente (15).

En la Tabla III se presentan los valores de frecuencias de transición en solución y en fase vapor de acetaldehído, acetona y ciclohexanona, junto al resto de los parámetros empleados en la ecuación de Abe.

De los valores presentados en la Tabla II se puede apreciar claramente que la disminución del momento dipolar en el estado n, π^* , va acompañado de un incremento de la polarizabilidad. Estos resultados experimentales son aproximadamente bien descritos por los valores de densidad electrónica obtenidos al aplicar el método de cálculo CNDO/S. En la Tabla IV se presentan estos valores de densidades de carga para cada uno de los sistemas bajo estudio, para parámetros geométricos obtenidos de la literatura (16,17,18).

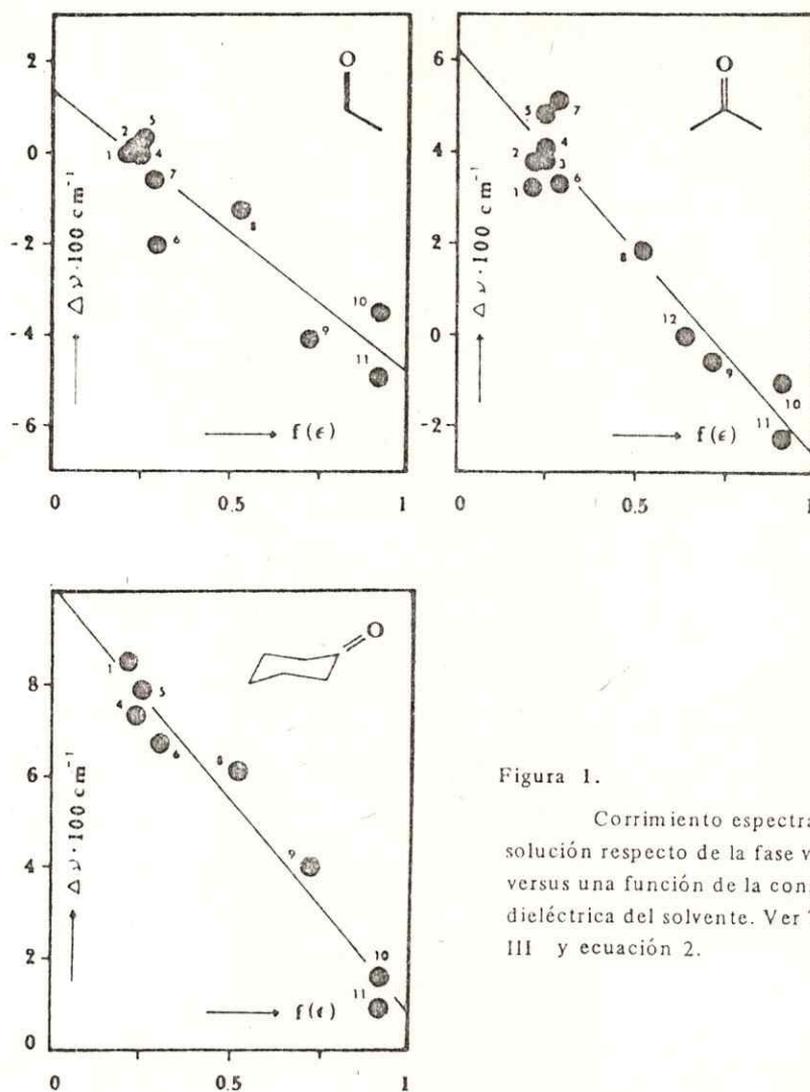


Figura 1.

Corrimiento espectral en solución respecto de la fase vapor versus una función de la constante dieléctrica del solvente. Ver Tabla III y ecuación 2.

De la diferencia de densidad de carga por centro a partir de la Tabla IV, es factible apreciar que el grado de deslocalización de la transición electrónica aumenta al sustituir el hidrógeno del aldehído por un grupo metilo y posteriormente, por el anillo de la ciclohexanona. Esta mayor reordenación electrónica en el esqueleto molecular de la molécula que contiene el grupo cromóforo carbonilo, deja manifiesto también el incremento en la polarizabilidad ya observada experimentalmente.

TABLA II

Valores experimentales del cambio de momento dipolar y polarizabilidad entre el estado electrónico excitado y fundamental.

Compuesto	$(\mu_e - \mu_g), D$	$(\alpha_e - \alpha_g), \text{Å}^3$
Acetaldehído	-0.5 ± 0.1	1.4 ± 1.0
Acetona	-1.0 ± 0.1	7.5 ± 1.9
Ciclohexanona	-1.6 ± 0.1	19.3 ± 1.3

TABLA III

Frecuencias de máximos de absorción ($n - \pi^*$) y parámetros moleculares empleados en el estudio solvatocrómico.

Compuestos	$\nu_s (\text{cm}^{-1})$			$r^2 (\text{Å})$	$I^c (\text{ev})$	$\nu_R^1 (D)$	$\nu_R^1 (\text{Å}^3)$
Acetaldehído (A)	34544 (vapor)			2.25 ^b	10.21	2.68 ^m	4.59
Acetona (B)	36286 (vapor)			2.49 ^b	9.72 ^d	2.88 ^m	6.39
Ciclohexanona (C)	35206 (vapor)			2.92 ^b	9.16 ^e	2.90 ^m	11.45
Solventes	A	B	C				
1. pentano	34532	35960	34354	3.58	10.55 ^f	0.0	9.95
2. hexano	34530	35895	-	3.74	10.43 ^f	0.0	11.78
3. heptano	-	35893	-	3.88	10.35 ^f	0.0	13.61
4. isooctano	34544	35882	34472	3.99	10.28 ^g	0.0	14.88
5. ciclohexano	34508	35792	34413	3.51	9.88	0.0	10.87
6. benceno	34747	35960	34532	3.28	9.38 ^h	0.0	10.32
7. tetracloruro de carbono	34603	35762	-	3.38	11.47	0.0	10.32
8. dietileter	34663	36102	34591	3.46	9.53	1.14	5.16
9. diclorometano	34954	36352	34802	3.95	11.35	1.57 ^o	6.48
10. NNDMFA	34893	36391	35046	3.13	9.11 ⁱ	3.80 ^p	7.88 ^q
11. acetonitrilo	35040	36514	35107	2.76	12.39 ^j	3.94	4.42
12. acetato de metilo	-	36292 ^s	-	3.16	10.51 ^k	1.67	7.02 ^r

a. Ref. 20; b. Ref. 14; c. Ref. 21; d. Ref. 22; e. Ref. 23; f. Ref. 24; g. Ref. 25; h. Ref. 26; i. Ref. 27; j. Ref. 28; k. Ref. 29; l. Ref. 30; m. Ref. 31; n. Ref. 32; o. Ref. 33; p. Ref. 34; q. Ref. 35; r. Ref. 36; s. Ref. 37.

TABLA IV

Densidades de carga en el estado electrónico fundamental (DC) y excitado (DC*), calculadas por el método CNDO/S^a.

Acetaldehido			Acetona		
	DC	DC*		DC	DC*
O	-0.41	-0.08	O	-0.47	-0.23
C ₁	0.27	-0.26	C ₁	0.28	0.23
C ₂	-0.05	0.06	C ₂	-0.07	0.08
H ₁	0.06	0.17	H ₁	0.04	0.04
H ₂	0.04	0.04	H ₂	0.06	0.06
H ₃	0.04	0.03	H ₃	0.06	0.06
H ₄	0.04	0.03			

Ciclohexanona					
	DC	DC*		DC	DC*
O	-0.476	-0.257	H ₁	0.027	0.029
C ₁	0.111	-0.013	H ₂	0.015	0.003
C ₂	-0.210	-0.103	H ₃	0.068	0.038
C ₃	-0.036	0.035	H ₄	0.119	0.092
C ₄	0.311	-0.013	H ₅	0.037	0.035
			H ₆	0.049	0.040

a. Notación de los átomos de acuerdo a Figura 2.

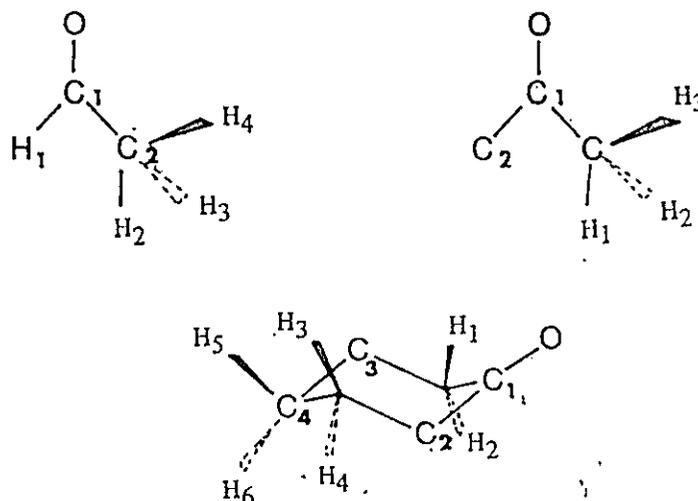


Figura 2. Distribución atómica empleada en cálculo CNDO/S de acuerdo a Tabla IV.

De este modo, de acuerdo al término en la energía de dispersión considerada en la ecuación de Abe,

$$E_{disp} = \frac{\alpha_A \cdot \alpha_B}{R_{AB}^6} \cdot \frac{I_A \cdot I_B}{I_A + I_B} \quad [3]$$

en donde I_A e I_B representan los potenciales de ionización del soluto y del solvente respectivamente, se puede apreciar que las fuerzas de dispersión han de contribuir mayormente en el estado excitado n, π^* que en el estado fundamental a la energía total de solvatación. Lo que, por lo demás, estas fuerzas serán predominantes en ciclohexano y benceno sobre las de metanol y NNDMFA, debido a que estas presentan un menor valor de polarizabilidad.

De esta misma forma, el aumento de polarizabilidad del soluto puede ser igualmente correlacionado con esta misma ecuación 3, en el objeto de interpretar el aumento de la estabilización por solvatación de acuerdo a la segunda observación antes planteada.

En un reciente estudio realizado por Moura et al. (7), encontraron que ciclohexanona en una serie de solventes tales como acetonitrilo, cloroformo, metanol, etanol y agua, el estado fundamental está mejor estabilizado que el estado excitado, siendo la excepción a ese estudio, tetracloruro de carbono. No obstante, esta misma anomalía reportada por Haberfield et al. (6), puede ser bien entendida a la luz del incremento de las fuerzas de dispersión que compensarían la disminución del momento dipolar permanente en su posterior interacción con el medio solvatante.

De ahí, que la desolvatación que cabría esperarse para estos sistemas carbonilos en su estado excitado n, π^* por efecto de la disminución del momento dipolar, puede ser compensado por el incremento de su momento dipolar inducido, vale decir, el aumento de la polarizabilidad, como puede apreciarse en el caso, de acetona en acetato metilo, que posee un valor de polarizabilidad comparable a NNDMFA, pero sin embargo, no experimenta un corrimiento espectral apreciable respecto de la fase vapor.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el S. D. C. A. C. I. de la Universidad de Chile. Nuestros agradecimientos son extensivos al Centro de Computación de esta Universidad por el tiempo de computación asignado.

REFERENCIAS Y NOTAS

1. N. S. Bayliss y E. G. McRae, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1002 (1954).
2. H. Mc Conell, *J. Chem. Phys.*, **20**, 700 (1952).
3. I. Fischer-Hjalmars, A. Henrirsson-Enflo y C. Herrmann, *Chem. Phys.*, **24**, 167 (1977).
4. E. Kosower y G. S. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3142 (1961).
5. A. Cossé-Barbi y J. E. Dubois, *Spectrochimica Acta*, **28A**, 561 (1972).
6. P. Haberfield, M. S. Luz y D. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6828 (1977).
7. J. J. Moura Ramos, M. L. Stien y J. Reisse, *Chem. Phys. Letters*, **42**, 373 (1976).
8. R. G. E. Morales y M. Toporowicz, *Spectrochimica Acta*, **37A**, 11 (1981).
9. C. Seljskar, O. Khalil y S. McGlynn, "Excited States". Ed. E. Lim., pág. 252, Academic Press (1974).
10. P. P. S. Saluja, L. A. Peacock y R. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1958 (1979).
11. R. L. Ellis, G. Kuehnlenz y H. H. Jaffé, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **26**, 131 (1972).
12. P. Suppan, *J. Chem. Soc.*, **A**, 641 (1968).
13. T. Abe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1314 (1965).
14. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
15. R. G. E. Morales y G. Traverso, "26th Internat. Congress of Pure and Applied Chemistry", Tokio, Japan, Vol. II, 671 (1977).
16. R. W. Kelb, C. C. Lin y E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1695 (1957).
17. J. D. Swalen y C. C. Costain, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1562 (1959).
18. M. Ray-Lafon y M. T. Forel, *J. Chim. Phys.*, **68**, 384 (1971).
19. Valor extrapolado a partir de los datos reportados en la referencia 10.
20. $R_1 = (3M/4\pi d \Lambda_0)^{1/3}$
21. R. R. Yadava y S. S. Yadava, *Indian J. Chem.*, **16A**, 826 (1978).
22. S. Morgan y W. A. Yager, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1519 (1940).
23. R. Honing, *J. Chem. Phys.*, **16**, 105 (1948).
24. K. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, **26**, 542 (1957).
25. R. G. E. Morales, Tesis, Universidad de Chile (1976).
26. M. Wacks y V. Dibeler, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1557 (1959).

27. D. Turner, "Advances in Physical Organic Chemistry", V. I. Academic Press, Inc. N.Y. (1966).
28. J. Morrison y A. Nicholson, J. Chem. Phys., 20, 1021 (1952).
29. M. Ito, K. Inuzuka y S. Imanishi, J. Am. Chem. Soc., 82, 1317 (1960).
30. C. R. Brundle, M. Robin, N. A. Kuebler y H. Basch, J. Am. Chem. Soc., 94, 1451 (1971).
31. B. J. Cocksey, J. H. D. Eland y C. J. Danby., J. Chem. Soc. (B), 790 (1971).
32. Landolt-Bornstein, "Physikalische-Chemische Tabellen", 6 th Ed. Springer Berlin (1951).
33. R. P. Smith, T. Ree, J. L. Magee y H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., 73, 2263 (1951).
34. R. Meighan y R. H. Cole, J. Phys. Chem., 68, 503 (1964).
35. Calculado a partir de la ecuación de Lorenz-Lorentz, referencia 24.
36. K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 36, 936 (1940).
37. T. Abe, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 936 (1966).

APENDICE C

EFFECT OF THE DONOR STRENGTH INCREASE IN THE $\pi-\pi^*$ ELECTRONIC BANDS OF
PARA-SUBSTITUTED BENZALDEHYDES

Fresia Parrini⁺⁺ and Raúl G.E. Morales^{*}

Department of Chemistry
University of Chile
Casilla 653, Santiago-CHILE

ABSTRACT

The $\pi-\pi^*$ electronic absorption bands of para-substituted benzaldehydes have been analyzed in terms of the substituent effect as donor strength increase in the serie -F, -CH₃, -Cl, -Br, -OH, -OCH₃ and -N(CH₃)₂ respect to the benzaldehyde.

The experimental results are discussed from both computational (CNDO/S) and experimental points of view, examining the electronic transition energies, and the degree of charge-transfer in excited states. As zeroth-order description of the π,π^* electronic excited states was utilized the Platt's model. Therefore, the spectral bands assignation was made considering the substituent effect on the two polarization axis fix in the molecular plane. This last criterion was found to be in according to the computational CNDO/S results in the first two π,π^* excited state only. The other two electronic transition corresponding to the ${}^1B_a-{}^1A$ and ${}^1B_b-{}^1A$ bands, localized in the 190 to 250 nm UV region, are discussed.

⁺⁺ Permanent address : Department of Physics, University of Chile.

INTRODUCTION

Within of the broad class of polar organic molecules with an electron acceptor group attached to the benzenic ring, lately we have begun a systematic study of the UV absorption properties of benzaldehyde and some derivatives of it in order to gain more insight in the chemistry of the excited states of these aromatic carbonyl compounds through their luminescent properties and electron distribution in excited states (1-6).

In the literature, the electron distribution analysis involving the introduction of locally excited configurations in donor-phenyl-acceptor (D-Ph-A) system, through orbitals localized on its fragments (D, Ph and A), has induced in some works to neglect the true role of the donor substituent establishing that the charge-transfer (CT) occurs always between the aromatic ring and the acceptor functional group (7-8). However, recently considering whole-molecule calculations with the semiempirical LCAO-ASMO-CI method, some fundamental questions about of the zeroth-order description of the lowest π, π^* excited states and their CT nature have been discussed broadly (9-10).

In the past, the near UV spectral bands of some methoxybenzaldehydes have been analysed (1). The Platt's model (11) was utilized from an empirical point of view in according to the spectral shifts induced by different positions of the substituent in the ring of benzaldehyde. Unfortunately, the common spectral analysis criteria such as solvent effect and substituent effect at ortho, meta or para positions can not be used with great performance in the spectral bands assignment of the upper excited states corresponding to the $\pi-\pi^*$ electronic transitions near to 200 nm. In this spectral zone the solvents are not generally transparent and, on the other hand, the spectral structure is not well defined. However, with the aid of computational P.P.P. (Pariser-Parr-Pople) method was proposed in a first approximation the following $^1(\pi-\pi^*)$ electronic excited states assignment of para-methoxybenzaldehyde (1): $^1S_2(^1L_b)$, $^1S_3(^1L_a)$, $^1S_4(^1B_a)$

and 1S_5 (1B_b), where we have found that these two last electronic states are not consistent with CNDO/S results (3).

Therefore, in the present work, an analysis of the π - π^* electronic transitions of para-substituted benzaldehydes in the near UV range is carried out in terms of the substituent effect as function of the donor strength increase in the serie -F, -CH₃, -Cl, -Br, -OH, -OCH₃ and -N(CH₃)₂ respect to the electronic absorption bands of benzaldehyde.

The charge transfer degree in the ${}^1(\pi, \pi^*)$ excited states is analyzed from computational CNDO/S results, and the donor-substituent effect is parametrized from experimental data. The spectral assignment in the upper excited states (S_4 and S_5) is discussed.

CNDO/S COMPUTATIONAL CORRELATIONS

A CNDO/S-CI computational study was developed in the nonhalogenated species considering only the first 30 monoexcited configurations in the CI procedure. The C, H, N, and O parametrizations were those of Del Bene and Jaffé (13) and the molecular structure was considered planar with standar geometrical parameters (14).

The computed energies and oscillator strengths of the ${}^1(\pi-\pi^*)$ transitions are shown in Figure 1, where the names 1L_b , 1L_a , 1B_b and 1B_a are chosen as appropriate designations because of the smooth correlation with the corresponding parental states of benzaldehyde (15).

Transition polarization directions obtained from this computational study in the near UV range shows that the transitions labeled ${}^1L_a-{}^1A$ and ${}^1B_a-{}^1A$ are always polarized along the donor-acceptor (D-A) axis and the other two ${}^1L_b-{}^1A$ and ${}^1B_b-{}^1A$ transitions are polarized perpendicular (in plane) to the D-A axis (16).

Considering the ${}^1L_a-{}^1A$ transition energy as modulator parameter of the donor strength in order to evaluate the effect of the substituent in the electronic structure of these benzaldehydes, from Figure 1 some regularities are evident:

- i) The energy difference between the excited states $E(^1L_a)$ and $E(^1L_b)$ decrease in terms of an increase of the substituent donor strengths.
- ii) The $^1B_a-^1A$ transition energies seem to be not affected by the nature of the substituent contrary to the $^1L_a-^1A$ transitions in these para-derivatives of benzaldehyde.
- iii) The oscillator strengths $f(^1L_a)$ increase with the substituent donor strength from 0.17 to 0.31. Those of 1L_b remain consistently smaller at $f(^1L_b) < 10^{-2}$.

The CT between the donor and acceptor groups involved in an electronic transition had been previously discussed by Carsey et al. (9) and the equation /1/ was utilized in the present study.

$$F = \sum_k X_k \left[\left(\sum_i a_i^2 - \sum_i d_i^2 \right)_{r(k)} - \left(\sum_i a_i^2 - \sum_i d_i^2 \right)_{l(k)} \right] \quad /1/$$

The quantity F , a measure of the CT character of the $r(k) \rightarrow l(k)$ transition, is always positive. In this equation the a_i or d_i are the LCAO coefficients of the i -th AO of one atom belonging to the acceptor or donor group in the MO $r(k)$ or $l(k)$. And X_k represent the participation coefficient involved in the k -th transition considered in the CI procedure.

The extend of D-A charge transfer due to the substituent effect observed in the Figure 2 permit to evaluate the degree to which decreasing 1L_a energy correlates with an increase of the CT character of the 1L_b , 1L_a , 1B_a and 1B_b states. Notwithstanding the relative increase of the CT observed in the (π, π^*) electronic states for the serie under study respect to benzaldehyde is less than 20% (except p-dimethylaminobenzaldehyde), the 1L_a state should be more sensitive to the solvent effect due their greater CT degree. By following, from the trends observed in Figure 2, the $^1L_a-^1A$ energy decrease well could be considered as a good index of the substituent donor strength. On the other hand, since the ground-state dipole moments evaluated in the point charge approximation are ever not well correlated with the experimental absolute values (17), the change of dipolar moment

in excited state respect to the ground state has been chosen as a better parameter in order to appreciate in a comparative way the substituent effect on the all charge distribution after an electronic transition (Table I).

However, these results are in opposition with the local excited configuration (LEC) approach presented early by Suppan (7,8,18,19). In Table II, the charge density change between the ground and excited states of p-methoxybenzaldehyde permit to appreciate the role of the substituent in the CT as electron-donor, where the aromatic ring electrons have a minor participation in the electron distribution, especially in the two first excited states (3). Furthermore, the low relative increment of CT degree of this D-pH-A respect to benzaldehyde as parent molecule, shows other significant difference with the great CT to find out in the LEC approach.

EXPERIMENTAL CORRELATION

The electronic spectra in Figure 3 show the structure of the first four typical π - π^* absorption bands of these compounds. From this figure can be seen how the effect of the p-substituent modify the benzaldehyde spectra as the donor strength of the substituent increase. In Figure 4 are shown the electronic transition energies at the absorption band maxima, and the molecules are arranged left to right in terms of the 1L_a - 1A transition energy decreasing.

The experimental results are in according to the computational trends observed in the previous section. Indeed, the observed 1L_a - 1A transition oscillator strengths are in good agreement with the computational data in the same way that the energy levels. On the other hand, both transition 1S_3 (1L_a) \leftarrow 1A and 1S_4 \leftarrow 1A show the same trends with the donor strength increasing of the substituent. This last observation was established some time ago with the 3,4-dimethoxybenzaldehyde too (1).

Maybe, some observations with drawn from the spectral absorption data are interesting to point out.

1. From four $\pi-\pi^*$ electronic transitions of these benzaldehydes, generally observed in the near UV region, two are strongly sensitive to the nature of the substituent and the other two are practically not affected from energetic points of view.
2. The absorption band of benzaldehyde in the 190 to 205 nm range can be splitted gradually in two electronic band, where one of them can be sent to the red in function of the donor strength of the substituent at same way that the ${}^1L_a-{}^1A$ transition is shifted at lower frequencies.
3. There is a convergence of 1L_a and 1L_b energies, with crossover of both states in the region between p-methoxybenzaldehyde and p-dimethylaminobenzaldehyde.

From solvatochromic measurements in paraffins, aromatic hydrocarbons, alcohols and other strongly polar solvents such as N,N-dimethylformamide and acetonitrile, the ${}^1L_a-{}^1A$ transition has been found to be the most sensitive to their environment in according to the theoretical prediction before described (1,20). In a similar way, Suppan has found the same kind of solvent dependence in the spectral shift of some aromatic carbonyl compounds, corresponding to the ${}^1L_a-{}^1A$ electronic transition in assignment supported by the present work (3,7,8,18,19).

Because the ${}^1(\pi,\pi^*)$ excited electronic states would show a non significant CT degree, the zeroth-order approximation as description of these excited electronic states should be considered as good criterion in order to establish a correct assignment of the spectral bands of these compounds under study. By following, the Platt's model application seem to be the natural choice because this states denomination does not preclude a specificable CT character of them (9) and on the other hand, the substituent position which involved a significant effect in the spectral bands of these planar aromatic compounds permit to predict the nature of the electronic transition.

Therefore, the localization of the D-substituent along to the longitudinal axis, must render a more appreciable spectral shift in the spectral band corresponding to the 1L_a and 1B_a excited states than the other two 1L_b and 1B_b states. From Figure 3 and 4 can be observed that the experimental

data present two electronic bands being consistent with the nature of the substituent effect, both predicted by the first two excited states mentioned above in according to the Platt's model, i.e., the ${}^1L_a-{}^1A$ and ${}^1B_a-{}^1A$ electronic transitions should be to correspond with the ${}^1S_3-{}^1A$ and ${}^1S_4-{}^1A$ experimental bands, respectively, as showed in Figure 4. In this figure can be appreciated that both excited states decrease their transition energy in a gradual way when the substituent increase their donor strength. On the other hand, the other two 1S_2 and 1S_5 electronic states are not enoughly sensitive to the electron donor nature of the substituent as can be expected in the 1L_b and 1B_b electronic states, in according to the Platt's model prediction.

However, while theoretical data and empirical considerations are convergent in the spectral assignment of the first two ${}^1(\pi,\pi)$ excited electronic states in the zeroth-order approximation (1L_b and 1L_a respectively), in the other two 1S_4 and 1S_5 electronic states both points of view are quite divergent.

In search of new evidences, in the literature was found that similar spectral structures can be observed in molecular systems such as p-substituted benzoic acids and monosubstituted benzoic esters in the spectral range corresponding to the ${}^1S_4-{}^1A$ and ${}^1S_5-{}^1A$ transitions of our benzaldehyde derivatives compounds (190 to 240 nm) (12). Measurements of linear dichroism of these benzoic species incorporated in polyethylene films have permitted to know the relative position of the transition moments respect to the longitudinal D-A axis (21). Because polarization of the transition moments of our p-benzaldehydes compounds must not change in a significant way from those obtained in these p-benzoic acids, other new evidence permit to give trust to the spectral assignment in terms of the computational data. Our CNDO/S results in the p-methoxybenzoic acid and p-methylbenzoic acid spectral assignment of the ${}^1S_4-{}^1A$ and ${}^1S_5-{}^1A$ electronic transition have been fully coincident with the spectral polarization data reported by Yogev et al. (3,21).

Obviously these last results would show a failure in the spectral assignments of these 1S_4 and 1S_5 electronic states from the Platt's model points of view. In early works (9,10) this matter has not been analyzed and the credit of the assignments has been rested only in the CNDO/S

computational method. However, we do not believe appropriate to give a ${}^1B_b-{}^1A$ or ${}^1B_a-{}^1A$ denomination to the ${}^1S_4-{}^1A$ and ${}^1S_5-{}^1A$ electronic transitions of these aromatic carbonyl compounds if the spectral shifts in the ${}^1L_a-{}^1A$ and ${}^1B_b-{}^1A$ CNDO/S computational electronic transitions are observed as paradoxal way of the substituent effect. So the Platt's denotation should be only utilized in the first two ${}^1(\pi,\pi)$ electronic states without to introduce a inconsistency with the other two upper electronic states.

Finally, on the discrepancy observed from P.P.P. computational results respect to the CNDO/S data in the highest excited electronic states of p-methoxybenzaldehyde it is not hard to find reasons to suppose that it lies in the π -electron nature of this method, including the parametrization effect in the array utilized (1,10).

ACKNOWLEDGEMENTS.

This work has been supported by the Departamento de Desarrollo de la Investigación de la Universidad de Chile. The authors are gratefully to Ms. Carmen Araneda for his assistance in the spectral measurements and to the Computation Center of our University for generous amounts of free computer time.

REFERENCES AND NOTES.

1. R.G.E.Morales and M.Toporowicz, *Spectrochim. Acta*, 37A, 11 (1981).
2. R.G.E.Morales, *Bull.Soc.Chim.Belges*, 89, 515 (1980).
3. F.Parrini, Thesis, University of Chile (1984).
4. P.Jara, V.Vargas and R.G.E.Morales, *Acta Sud Am.Quím.*, 3, 77 (1983).
5. R.G.E.Morales, *J.Royal Neth.Chem.Soc. (Recueil)*, 101, 223 (1982).
6. F.Parrini and R.G.E.Morales, *Acta Sud Am.Quím.*, 1, 87 (1981).
7. P.Suppan, *J.Mol.Spectrosc.*, 30, 17 (1969).
8. M.B.Ledger and P.Suppan, *Spectrochim.Acta*, 23A, 641 (1967).
9. T.P.Carsey, G.L.Findley and S.P.Mc Glynn, *J.Am.Chem.Soc.*, 101, 4502 (1979).
10. G.L.Findley, T.P.Carsey and S.P.Mc Glynn, *ibid.*, 101, 4511 (1979).
11. J.Platt, *J.Chem. Phys.*, 17, 484 (1949).
12. A.Yogev, L.Margulies and Y.Mazur, *J.Am.Chem.Soc.*, 92, 6059 (1970).
13. J.Del Bene and H.H.Jaffé, *J.Chem. Phys.*, 48, 1808, 4050 (1968); 49, 1221 (1968); 50, 1126 (1969).
14. M.Remko and J.Polcin, *Chem. Zvesti*, 31, 171 (1977); J.A.Pople and M.Gordon, *J.Am.Chem.Soc.*, 89, 4253 (1967).
15. J.E.Ridley and M.C.Zermer, *J.Mol.Spectrosc.*, 76, 71 (1979).
16. In the p-methylbenzaldehyde compound, other states of σ, π^* nature normally lie between the 1L_a and 1B_D levels. On the other hand, the polarization in the first electronic band was found to be perpendicular to the other molecular systems.
17. S.Doraiswamy and S.D.Sharma, *J.Mol.Struct.*, 94, 63 (1983).
18. P.Suppan, *Spectrochim.Acta*, 30A, 1939 (1974).
19. P.Suppan and C.Tsiamis, *ibid.*, 36A, 971 (1980).
20. M.Toporowicz, Thesis, University of Chile (1978).
21. A.Yogev, L.Margulies and Y.Mazur, *J.Am.Chem.Soc.*, 93, 249 (1971).

FIGURE CAPTIONS.

- Figure 1. A correlation diagram for the (π, π^*) electronic transition energies and oscillator strengths obtained from computational CNDO/S CI procedure.
- Figure 2. Computed (CNDO/S-CI) total charge transferred from D to A in the ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ transition (\bullet), in the ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ transition (\circ), in the ${}^1B_a \leftarrow {}^1A$ transition ($+$) and in the ${}^1B_b \leftarrow {}^1A$ transition (\times). The quantity F is a measure of total CT and is defined in the text (9).
- Figure 3. (π, π^*) Electronic transition bands of benzaldehyde and its p-derivatives in solution of cyclohexane to room temperature.
- Figure 4. A correlation diagram for the ${}^1(\pi, \pi^*)$ electronic transition energies at the absorption band maxima and oscillator strengths of two first bands.

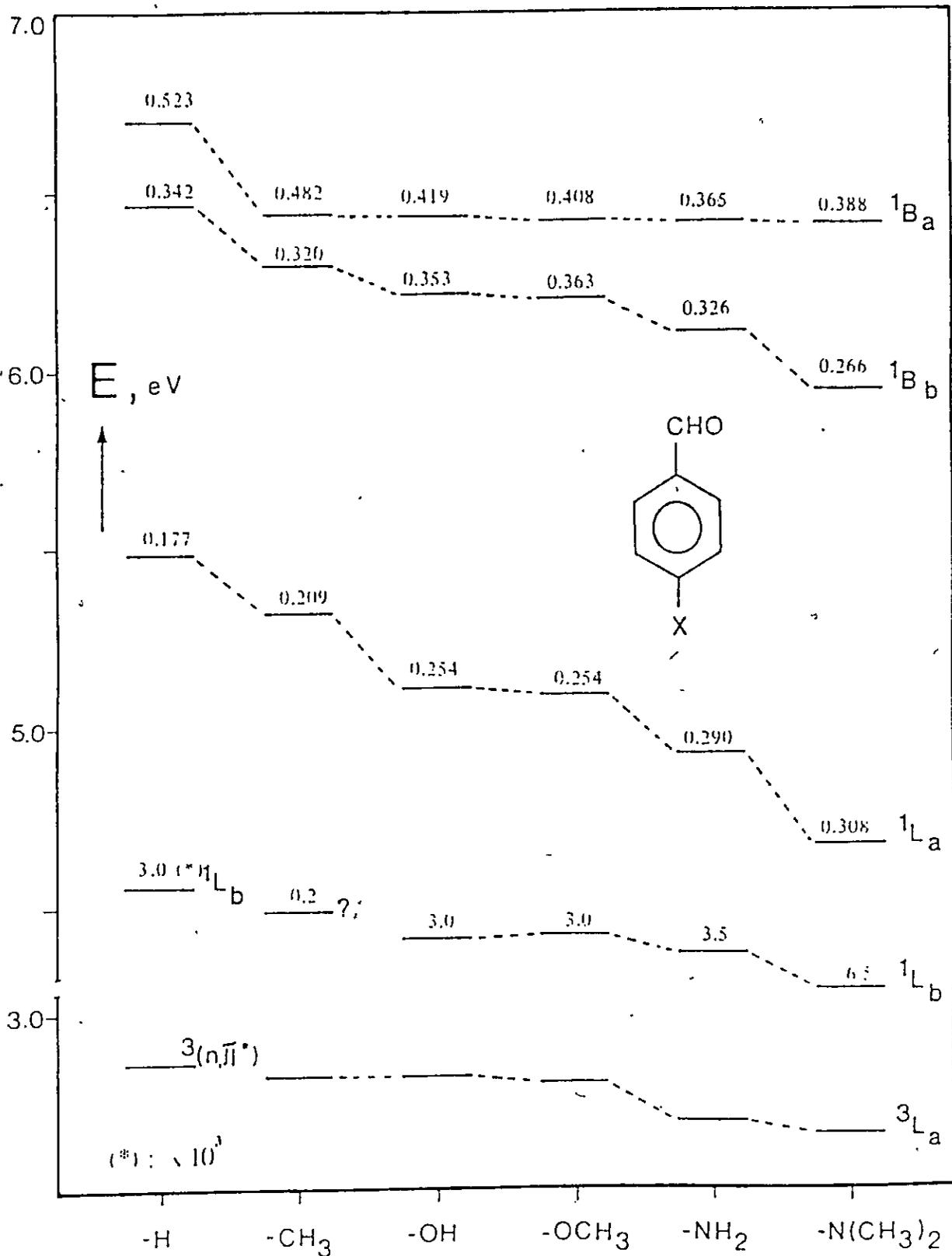
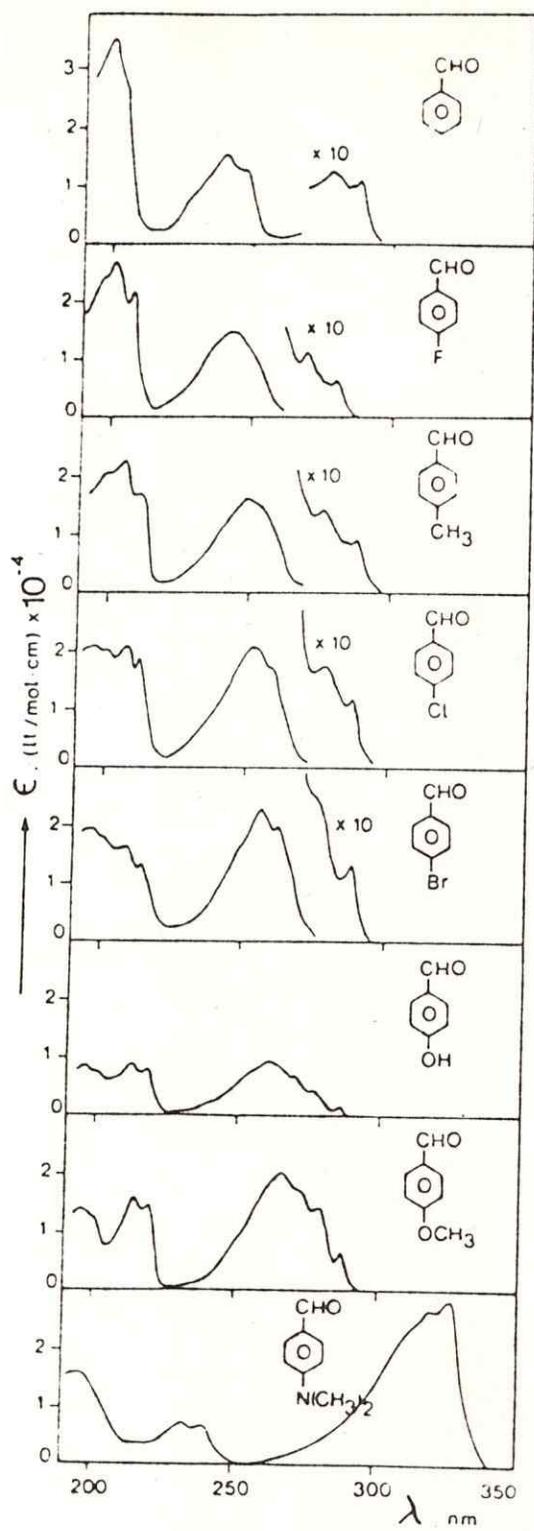


Figure 1



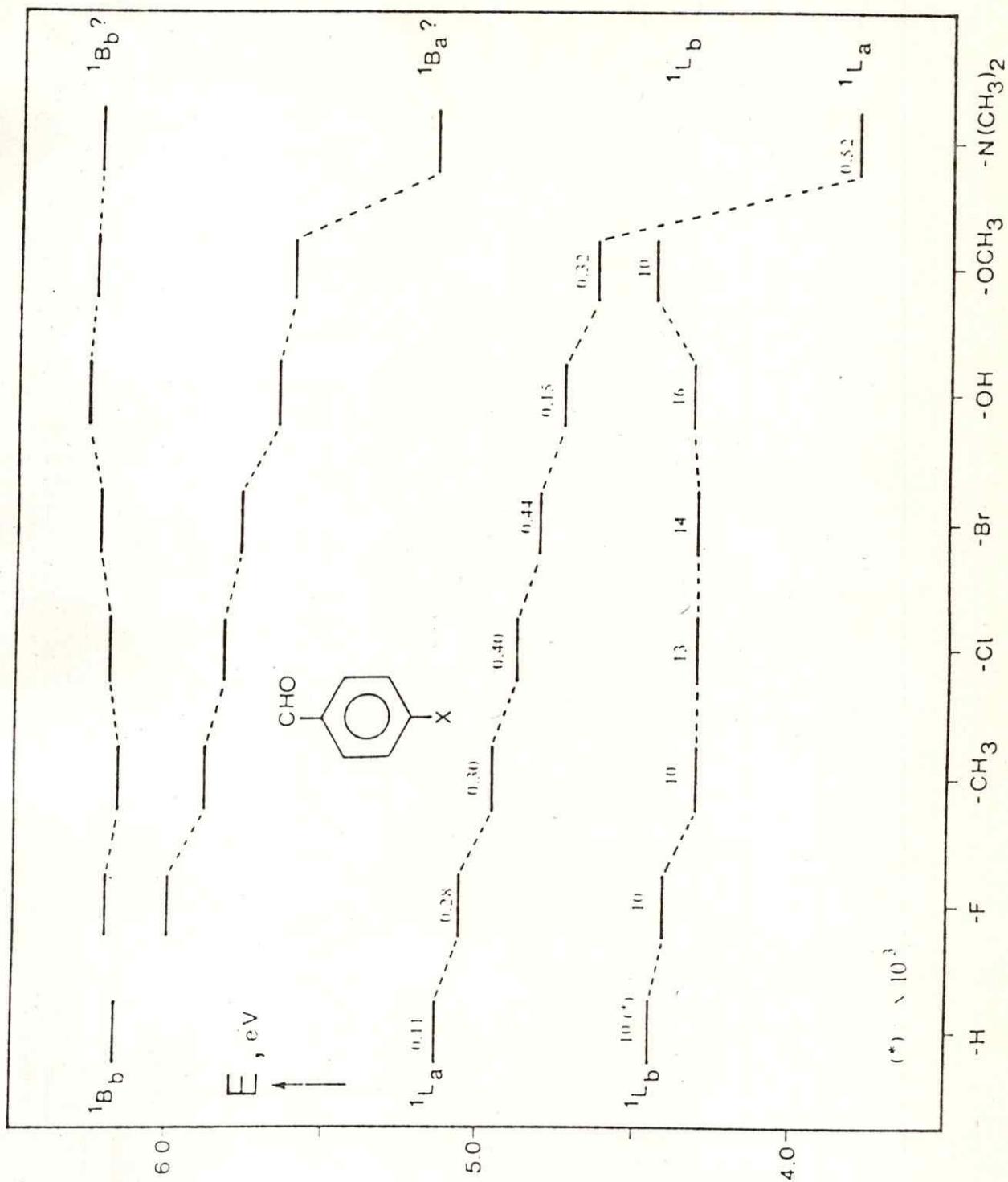


Fig. 4

TABLE II. Local charge density change between excited and ground electronic states of p-methoxybenzaldehyde. In parenthesis are shown the values of benzaldehyde.

Groups	$\Delta q(^1L_b)$	$\Delta q(^1L_a)$	$\Delta q(^1B_b)$	$\Delta q(^1B_a)$
-CHO	-0.04 (-0.09)	-0.13 (-0.10)	-0.11 (-0.03)	-0.08 (-0.02)
-C ₆ H ₄ -(ring)	-0.01 (+0.08)	+0.04 (+0.09)	+0.09 (+0.02)	+0.06 (+0.02)
-OMe	+0.05	+0.08	+0.02	+0.02

TABLE I. Dipolar moment change between excited and ground states (debyes) from CNDO/S computational data.

Compounds	$\Delta\mu(^1L_b)$	$\Delta\mu(^1L_a)$	$\Delta\mu(^1B_b)$	$\Delta\mu(^1B_a)$
Benzaldehyde	1.30	1.47	0.54	0.26
p-Methylbenzaldehyde	1.27	2.23	1.43	0.83
p-Hydroxybenzaldehyde	1.36	2.93	2.24	1.37
p-Methoxybenzaldehyde	1.56	3.21	2.35	1.46
p-Aminobenzaldehyde	2.18	4.31	2.80	1.98
p-Dimethylaminobenzaldehyde	3.58	6.56	3.56	

BIBLIOGRAFIA

- [1] Roethaan C.C.J.
J. Chem. Phys., 19, 1445 (1951)
- [2] Fople J.A., Santry D.P. y Segal G.A.
J. Chem. Phys. 43, S129 (1965)
J. Chem. Phys. 43, S136 (1965)
- [3] Del Fene J. y Jaffe H.H.
J. Chem. Phys. 48, 1807 (1968)
- [4] Roethaan C.C.J.
Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951)
- [5] Mulliken R.S., Rieke C.A., Orloff D. y Orloff H.
J. Chem. Phys. 17, 1248 (1949)
- [6] Santry D.P.
J. Am. Chem. Soc., 90, 3309 (1968)
- [7] Hase H.I. y Schweig A.
Theoret. Chim. Acta, 31, 215 (1973)
- [8] Fariser R. y Farr R.G.
J. Chem. Phys., 21, 767 (1953)

- [9] Nishimoto K. y Mataga N.
Z. Physik Chem., 12, 35 (1957)
Z. Physik Chem., 13, 140 (1957)
- [10] Beveridge D.L. y Dobosh P.A.
J. Chem. Phys., 47, 2026 (1967)
- [11] Slater J.C.
Quantum Theory of atomic Structure
Mc Graw-Hill, New York, 1960, Vol I.
- [12] Pople J.A. y Segal G.A.
J. Chem. Phys., 43, 5136, (1965)
- [13] Carsey T. P., Findley G.L. y McGlynn S.F.
J. Am. Chem. Soc., 101, 4502 (1979)
- [14] Ellis R.L., Kuchnlenz y Jaffé H.H.
Theoret. Chim. Acta, 26, 131 (1972)
- [15] Hinze J. y Jaffé H.H.
J. Am. Chem. Soc., 84, 540 (1962)
- [16] Pople J.A. y Gordon M.
J. Am. Chem. Soc., 89, 4253, (1967)
- [17] Maltés C.
Tesis, Magister en Ciencias Químicas,
Universidad de Chile (1983)

- |18| Pople J.A. y Sidman J.W.
J.Chem. Phys., 27, 1270 (1957)
- |19| Dicke C.H. y Kistrakowsky G.E.
Phys. Rev., 45, 4 (1934)
- |20| Farrini F. y Morales R.G.F.
Acta Sud Americana de Química, 1, 85 (1981)
- |21| Haberfield F., Luy M.S. y Fosen L.
J. Am. Chem. Soc., 99, 6828 (1977)
- |22| Moura Ramos J.J., Slien M.I. y Reisse J.
Chem. Phys. Letters, 42, 373 (1976)
- |23| Morales R. y Toporowicz M.
Spectrochimica Acta, 37A, 11 (1980)
- |24| Suppan F.
J. Mol. Spect., 30, 17 (1969)
- |25| Ridley J.E. y Zerner M.C.
J. Mol. Spect., 76, 71 (1979)
- |26| Yogev A., Marguhes I. y Mazur Y.
J. Am. Chem. Soc., 92, 6059 (1970)
- |27| Fenke M. y Felcin J.
Chem. Zvesti, 31, 171 (1977)

- |28| Devillanova F.A. y Verani G.
Spectrochimica Acta, 364, 199 (1980)
- |29| Parrini F. y Morales R.G.E.
Por publicar, Apendice E.
- |30| Platt J.,
J. Chem. Phys., 17, 484 (1949)
- |31| Börn M., Oppenheimer J.F.
Ann. Physic 84, 457 (1927)
- |32| Toporowicz M.
Tesis, Licenciatura, Universidad de Chile (1978)

