

PROPIEDADES LUMINISCENTES DE HIDROXI- Y  
METOXI- DERIVADOS DE 1- Y 2- NAFTALDEHIDO

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Magister en Ciencias Químicas

Facultad de Ciencias

por

Victor Alberto Vargas Cortés

Agosto 1985

01-0207974

Patrocinantes: Dr. Raúl G. E. Morales Segura

Dr. Gabriel Traverso Rueda



Facultad de Ciencias  
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 Posgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por el candidato

Victor Vargas Cortés

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar el grado de Magister en Ciencias Químicas.

Patrocinantes de Tesis

Dr. Raúl G. E. Morales S.

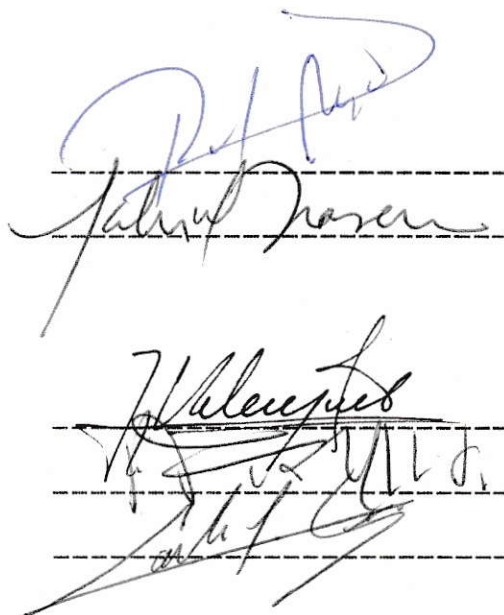
Dr. Gabriel Traverso R.

Comisión Informante de Tesis

Dr. Jorge Valenzuela P.

Dr. Patricio Fuentealba R.

Dr. Patricio Sotomayor L.



Handwritten signatures in blue and black ink over dashed lines. The blue signature is at the top, followed by a black signature. Below these are two more black signatures, each on a separate dashed line.

A Mis Padres,  
que Todo me han dado.

A María Elena,  
Paola y Andrés,  
por su paciencia y  
comprensión.

## A G R A D E C I M I E N T O S

Mis sinceros agradecimientos al Dr. Raúl G. E. Morales S. quien guió mis primeros pasos en el terreno de la investigación y por su constante apoyo y estímulo durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Gabriel Traverso por sus atinadas y equilibradas sugerencias.

A los miembros del Grupo de Espectroscopia Molecular, por su importante colaboración y por hacer mas agradables las horas de trabajo.

Finalmente, agradezco a nuestros organismos Universitarios: Departamento de Investigación y Bibliotecas (DIB), por el financiamiento de esta Tesis a través del Proyecto Q 1576/853 y al Servicio de Computación e Informática (SECI), por el tiempo de computación empleado.

## INDICE DE MATERIAS

RESUMEN	.....	xvi
CAPITULO I	INTRODUCCION .....	1
CAPITULO II	ASPECTOS TEORICOS.....	8
2.1	Métodos de cálculos semiempíricos de orbitales moleculares CNDO/2 y CNDO/S..	8
2.2	Cálculos semiempíricos de constantes de fuerza de Valencia.....	19
2.3	Fuerza del oscilador.....	21
2.4	Tiempo de vida radiativo de fluorescencia.	23
2.5	Asignación de estados electrónicos.....	25
2.6	Propiedades de estados electrónicos excitados de carbonilos aromáticos.....	27
CAPITULO III	MATERIALES Y METODOS.....	34
3.1	Métodos computacionales.....	34
3.1.1	Programas CNDO/2 y CNDO/S.....	34
3.1.2	Programas FOTI y DENCAR.....	37
3.2	Solutos y solventes.....	42
3.3	Mediciones espectrales.....	44
3.3.1	Espectros infrarrojos.....	44
3.3.2	Espectros de absorción ultravioleta...	44
3.3.3	Espectros de fluorescencia.....	45
3.3.4	Espectros de fosforescencia.....	47

3.4	Determinación de la fuerza del oscilador...	49
3.5	Determinación de rendimientos cuánticos....	50
3.5.1	Fluorescencia.....	50
3.5.2	Emisión total.....	51
3.6	Determinación de tiempos de vida.....	54
3.6.1	Fluorescencia.....	54
3.6.2	Fosforescencia.....	55
CAPITULO IV RESULTADOS.....		57
4.1	Cálculos CNDO/2.....	57
4.1.1	Optimización de geometrías.....	57
4.1.2	Enlace de hidrógeno intramolecular....	71
4.1.3	Indices de Wiberg.....	74
4.1.4	Constantes de fuerza de valencia.....	74
4.2	Cálculos CNDO/S.....	78
4.2.1	Transiciones electrónicas.....	78
4.2.2	Densidades de carga y momentos dipolares CNDO/S.....	82
4.2.3	Enlace de hidrógeno intermolecular....	87
4.3	Mediciones espectrales.....	90
4.3.1	Espectros infrarrojos.....	90
4.3.2	Espectros de absorción ultravioleta.	92
4.3.3	Espectros de fluorescencia.....	97
4.3.4	Espectros de fosforescencia.....	100
4.4	Rendimientos cuánticos.....	119
4.4.1	Fluorescencia.....	119
4.4.2	Emisión total.....	119

4.5	Tiempos de vida.....	122
4.5.1	Fluorescencia.....	122
4.5.2	Fosforescencia.....	122
CAPITULO V	DISCUSION.....	126
5.1	Estado electr3nico basal.....	126
5.2	Estados electr3nicos excitados.....	136
5.2.1	Estados electr3nicos n, pi*.....	136
5.2.2	Estados electr3nicos pi, pi*.....	138
5.2.3	Enlace de hidr3geno intermolecular....	146
5.3	Propiedades luminiscentes.....	155
5.3.1	Fluorescencia.....	155
5.3.2	Fosforescencia.....	163
CAPITULO VI	CONCLUSIONES.....	171
APENDICE A	.....	179
APENDICE B	.....	184
BIBLIOGRAFIA	.....	191

## INDICE DE TABLAS

I.	Métodos de purificación empleados en los compuestos naftaldehídicos. ....	43
II.	Longitudes de enlaces optimizadas por el método CNDO/2. ....	59
III.	Ángulos para la energía mínima y barreras rotacionales del enlace C-CHO en 1-NA y en derivados metoxilados. ....	69
IV.	Energías relativas entre los conformeros con y sin formación de enlace de hidrógeno, en la rotación entorno al enlace C-OH en derivados hidroxilados. ....	71
V.	Distancias de equilibrio y energías de formación del enlace CO...HO ....	74
VI.	Índices de Wiberg CNDO/2 para los enlaces C3-C4, C4-C5 y C5-C6 del anillo y enlaces C=O, C-CHO y O...H. ....	75
VII.	Distancias, carga e índices de Wiberg y constantes de fuerza de valencia de enlaces carbonilos en compuestos naftaldehídicos. ...	76
VIII.	Distancias, carga, índices de Wiberg y constantes de fuerza de valencia de enlaces C-OX f(OCar) en los compuestos naftaldehídicos. ....	77
IX.	Energías de transición, fuerza de oscilador y grado de polarización CNDO/S, en compuestos naftaldehídicos. ....	80
X.	Cálculos CNDO/S para 1-NA y derivados metoxilados, con grupo carbonilo fuera del plano molecular. ....	81
XI.	Densidad de carga neta por grupo en estado basal y cambios de densidad de carga neta en los dos primeros estados excitados $\pi, \pi^*$ . ...	83



XII.	Momentos dipolares CNDO/S en el estado basal y cambios de momentos dipolares en estados electrónicos excitados. ....	84
XIII.	Energías de transición, fuerza del oscilador y grado de polarización CNDO/S para 2-NA, 2-NA...agua y 2-NA...metanol. ....	88
XIV.	Energías de transición, fuerza del oscilador y grado de polarización CNDO/S de "complejos" naftaldehído ...agua. ....	89
XV.	Frecuencias de vibración de enlaces carbonilos, hidroxilos y carbono aromático-oxígeno en compuestos naftaldehídicos. ....	91
XVI.	Frecuencias de máximos de absorción y fuerza del oscilador de naftaldehídos y derivados en soluciones de ciclohexano a temperatura ambiente. ....	95
XVII.	Frecuencias de máximos de absorción y fuerza del oscilador de naftaldehídos y derivados en soluciones de metanol a temperatura ambiente. ....	96
XVIII.	Frecuencias de máximos de fluorescencia de naftaldehídos y derivados a temperatura ambiente. ....	99
XIX.	Frecuencias de máximos de fosforescencia de 1-NA y derivados a 77 K en DMBP y en EPA. ....	100
XX.	Progresiones vibrónicas atenuadas de los espectros de fosforescencia de 1-NA y derivados en DMBP y en EPA a 77 K. ....	102
XXI.	Rendimientos cuánticos de fluorescencia de naftaldehídos y derivados en solución a temperatura ambiente. ....	120
XXII.	Rendimientos cuánticos de emisión total de 1-NA y derivados a 77 K en DMBP y en EPA. ....	121
XXIII.	Tiempos de vida media radiativa de fluorescencia para naftaldehídos y derivados, calculados a partir de la formulación de Strickler y Berg. ....	124
XXIV.	Tiempos de vida media de fosforescencia en soluciones de DMBP y EPA a 77 K. ....	125

XXV.	Frecuencias, constantes de fuerzas de valencia( $f$ ) y constantes aproximadas ( $f'$ ) de enlace carbonilos en compuestos naftaldehídicos. ....	131
XXVI.	Clasificación de los compuestos naftaldehídicos según sus rendimientos cuánticos de fluorescencia en solución. ....	156
XXVII.	Constantes de velocidad de fosforescencia y cruce intersistemas de compuestos 1-NA y derivados en solución de DMBP y EPA a 77 K. ....	165
XXVIII.	Asignación de las bandas vibracionales de los espectros de fosforescencia de 4,1-MNA, 2,1-MNA y 2,1-HNA. ....	166

Figura 4.5	Energía total CNDO/2 en función de la longitud del enlace O-H, en 2,1-HNA, (a) sin enlace de hidrógeno intramolecular y (b) con enlace de hidrógeno intramolecular. ....	64
Figura 4.6a	Energía total CNDO/2 en función de la longitud del enlace C-CHO, de 1-naftaldehído y derivados. ....	65
Figura 4.6b	Energía total CNDO/2 en función de la longitud del enlace C-CHO, de 2-naftaldehído y derivados. ....	66
Figura 4.7	Energía potencial CNDO/2 en función del ángulo de torsión del enlace C-CHO en 1-naftaldehído y metoxi-derivados. ..	68
Figura 4.8	Energía potencial CNDO/2 en función del ángulo de torsión del enlace C-OH en hidrox-naftaldehído. ....	70
Figura 4.9	Energía de formación de los "complejos" 2-NA...H <sub>2</sub> O y 2-NA...HOCH <sub>3</sub> , en función de la distancia O...H. ....	73
Figura 4.10	Compuestos naftaldehídicos en un sistemas de coordenadas X,Y. ....	79
Figura 4.11a	Diagramas vectoriales de momentos dipolares (CNDO/S) de estados electrónicos basal y excitados, en 1-naftaldehído y derivados. ....	85
Figura 4.11b	Diagramas vectoriales de momentos dipolares (CNDO/S) de estados electrónicos basal y excitados, en 2-naftaldehído y derivados. ....	86
Figura 4.12	Espectros de 1-naftaldehído. (A) Absorción en ciclohexano a temperatura ambiente. (P) Fosforescencia en DMBP a 77 K. ....	103
Figura 4.13	Espectros de 1-naftaldehído. (A) Absorción en metanol a temperatura ambiente. (P) Fosforescencia en de EPA a 77K. ....	104

Figura 4.14	Espectros de 4-metoxi-1-naftaldehído. (A) Absorción en ciclohexano a temperatura ambiente. (P) Fosforescencia en DMBP a 77 K. ....	105
Figura 4.15	Espectros de 4-metoxi-1-naftaldehído. (A) Absorción en metanol a temperatura ambiente. (P) Fosforescencia en EPA a 77 K. ....	106
Figura 4.16	Espectros de 2-metoxi-1-naftaldehído. (A) Absorción en ciclohexano a temperatura ambiente. (P) Fosforescencia en DMBP a 77 K. ....	107
Figura 4.17	Espectros de 2-metoxi-1-naftaldehído. (A) Absorción, (F) Fluorescencia en metanol a temperatura ambiente. (P) Fosforescencia en EPA a 77 K. ....	108
Figura 4.18	Espectros de 2-hidroxi-1-naftaldehído. (A) Absorción, (F) Fluorescencia en ciclohexano a temperatura ambiente. (P) Fosforescencia en DMBP a 77 K. ....	109
Figura 4.19	Espectros de 2-hidroxi-1-naftaldehído. (A) Absorción, (F) Fluorescencia en metanol a temperatura ambiente. (P) Fosforescencia en EPA a 77 K. ....	110
Figura 4.20	Espectro absorción de 2-naftaldehído en ciclohexano a temperatura ambiente. ....	111
Figura 4.21	Espectros de 2-naftaldehído. (A) Absorción, (F) Fluorescencia en metanol a temperatura ambiente. ....	112
Figura 4.22	Espectros de 3-metoxi-2-naftaldehído. (A) Absorción, (F) Fluorescencia en ciclohexano a temperatura ambiente. ....	113
Figura 4.23	Espectros de 3-metoxi-2-naftaldehído. (A) Absorción, (F) Fluorescencia en metanol a temperatura ambiente. ....	114
Figura 4.24	Espectros de 3-hidroxi-2-naftaldehído. (A) Absorción, (F) Fluorescencia en ciclohexano a temperatura ambiente. ....	115

Figura 4.25	Espectros de 3-hidroxi-2-naftaldehído. (A) Absorción, (F) Fluorescencia en metanol a temperatura ambiente. ....	116
Figura 4.26	Espectros de 1-hidroxi-2-naftaldehído. (A) Absorción, (F) Fluorescencia en ciclohexano a temperatura ambiente. ....	117
Figura 4.27	Espectros de 1-hidroxi-2-naftaldehído. (A) Absorción, (F) Fluorescencia en metanol a temperatura ambiente. ....	118
Figura 4.28a)	Disminución de la intensidad de fosforescencia de 1-naftaldehído en función del tiempo.	
	b) Gráfica logarítmica. ....	123
Figura 5.1	Relación entre constantes de fuerza $f(\text{CO})$ y frecuencia de vibración de estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$ , en compuestos naftaldehídicos. ....	130
Figura 5.2	Relación entre constantes de fuerza del enlace carbonilo $f(\text{CO})$ y el enlace carbono-aromático oxígeno $f(\text{OCar})$ , en compuestos naftaldehídicos. ....	133
Figura 5.3	Relación entre constantes de fuerza $f(\text{OCar})$ y la frecuencia de vibración de la banda del anillo sensible al sustituyente, en compuestos naftaldehídicos. ..	134
Figura 5.4	Efecto del sustituyente en las transiciones electrónicas $\text{A} \rightarrow \text{L}$ y $\text{A} \rightarrow \text{L}$ de 1-naftaldehído. ....	139
Figura 5.5	Correlación de niveles de energía de estados electrónicos excitados de 1-naftaldehídos y derivados. ....	142
Figura 5.6	Correlación de niveles de energía de estados electrónicos excitados de 2-Naftaldehído y derivados. ....	143
Figura 5.7	Variaciones de carga neta (CNDO/S) por grupo molecular en las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ en compuestos naftaldehídicos. ....	145

Figura 5.8	Espectros de absorción de 1-NA y derivados en soluciones de ciclohexano y metanol y diagramas de energías (CNDO/S) solutos y "complejos" soluto...agua . . . . .	153
Figura 5.9	Espectros de absorción de 2-NA y derivados en soluciones de ciclohexano y metanol y diagramas energías (CNDO/S) de solutos y "complejos" soluto...agua. . . . .	154
Figura 5.10	Cuadro fotofísico de sistemas moleculares no fluorescentes (N F). Energías típicas experimentales . Energías obtenidas con base en las reglas de El Sayed . Energías CNDO/S sin CI. . . . .	160
Figura 5.11	Cuadro fotofísico de sistemas moleculares debilmente fluorescentes (D F). Energías típicas experimentales . Energías obtenidas con base en las reglas de El Sayed . Energías CNDO/S sin CI. . . . .	161
Figura 5.12	Cuadro fotofísico de sistemas moleculares fluorescentes ( F ). Energías típicas experimentales . Energías obtenidas con base en las reglas de El Sayed . Energías CNDO/S sin CI. . . . .	162
Figura 5.13	Relación entre la constante de velocidad no radiativa y energía del estado triplete. . . . .	170

## R E S U M E N

Se realiza un estudio de los estados electrónicos basal y excitados de menor energía, en dos series de compuestos naftaldehídicos: a) 1-naftaldehído, 4-metoxi-1-naftaldehído, 2-metoxi-1-naftaldehído y 2-hidroxi-1-naftaldehído, y b) 2-naftaldehído, 3-metoxi-2-naftaldehído, 3-hidroxi-2-naftaldehído y 1-hidroxi-2-naftaldehído.

Este estudio es realizado tanto desde un punto de vista experimental, a partir de datos provenientes de espectros infrarrojo, ultravioleta, fluorescencia y fosforescencia, como de datos teóricos computacionales, obtenidos de cálculos semiempíricos de orbitales moleculares CNDO/2 y CNDO/S-CI.

En el estado electrónico basal se correlacionan las constantes de fuerza de valencia de enlace, obtenidas de datos CNDO/2, y las frecuencias de vibración correspondientes. Estas correlaciones son propuestas como métodos de asignación de bandas en el infrarrojo, específicamente para aquellas dependientes de la naturaleza electrónica del sustituyente.

Los estados electrónicos excitados de menor energía ( $\pi, \pi^*$ ) son asignados como estados electrónicos  $L_a$  y  $L_b$  de Platt por su estrecha relación con los compuestos 1- y 2-naftaldehído.

El enlace de hidrógeno intramolecular es analizado en comparación al enlace de hidrógeno intermolecular. Así el efecto que ejerce el solvente en los estados electrónicos excitados, se analiza comparando los espectros de absorción en soluciones de metanol respecto de ciclohexano. El efecto del solvente en la formación del enlace de hidrógeno intermolecular, es analizado desde cálculos CNDO/2 y CNDO/S-CI, en sistemas de supermolécula soluto...agua.

Las propiedades luminiscentes se analizan a partir de datos de rendimientos cuánticos de fluorescencia y fosforescencia y de tiempos de vida radiativos de los estados singules y tripletes emisores. Los sistemas moleculares estudiados, son clasificados en tres grupos, de acuerdo a la intensidad de emisión fluorescente, determinándose para cada grupo, el tipo de estado emisor, su mecanismo probable de desactivación y su diagrama de niveles de energía.



Para la fosforescencia de la serie de 1-naftaldehído, se encuentra que el estado triplete emisor es de tipo  $^3L_a$  y su desactivación es preferentemente no radiativo. Finalmente se propone un mecanismo de desactivación no radiativo vía recubrimientos de Frank-Condon entre los estados electrónicos triplete y sigulete basal.

## C A P I T U L O I

### I N T R O D U C C I O N

El gran auge en la determinación experimental de parámetros moleculares en sistemas aromáticos, a partir de la segunda mitad del presente siglo, se ha debido principalmente al desarrollo de espectroscopías tales como ESR, NMR, IR, etc., principalmente en el estudio de propiedades moleculares del estado electrónico basal, como a su vez la espectroscopia UV-visible de absorción y de emisión, fundamentalmente, en la caracterización de estados electrónicos excitados. Junto a esto, un importante y creciente desarrollo de los métodos de cálculos mecanocuánticos, ha proporcionado conjuntos de funciones de onda moleculares apropiadas para describir con bastante exactitud los diferentes estados electrónicos constituyéndose en apoyos indispensables en la interpretación de propiedades moleculares en los diferentes estados electrónicos.

Dentro de la gran variedad de moléculas aromáticas, son de gran interés espectroscópico aquellas que poseen grupos funcionales que contienen átomos con electrones no enlazantes, como por ejemplo grupos carbonilos. En estos sistemas, debido a la cercanía energética

entre estados electrónicos excitados  $n, \pi^*$  y  $\pi, \pi^*$ , ambos de distinta naturaleza, dan origen a propiedades fotofísicas y fotoquímicas muy singulares [1,2].

A partir del año 1965 la caracterización de propiedades fosforescentes es realizada en una gran cantidad de carbonilos aromáticos como aldehídos y cetonas [3,4,5,6]. Estos estudios basados en los espectros de fosforescencia, de polarización de la fosforescencia y de la medición de tiempos de vida media, que junto a consideraciones teóricas sobre las reglas de selección para la interacción espín-órbita formuladas por El Sayed [1], conducen a obtener algunas conclusiones generales como:

- El estado electrónico triplete emisor para la mayoría de los carbonilos aromáticos es de tipo  $\pi, \pi^*$ , a excepción de benzaldehído, acetofenona y algunos de sus derivados.

- Vibraciones fuera del plano molecular son determinantes en el acoplamiento espín-órbita que inciden directamente en los procesos radiativos y no radiativos.

En trabajos posteriores a los referidos, Kitamura y Baba [7] estudiaron el efecto del sustituyente en el hidrógeno aldehídico y el efecto del enlace de hidrógeno intramolecular correspondiente, sobre los estados electrónicos excitados, llegando a formular diagramas de energía para los estados  $n, \pi^*$  y  $\pi, \pi^*$ .

Por otra parte, Susuki y col. [8] realizan una interpretación de los espectros de absorción de 1- y 2-naftaldehídos apoyándose en resultados de cálculos de orbitales moleculares de tipo Pariser-Parr-Pople. El análisis es llevado a cabo en términos de configuraciones de estados electrónicos localmente excitados.

Estudios recientes realizados por Benassi y col. [9] mediante técnicas de NMR por desplazamiento químico inducido por lantano, y también por Salman [10] mediante NMR de C13, han sido determinadas las conformaciones más estables en naftalenos sustituidos y aldehídos aromáticos.

En trabajos realizados en nuestro laboratorio por Morales y col. [11,12] en benzaldehídos y algunos de sus derivados mono y disustituidos, se ha encontrado que los estados electrónicos excitados  $\pi, \pi^*$  y  $n, \pi^*$  son claramente diferenciables en los espectros electrónicos de absorción, cuando el estado electrónico  $n, \pi^*$  es el de menor energía. Esta situación condiciona estos compuestos a que presenten un patrón luminiscente característico, vale decir, una fosforescencia muy superior a la fluorescencia, esta última muy débil. La extensión de la conjugación que proporciona al sistema aromático en los compuestos naftaldehídicos respecto de los benzaldehídicos induce una mayor cercanía energética entre de los estados electrónicos excitados  $\pi, \pi^*$  y  $n, \pi^*$ . Y en

algunos casos se puede esperar una inversión de estados, ya sea por el efecto que induce el sustituyente en el anillo o por el efecto que ejerce el solvente sobre los estados electrónicos mencionados, cambiando notablemente el patrón luminiscente.

De esta forma, aquí se presenta un estudio comparativo del efecto del sustituyente en los estados electrónicos basal y excitados de menor energía de una serie de compuestos derivados de 1-naftaldehído (1-NA), como 4-metoxi-1-naftaldehído (4,1-MNA), 2-metoxi-1-naftaldehído (2,1-MNA) y 2-hidroxi-1-naftaldehído (2,1-HNA), que se muestran en la Figura 1.1 y de derivados de 2-naftaldehído (2-NA), como 3-metoxi-2-naftaldehído (3,2-MNA), 3-hidroxi-2-naftaldehído (3,2-HNA) y 1-hidroxi-2-naftaldehído (1,2-HNA), que se muestran en la Figura 1.2. Además, se analiza el efecto del enlace de hidrógeno inter e intramolecular en las propiedades fluorescentes del primer estado electrónico excitado singulete, y se determinan los cuadros fotofísicos para los compuestos derivados del 1-naftaldehído.

El presente estudio involucra además de la técnicas experimentales convencionales, la aplicación de métodos de cálculos de orbitales moleculares de tipo semiempíricos que consideran todos los electrones de valencia para el estado electrónico basal, CNDO/2, y del tipo CNDO/S-CI para los estados electrónicos excitados.

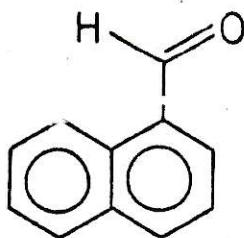
Algunos aspectos teóricos generales propios de la espectroscopia electrónica de absorción y de emisión, se encuentran desarrollados con algún detalle en el segundo capítulo.

En el tercer capítulo se describen las entradas y salidas de datos en los programas de computación CNDO/2 y CNDO/S y de los programas FOTI y DENCAR; estos dos últimos confeccionados para procesar la información experimental y cálculo de densidades de carga en los estados electrónicos excitados, respectivamente. En este mismo capítulo se describe, además, como fueron preparadas las diferentes muestras para su trabajo espectroscópico y las condiciones instrumentales del registro de los diferentes tipos de espectros.

En el capítulo cuarto se presenta los resultados de los cálculos computacionales y la información experimental que se deriva de los espectros infrarrojos, de absorción ultravioleta, de fluorescencia y de fosforescencia, además de los tiempos de vida media de algunos sistemas fosforescentes a 77 K.

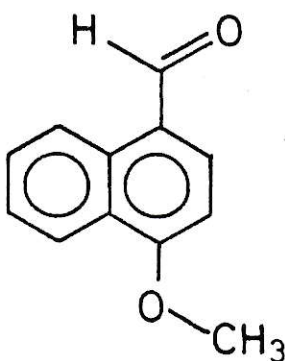
En el capítulo quinto, la discusión se realiza complementando tanto los resultados provenientes de los estudios experimentales como computacionales mediante correlaciones entre parámetros teóricos y experimentales, tanto para el estado electrónico basal como excitados.

1-NAFTALDEHIDO



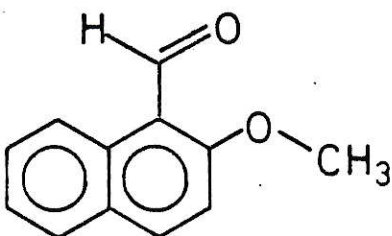
1-NA

4-METOXI-1-NAFTALDEHIDO



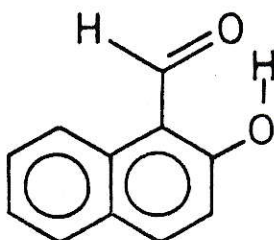
4,1-MNA

2-METOXI-1-NAFTALDEHIDO



2,1-MNA

2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO



2,1-HNA

Figura 1.1 Compuestos 1-naftaldehído y derivados.

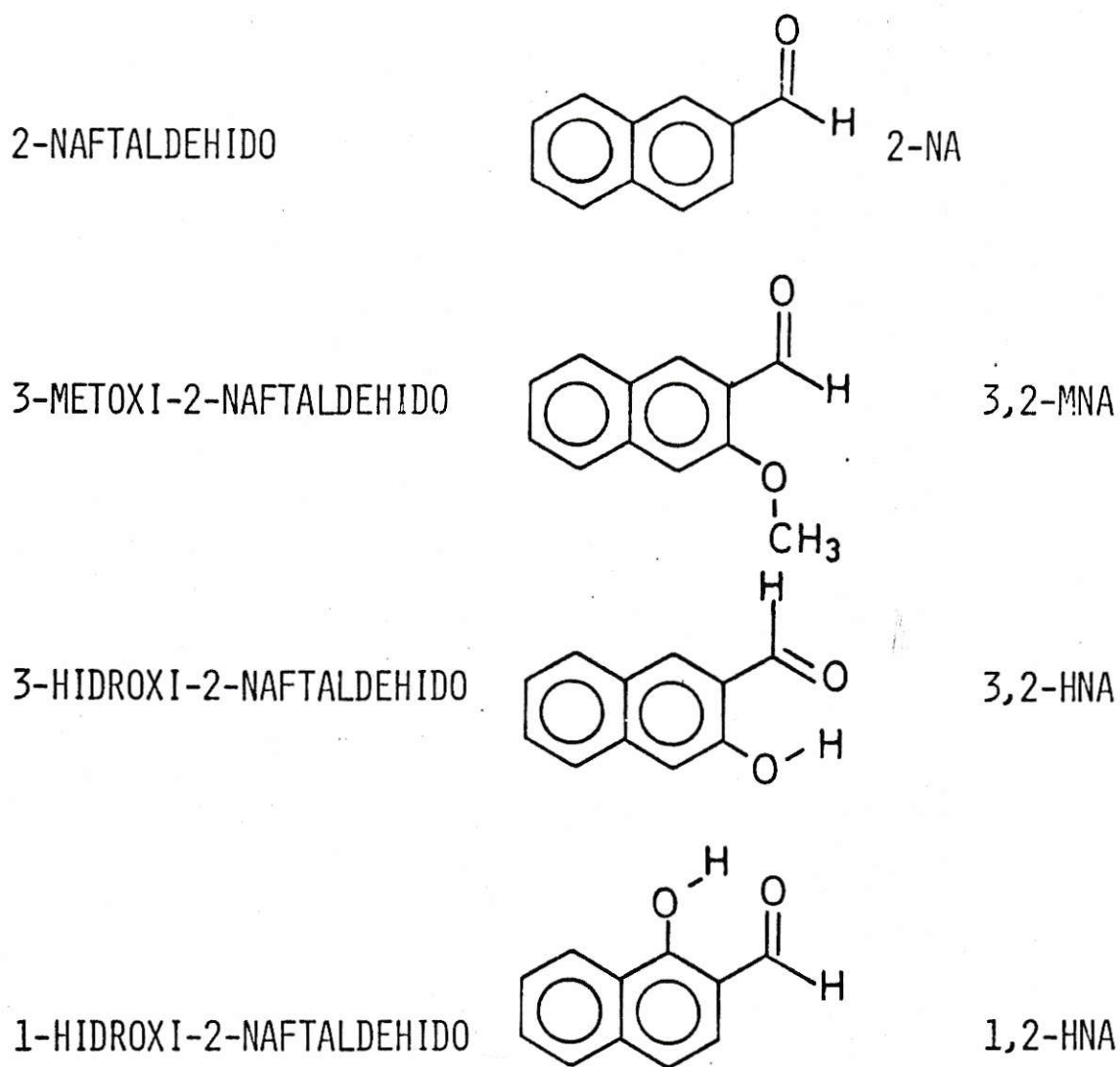


Figura 1.2 Compuestos 2-naftaldehido y derivados.



## C A P I T U L O    I I

## A S P E C T O S    T E O R I C O S

Los diferentes aspectos teóricos de los métodos de cálculos semiempíricos de orbitales moleculares CNDO/2 y CNDO/S-CI, y de algunos conceptos generales de espectroscopia ultravioleta de absorción y de emisión que se encuentran vinculados a este trabajo son descritos en este capítulo sin otro objetivo que mostrar el marco teórico en el que se desarrollará el presente trabajo de tesis.

### 2.1. METODOS DE CALCULOS SEMIEMPIRICOS DE ORBITALES MOLECULARES CNDO/2 Y CNDO/S

La aplicación de métodos mecanocuánticos a moléculas nos permite encontrar la función de onda  $\Psi$  que describe al sistema, y determina su energía total ( $E_T$ ) resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$\hat{H}_T \Psi = E_T \Psi$$

/2.1/

en donde  $\hat{H}_T$  es el operador Hamiltoniano definido en unidades atómicas por:

$$\hat{H}_T = \sum_{A < B} \sum \frac{z_A z_B}{r_{AB}} - \sum_A \sum_i \frac{z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \nabla_A^2 \quad /2.2/$$

en donde A y B son núcleos e i y j representan electrones.

El primer término del Hamiltoniano /2.2/ representa las repulsiones nucleares, el segundo término representa interacciones electrón núcleo y el tercer término las repulsiones interelectrónicas. El cuarto y el quinto término representan las energías cinéticas de los electrones y núcleos, respectivamente.

En consideración de la aproximación de Born-Oppenheimer [13], la energía total puede ser descrita como:

$$E_T = \sum_{A < B} \sum \frac{z_A z_B}{r_{AB}} + \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad /2.3/$$

en el donde primer término de la ecuación /2.3/ representa la energía de repulsión internuclear, y el segundo término  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano que contiene sólo términos electróni-

cos; por lo tanto,  $\hat{H}$  nos da cuenta de la energía electrónica total para un sistema molecular, y  $\Psi$  es la función de onda electrónica, que para un sistema de capa cerrada de  $2n$  electrones puede ser descrita por

$$\Psi = \frac{1}{(2n)!} \sum_P (-1)^P \mathcal{P} [\psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\beta(2)\dots\psi_n(2n)\beta(2n)] \quad /2.4/$$

donde  $\mathcal{P}$  es un operador de permutación de los  $2n$  electrones y  $(-1)^P$  es  $+1$  o  $-1$  para permutaciones pares o impares, respectivamente, y  $\{\psi_p(1)\alpha(1)\}$  corresponde a la función de onda monoeléctronica del orbital molecular  $p$ -ésimo que contiene un electrón de espín alfa. Las funciones  $\psi_p$  son formadas por una combinación lineal de orbitales atómicos (aproximación C.L.O.A)

$$\psi_p = (1/\sqrt{N_p}) \sum_k c_{pk} \phi_k(i) \quad /2.5/$$

donde los  $\phi_k$  representa los orbitales atómicos individuales (conjunto base), los  $c_{pk}$  son los parámetros variacionales, y  $N_p$ , es la constante de normalización, dada por

$$N_p = \sum_k \sum_l c_{pk} c_{pl} S_{kl} \quad /2.6/$$

donde  $S_{kl}$  es el recubrimiento entre los orbitales atómicos  $k$  y  $l$

Mediante la aplicación de los métodos variacional y del campo autoconsistente de Hartree-Fock (método SCF), la energía electrónica total  $E_e$  queda expresada en la ecuación /2.7/ como:

$$E_e = \sum_k \sum_l P_{kl} \left[ H_{kl} + \frac{1}{2} \sum_{m,n} P_{mn} (\langle kl/mn \rangle - \frac{1}{2} \langle kn/lm \rangle) \right] \quad /2.7/$$

donde

$$P_{kl} = 2 \sum_p (c_{pk} c_{pl} / N_p) \quad /2.8/$$

representa la población electrónica total en la región de recubrimiento entre los orbitales  $k$  y  $l$ ,

$$H_{kl} = \int \phi_k^*(i) H(i) \phi_l(i) d\tau_i, \quad /2.9/$$

son elementos de matriz monoelectrónicos que representan las energías cinéticas de cada electrón, y su interacción con los núcleos.

Los elementos de matriz  $\langle kl/mn \rangle$  y  $\langle kn/lm \rangle$  de la ecuación /2.7/ son integrales bielectrónicas de la forma,

$$\langle kl/mn \rangle = \iint \phi_k^*(i) \phi_m^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_l(i) \phi_n(j) d\tau_i d\tau_j \quad /2.10/$$

La dificultad en la evaluación de la energía electrónica /2.7/ reside en el cálculo del gran número de integrales del tipo /2.10/ (del orden  $n^4$ , siendo  $n$  el número de electrones). El cálculo de todas las integrales de la ecuación /2.7/ dan origen a los métodos ab-initio. Si ellas son estimadas realizando aproximaciones y parametrizaciones de tipo empíricas se da origen a los métodos semiempíricos de orbitales moleculares.

#### EL METODO CNDO/2

El método CNDO/2 (COMPLETE NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP) desarrollado por Pople y col [14], considera que el sistema molecular, está constituido por un "core" molecular que incluye a los núcleos y electrones que no son considerados explícitamente en el cálculo. Este método utiliza un conjunto base de orbitales atómicos del

tipo Slater para la capa de valencia; esto es, el orbital 1s para el hidrógeno y 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> y 2p<sub>z</sub> para los elementos del segundo período.

Este método está basado en la aproximación del RECUBRIMIENTO DIFERENCIAL CERO (aproximación Z D O). Esta considera que el recubrimiento diferencial de dos funciones atómicas  $\phi_k$  y  $\phi_l$ , definido como la probabilidad de encontrar un electrón i en un elemento de volumen común a  $\phi_k$  y  $\phi_l$ , queda representado por la ecuación /2.11/,

$$\delta_{kl} = \int \phi_k(i) \phi_l(i) dz_i \quad /2.11/$$

donde  $\delta_{kl}$  es el delta de Kronecker.

Como resultado de esta aproximación, todas las integrales que contengan productos  $\{\phi_k(i) \phi_l(i)\}$  son despreciadas a menos que  $k = l$ . Las integrales no canceladas por la aproximación ZDO son:

a) Integrales de repulsión bielectrónicas monocéntricas de tipo

$$\Gamma_{kk}^A = \langle kk/kk \rangle = \iint \frac{|\phi_k(i)|^2 |\phi_k(j)|^2}{r_{ij}} dz_i dz_j \quad /2.12/$$



- b) Integrales de repulsión bielectrónicas bicéntricas, definidas por

$$T_{km} = \langle kk/mm \rangle = \iint \frac{|\phi_k(i)|^2 |\phi_m(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \quad /2.13/$$

k en A  
m en B

- c) Integrales de core  $H_{kk}$

$$H_{kk} = U_{kk}^A - \sum_{A \neq B} V_{kk}^B \quad /2.14/$$

$U_{kk}^A$  representa la energía cinética del electrón en el orbital k y su interacción con el núcleo A, y  $V_{kk}^B$  es la interacción del electrón con los núcleos de los otros átomos.

- d) Integrales de core  $H_{kl}$ . Los elementos no diagonales entre los orbitales atómicos de diferente átomos son aproximados a: (aproximación de Mulliken)

$$H_{kl} = \beta_{kl}^0 S_{kl} \quad /2.15/$$

$\beta_{kl}^0$  es un parámetro empírico, que es función sólo de la naturaleza de los átomos enlazados y  $S_{kl}$  es el recubrimiento entre los orbitales k y l, calculado analíticamente de

los correspondientes orbitales atómicos de Slater-Zener.

En el método CNDO/2 las integrales de repulsión electrónicas  $\overline{V}_{kk}$  y  $\overline{V}_{km}$ , las de recubrimiento  $S_{kl}$  y las de core  $V_{kk}^B$  son evaluadas por métodos desarrollados por diferentes autores [15,16].

El parámetro  $\beta_{kl}^0$  es ajustable, determinado para el mejor cálculo de densidades de carga CNDO para moléculas diatómicas en comparación con cálculos ab-initio CLOA SCF [22].

Las integrales  $U_{kk}^A$  están relacionadas al potencial de ionización (PI), la electroafinidad (EA) y la carga efectiva del átomo A ( $Z_A^*$ ) mediante la ecuación /2.16/

$$U_{kk}^A = -1/2(PI_k + EA_k) - (Z_A^* - 1/2) \overline{V}_{kk} \quad /2.16/$$

El método CNDO/2, con las aproximaciones y parametrizaciones antes descritas, proporciona una adecuada estimación de la energía electrónica, energía total y funciones de onda de orbitales moleculares, las que su vez permiten la determinación de parámetros moleculares concordantes con valores experimentales [17,18]. Sin embargo, este método no proporciona una adecuada descripción de las transiciones electrónicas resultando más altas que los valores experimentales.



## EL METODO CNDO/S.

Una extensión del método CNDO/2 fue propuesta por Del Bene y Jaffe [19]. Este método adecuado al estudio de estados espectroscópicos es conocido como el método CNDO/S.

El método CNDO/S se divide en dos partes:

- a) Determinación de los orbitales moleculares CNDO/2 por medio del cálculo S C F y
- b) Generación de estados espectroscópicos mediante interacción de configuraciones [20].

Los cambios en la parametrización introducida por Del Bene y Jaffe al método CNDO, son la siguientes:

- i) Las integrales monocéntricas se aproximan a la diferencia entre el potencial de ionización (PI) y la electroafinidad (EA) correspondiente al último orbital atómico ocupado, es decir

$$T_{kk}^A = \langle kk/kk \rangle = PI_k - EA_k \quad /2.17/$$

- ii) Las integrales de repulsión bicéntricas son evaluadas mediante el método desarrollado por Mataga-Nishimoto [21]. Este método considera que las integrales  $T_{km}$  son aproximadas por medio de la relación empírica /2.18/

$$T_{km} = \langle kk/mm \rangle = \frac{1}{\left[ r_{AB} + \frac{2}{T_{kk}^A + T_{mm}^B} \right]} \quad /2.18/$$

donde  $r$  es la distancia entre los átomos A y B y  $T_{kk}^A$  y  $T_{mm}^B$  son las integrales monocéntricas calculadas en i).

iii) El parámetro de enlace  $\beta_k$ , que representa una medida de la energía del enlace entre el orbital k del átomo A y el orbital l del átomo B es evaluado diferentemente para orbitales de tipo pi y los de tipo sigma, introduciendo un nuevo parámetro K, así

$$\beta_{kl} = -K (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{kl} \quad /2.19/$$

en donde  $K = 1$  para enlaces sigma y  $K = 0.585$  para enlaces pi. y son parámetros estándar característicos de los átomos A y B.  $\beta_A^0$  y  $\beta_B^0$  son parámetros estándar característicos de los átomos A y B [22].

Con la parametrización descrita se determinan las diferencias de energías  $\Delta E$  para todas las transiciones monoeléctricas posibles, dando origen a las configuraciones que intervienen en la generación de los estados espectroscópicos mediante la interacción de configuraciones (CI).

Las funciones propias correspondientes a

las configuraciones son determinantes de Slater, que para un sistema de capa cerrada de  $2n$  electrones tiene la forma:

$$D = (1/\sqrt{2n!}) |\psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_m \psi_{m'}| \quad /2.20/$$

donde uno de los orbitales moleculares, inicialmente ocupado en el estado fundamental, ha sido reemplazado por algún orbital molecular virtual ( $\psi_{m'}$ ).

En el cálculo de la interacción de configuraciones, los estados de un sistema molecular se obtienen como una combinación lineal de los determinantes de Slater de las distintas configuraciones.

El método CNDO/S sólo considera configuraciones monoexcitadas tanto para los estados singuletes y tripletes. La interacción de configuraciones es solo posible si los estados interactuantes pertenecen a la misma especie de simetría y el porcentaje de mezcla es fuertemente dependiente de la diferencia de energía entre las configuraciones interactuantes.

De esta manera el método CNDO/S-CI proporciona una buena representación de los espectros de absorción electrónica para moléculas conjugadas que incluyen heteroátomos [23].

## 2.2. CALCULOS SEMIEMPIRICOS DE CONSTANTES DE FUERZA DE VALENCIA

Las constantes de fuerza de valencia se obtuvieron a partir de resultados CNDO/2, utilizando el modelo desarrollado por Kosmus [24].

Este modelo considera, que para átomos A y B enlazados, la densidad electrónica de un enlace sigma está localizada como carga puntual en la mitad de enlace A-B y la densidad electrónica pi está también puntualmente localizada arriba y abajo en el centro del enlace.

Con estas consideraciones y a partir de interacciones coulombicas entre los átomos A, B y del átomo A con su entorno electrónico, se obtiene la expresión /2.21/, que permite la determinación de la constante de fuerza de valencia para el enlace A - B.

$$f_{AB} = \frac{2Z_A - Q_A}{R_{AB}^3} (BB_{AB} - q_B) \quad /2.21/$$

En esta ecuación;  $Z_A$  es la carga de core del átomo A, como es utilizado en la entrada del CNDO/2;  $Q_A$  es la densidad electrónica sobre el átomo A;  $q_B$  es la carga neta sobre B ( $q_B = Z_B - Q_B$ );  $R_{AB}$  es la distancia de

enlace AB y  $B_{AB}$  es un índice de enlace, que se calcula de distinta manera según se trate de enlaces simples o múltiples, a saber:

$$B_{AB} = W_{AB} \quad \text{enlace simple} \quad /2.22a/$$

$$B_{AB} = W_{AB}^{\sigma} + 1/2\sqrt{2} W_{AB}^{\pi} \quad \text{enlace doble} \quad /2.22b/$$

$$B_{AB} = W_{AB}^{\sigma} + 2/3\sqrt{2} W_{AB}^{\pi} \quad \text{enlace triple} \quad /2.22c/$$

donde  $W_{AB}$  es el índice de enlace de Wiberg, determinados a partir de la suma de los cuadrados de los elementos fuera de la diagonal de la matriz densidad.

La ecuación /2.21/ no considera si el átomo A posee electrones no enlazantes. Si esto ocurre, hace que el punto de equilibrio de la densidad electrónica no coincida con el núcleo A, resultando una FUERZA DIPOLAR ATOMICA. Esta fuerza debe ser considerada como un factor constante en la ecuación /2.21/. Finalmente la ecuación que determina las constantes de fuerza de valencia queda descrita como:

$$f = \frac{1}{2.3068} \frac{Z_A - 2}{Z_A} \left( \frac{2Z_A - Q_A}{R_{AB}^3} \right) (BB_{AB} - q_B) \quad /2.23/$$

En donde  $(1/2.3068)$  es un factor de conversión a mdinas/A y  $(Z_A - 2)/Z_A$  es el factor de fuerza dipolar atómica.

La ecuación /2.23/ genera buena estimaciones de valores de constante de fuerza de valencia respecto de valores experimentales [25].

### 2.3. FUERZA DEL OSCILADOR

La intensidad total,  $I(\text{obs})$ , de una banda de absorción electrónica se obtiene integrando el coeficiente de absorción molar  $\epsilon$  en la región de la absorción, es decir,

$$I(\text{obs}) = \int_{\text{banda de abs}} \epsilon(\nu) d\nu \quad /2.24/$$

Usualmente las intensidades totales  $I(\text{obs})$ , son comparadas con un valor de intensidad calculada determinando la magnitud fuerza del oscilador,  $F.Os$ , definida por la ecuación /2.25/

$$F.Os = \frac{I(\text{obs})}{I(\text{cal})} \quad /2.25/$$

El valor de la intensidad calculada,  $I(\text{cal})$ , es obtenida suponiendo el electrón, que genera la

absorción, es atraído hacia el centro de la molécula por una fuerza tipo Hooke. En este modelo, la molécula es considerada esférica, y el comportamiento del electrón queda descrito por las funciones de onda del oscilador armónico.

$I(\text{cal})$  es proporcional al cuadrado de la integral  $\int \Psi_1^* \mu_{01} \Psi_0 dx$ , momento dipolar de transición [26], en donde  $\Psi_0$  y  $\Psi_1$  son las funciones de onda del oscilador armónico de números cuánticos 0 y 1, respectivamente. Considerando estas funciones se obtiene para  $I(\text{cal})$ :

$$I(\text{cal}) = \frac{N e^2}{1000 c^2 m} = 2.31 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad /2.26/$$

en donde,  $e$  y  $m$  son la carga y masa del electrón,  $N$  es el número de Avogadro y  $c$  es la velocidad de la luz.

Reemplazando  $I(\text{obs})$  e  $I(\text{cal})$  en la ecuación /2.25/, se obtiene que el valor de la fuerza del oscilador para una banda de absorción, está dada por la ecuación /2.27/

$$F.O_s = 4.315 \times 10^{-9} \int_{\text{banda de abs}} \epsilon(\nu) d\nu \quad /2.27/$$

Las fuerzas de oscilador para bandas de

absorción electrónicas, varía entre 0, para transiciones prohibidas y 1 para las transiciones permitidas.

#### 2.4. TIEMPO DE VIDA RADIATIVO DE FLUORESCENCIA

Cuando no podemos realizar una medida del tiempo de vida media del primer estado excitado mediante el decaimiento directo de la fluorescencia, es posible obtener una buena estimación de este calculando el tiempo de vida radiativo  $\zeta_F^0$  de fluorescencia, que corresponde al tiempo de vida media del estado excitado si la desactivación espontánea fuera el único mecanismo de desactivación.

Strickler y Berg [27] desarrollaron una expresión para determinar el tiempo de vida media de un estado excitado, a partir de la ecuación /2.28/

$$\frac{1}{\zeta_F^0} = k_F^0 = A_{u_0 \rightarrow l} = \sum_a A_{u_0 \rightarrow l_a} \quad /2.28/$$

donde  $k_F^0$  es la constante de velocidad para la emisión espontánea y  $A_{u_0 \rightarrow l}$ , es el coeficiente de Einstein de esta emisión sumada sobre todo el espectro de fluorescencia. Los subíndices  $o$  y  $a$  en la ecuación /2.28/ indican los



niveles vibracionales de los estados electrónicos u y 1, respectivamente.

El coeficiente de Einstein  $A_{u_0 \rightarrow 1}$  puede evaluarse con alto grado de exactitud, en sistemas moleculares que cumplen con a) la transición entre los estados electrónicos es fuertemente permitida y b) si existen pequeños desplazamientos en la configuración de equilibrio. Con estas condiciones la ecuación de Strickler y Berg expresada en términos de los espectros de absorción y fluorescencia de un determinado compuesto queda:

$$\frac{1}{\tau_F^{10}} = 2.88 \cdot 10^{-9} n^2 * \frac{\int I(\nu) d\nu}{\int \nu^{-3} I(\nu) d\nu} * \int \frac{\epsilon(\nu)}{\nu} d\nu \quad /2.29/$$

en donde  $n$  es el índice de refracción del medio y  $\epsilon(\nu)$  e  $I(\nu)$  corresponden al coeficiente de absorción molar y la intensidad en el número de onda  $\nu$ , respectivamente.

Los valores de tiempos de vida calculados con la ecuación /2.29/, tienen una desviación promedio de 6%, respecto de valores experimentales medidos en sistemas moleculares que poseen las siguientes características:

a. La banda de absorción de menor energía debe ser intensa

$$(\epsilon_{m\acute{a}x} \sim 8000).$$

b. La banda de menor energía debe estar separada de las

otras bandas de absorción, de modo que el área bajo la curva pueda ser medida exactamente.

- c. El rendimiento cuántico de fluorescencia debe ser conocido.

La aplicación de la ecuación /2.29/ a sistemas que no cumplen con las condiciones requeridas proporcionan valores menos exactos de tiempos de vida, obteniéndose, para transiciones muy débiles pero permitidas, solo un orden de magnitud correcto.

## 2.5. ASIGNACION DE ESTADOS ELECTRONICOS

Platt [28] basado en el modelo del electrón libre, desarrolló un método para asignar estados electrónicos de hidrocarburos aromáticos catacondensados. Este modelo supone a los electrones pi de un sistema molecular circunscritos a un círculo en cuya periferia del sistema molecular el potencial es considerado nulo.

El estado electrónico basal de un sistema que se ajuste a las características del modelo poseen, entonces, un momento angular orbital total nulo y se le denomina con la letra A. Los estados electrónicos excitados cuyos momentos angulares totales son del tipo  $2n+1$ , en donde  $n = 0, 1, 2, \dots$ , los que se designan por las letras B, L,  $\dots$ , respectivamente. Por lo tanto, las posibles

transiciones electrónicas involucradas entre los primeros cuatro estados excitados  $\pi \rightarrow \pi^*$ , generalmente son  $B_a$ ,  $B_b$ ,  $L_a$  y  $L_b$ , dependiendo si la función de onda que describe el estado excitado genera los planos nodales a través de los núcleos o de los enlaces respectivamente. Esto nos permite definir en una molécula, un sistema de ejes perpendiculares entre si; uno que corta a los enlaces, denominado eje largo (b) y el otro que pasa a través de los núcleos, denominado eje corto (a).

La posición del sustituyente en el sistema aromático contribuirá mayormente a la polarización de una transición electrónica que a la otra en el mismo plano molecular. Así un sustituyente ubicado sobre o cercano al eje largo (b) genera un aumento de la conjugación del sistema en el sentido de este eje, produciendo una mayor estabilización de la transición electrónica  $A \rightarrow L_b$ . A su vez, la contribución sobre la transición electrónica asignada como  $A \rightarrow L_a$  sería mucho menor, debido a que el sustituyente se encuentra cercano o sobre el plano nodal de la función que describe al estado electrónico  $L_a$ . Por el contrario si el sustituyente se encuentra en una posición del sistema cercano o en el eje largo de la molécula, se producirá una mayor estabilización de la transición  $A \rightarrow L_a$ , respecto de la transición al estado electrónico  $L_b$ .

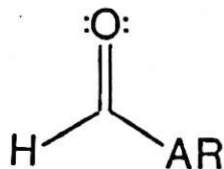
## 2.6. PROPIEDADES DE ESTADOS ELECTRONICOS EXCITADOS DE CARBONILOS AROMATICOS

Aunque en esta sección se describen algunas de las propiedades principales de los estados electrónicos de compuestos carbonilos aromáticos, estas son en general extendibles para compuestos aromáticos que poseen grupos funcionales con electrones del tipo no enlazantes.

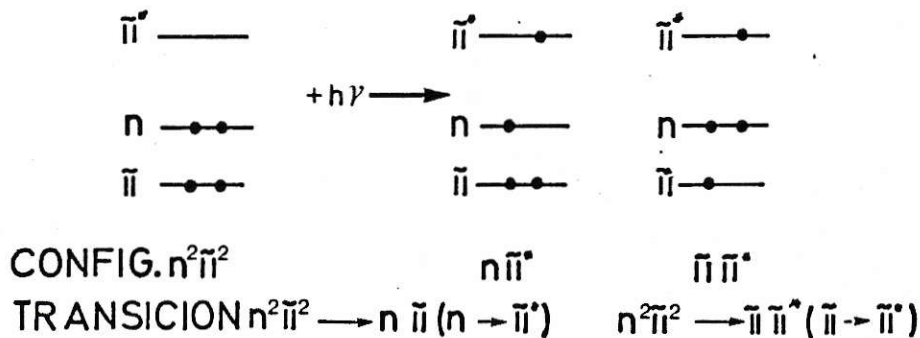
Los compuestos carbonilos aromáticos en su estado electrónico fundamental, presentan en sus últimos orbitales moleculares ocupados electrones de tipo pi, y electrones no enlazantes (electrones n) provenientes del átomo de oxígeno del grupo carbonilo. La Figura 2.1a muestra un diagrama energía típico de estos orbitales moleculares en orden creciente de energía.

Las transiciones electrónicas que se originan desde la configuración de estado basal a las diferentes configuraciones de estados excitados, dan origen a transiciones de tipo  $n \rightarrow \pi^*$  o  $\pi \rightarrow \pi^*$ , según si el electrón involucrado en la transición pertenece a un orbital molecular de tipo n o pi.

En los estados electrónicos excitados, los electrones que se encuentran en orbitales moleculares diferentes, pueden encontrarse con espines apareados o desapareados, originándose estados de multiplicidad singulete o triplete, respectivamente. La Figura



a) DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGIA DE OM



b) DIAGRAMA DE ENERGIA DE ESTADOS ELECTRONICOS

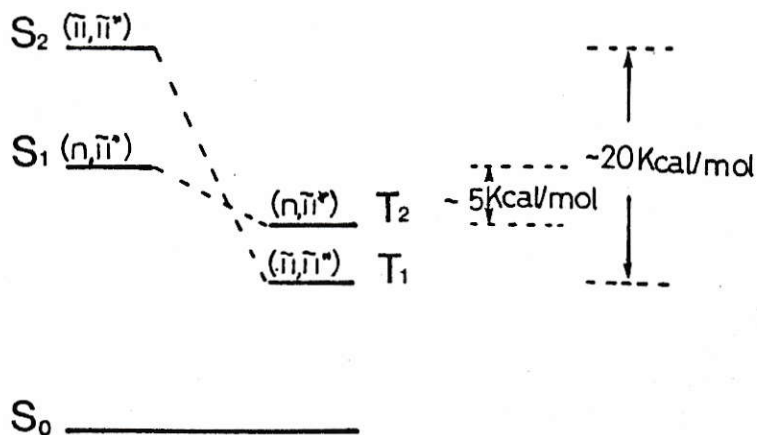


Figura 2.1 Diagrama de energias de orbitales moleculares y estados electrónicos de carbonilos aromáticos.

2.1b se muestra un diagrama típico de niveles de energía para los estados electrónicos de carbonilos aromáticos, en donde las diferencias de energía entre estados singletes y tripletes ( $n, \pi^*$ ) es aproximadamente de 5 a 8 Kcal/mol y la de singlete y triplete ( $\pi, \pi^*$ ) es de 20 a 30 Kcal/mol. Estos valores de diferencia de energía son característicos de estados ( $n, \pi^*$ ) y ( $\pi, \pi^*$ ) [29].

Una vez que se ha producido la transición a un estado electrónico excitado singlete, el sistema molecular degrada el exceso de energía adquirida a través de varios posibles procesos unimoleculares denominados procesos fotofísicos. Estos procesos se muestran en un diagrama de niveles de energía de estados electrónicos, (Figura 2.2). En esta figura a cada uno de estos procesos está caracterizado por su constante de velocidad  $k$ .

El nombre con que se conocen estos procesos fotofísicos, la ecuación que los describe y la constante de velocidad que lo caracteriza se presentan en el cuadro siguiente:

<u>NOMBRE PROCESO</u>	<u>ECUACION</u>	<u>CONSTANTE DE VELOCIDAD</u>	
ABSORCION	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$		/2.30/
CONVERSION INTERNA	$S_1 \rightsquigarrow S_0 + \text{CALOR}$	$k_{IC}$	/2.31/
CRUCE DE INTERSISTEMAS	$S_1 \rightsquigarrow T_1 + \text{CALOR}$	$k_{ST}$	/2.32/
CRUCE DE INTERSISTEMAS	$T_1 \rightsquigarrow S_0 + \text{CALOR}$	$k_{TS}$	/2.33/
FLUORESCENCIA	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$	$k_F^o$	/2.34/
FOSFORESCENCIA	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_P$	$k_P^o$	/2.35/

Para determinar el modo de desactivación energética de un sistema molecular, deben estimarse los valores de las constantes de velocidad para los diferentes procesos involucrados. Estas constantes son fuertemente dependientes tanto de la diferencia en energía entre los estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín, como de la naturaleza de estos estados ((pi, pi\*) o (n, pi\*) ).

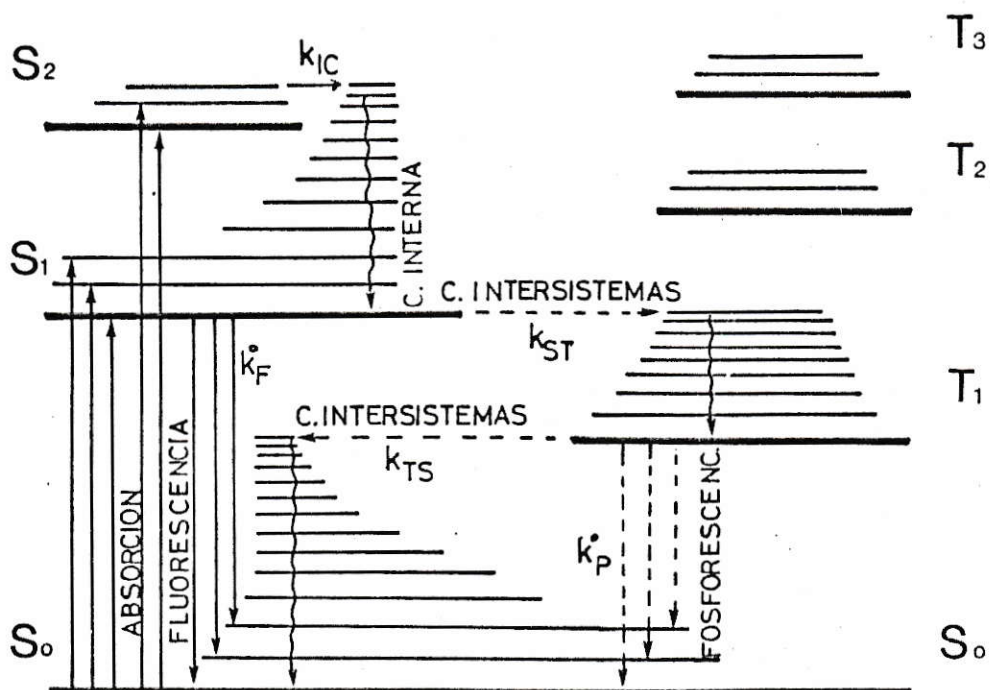


Figura 2.2 Procesos fotofísicos unimoleculares de moléculas orgánicas.



La evaluación de las constantes de velocidad de diferentes procesos fotofísicos, son realizados a partir de determinaciones experimentales de parámetros como la eficiencia de la fluorescencia y fosforescencia y de los tiempos de vida de estas dos emisiones.

La eficiencia de la emisión, definida por el cociente (fotones emitidos/fotones absorbidos), está determinada por el rendimiento cuántico de la emisión ( $\phi_F$  en la fluorescencia y  $\phi_P$  en la fosforescencia) que se obtiene experimentalmente en una forma directa o indirecta. Esta última al comparar la intensidad de la emisión del compuesto desconocido respecto al rendimiento cuántico del compuesto conocido considerado como patrón [35].

Los tiempos de vida de fluorescencia son del orden  $10^{-9}$  -  $10^{-7}$  s, (transiciones permitidas por espín) y los de fosforescencia son del orden de  $10^{-3}$  -  $10^1$  s (transiciones prohibidas por espín).

Los rendimientos cuánticos de los procesos radiativos y no radiativos se describen a continuación en función de sus constantes de velocidad:

$$\phi_F = \frac{k_F^{\circ}}{k_F^{\circ} + k_{ST} + k_{IC}} \quad /2.36/$$

$$\phi_{IC} = \frac{k_{IC}}{k_F^{\circ} + k_{ST} + k_{IC}} \quad /2.37/$$

$$\phi_{ST} = \frac{k_{ST}}{k_F^{\circ} + k_{ST} + k_{IC}} \quad /2.38/$$

$$\phi_P = \phi_{ST} \frac{k_P^{\circ}}{k_P^{\circ} + k_{TS}} \quad /2.39/$$

$$\phi_{TS} = \phi_{ST} \frac{k_{TS}}{k_P^{\circ} + k_{TS}} \quad /2.40/$$

## C A P I T U L O   I I I

### M A T E R I A L E S   Y   M E T O D O S

#### 3.1 METODOS COMPUTACIONALES

##### 3.1.1. Programas CNDO/2 Y CNDO/S

En el estudio realizado se emplearon los programas CNDO/2 y CNDO/S-CI de la QCPE (Quantum Chemistry Programme Exchange) escritos en lenguaje FORTRAN IV los que fueron modificados principalmente en la salida de los resultados respecto de los originales. Los cálculos se efectuaron en un computador IBM 370 en el Centro de Computación SESI de la Universidad de Chile.

El método CNDO/2 utilizado contiene la parametrización original de Pople y col. [30]. Los datos que se deben ingresar al programa son los siguientes:

- a. Opciones para cálculos de solvatación y descomposición de la energía total en sus contribuciones pi, sigma, sigma-pi, impedimento estérico y de cargas netas.

- b. Número de átomos, carga y multiplicidad del estado electrónico basal.
- c. Instrucción que regula la salida de resultados.
- d. La geometría molecular proyectada en un sistema de coordenadas cartesianas.

La salida de este programa proporciona la siguiente información por molécula.

- i. Energía total CNDO/2
- ii. Valores y vectores propios
- iii. Matriz de densidad electrónica por orbital.
- iv. Densidad electrónica y carga neta por centro atómico.
- v. Energía total con sus diferentes contribuciones según la fórmula de Constanciel [31].
- vi. Índices Wiber.
- vii. Vector momento dipolar con sus diferentes contribuciones.

En el método CNDO/S se utilizó la parametrización original de Del Bene y Jaffe [19] y su entrada de datos se detalla a continuación.

- a. Número, de centros atómicos, de electrones de valencia, de orbitales moleculares ocupados y de interacción de configuraciones.
- b. Geometría molecular proyectada en un sistema de coordenadas cartesianas y número atómico por centro.
- c. Tarjeta de simetría.

- d. Opción para calcular solo estados singuletes, solo estados tripletes o ambos.

La salida del programa proporciona la siguiente información por molécula.

- i. Integrales de repulsión electrónica y de resonancia entre los diferentes orbitales atómicos.
- ii. Densidades de carga y electrónica por centro, correspondientes al estado fundamental.
- iii. Valores propios de la energía para cada orbital molecular y los coeficientes de la funciones de onda correspondientes.
- iv. Matriz orden de enlace.
- v. Energía total del estado fundamental en eV.
- vi. Energías de las transiciones electrónicas entre las configuraciones y sus fuerzas de oscilador para singuletes y tripletes.
- vii. Energías, frecuencias y longitudes de onda de las transiciones después de la interacción de configuraciones, en eV,  $\text{cm}^{-1}$  y nm, respectivamente. Fuerza del oscilador y polarización, correspondientes tanto, para estados singuletes y tripletes ordenados en orden creciente de energía.
- viii. Composición CI de los diferentes estados.

### 3.1.2. Programas FOTI y DENCAR

Con el objeto de evaluar las densidades electrónicas y de carga neta por centro en los estados excitados, y los momentos dipolares de los estados electrónicos basal y excitados, se diseñó el programa DENCAR escrito en lenguaje BASIC.

Sin considerar la relajación del sistema molecular, la densidad electrónica por átomo en el estado excitado  $i$ , que involucra una transición electrónica del orbital molecular  $j$  al  $k$  y en ausencia de interacción de configuraciones (CI) está dada por

$$Q_{in} = Q_{on} + (c_{kn}^2 - c_{jn}^2) \quad /3.1/$$

en donde  $Q_{on}$  es la densidad electrónica del estado basal del átomo  $n$ ,  $c_{kn}^2$  y  $c_{jn}^2$  son los coeficientes obtenidos de la suma de los cuadrados de los coeficientes atómicos del átomo  $n$ , en los orbitales moleculares  $k$  y  $j$  respectivamente. La ecuación 3.1 debe ser evaluada para cada configuración que intervienen en la transición.

La densidad de carga neta  $q$  por centro  $n$ , en los estados electrónicos basal y excitados esta dada por

$$q_{in} = Z_n - Q_{in} \quad /3.2/$$

Conocidos las densidades de carga neta por centro, podemos determinar los momentos dipolares en los estados basal y excitados mediante la ecuación [32].

$$\vec{\mu}_i = 4.80325 \left( \sum_n q_{in} x_n \hat{i} + \sum_n q_{in} y_n \hat{j} + \sum_n q_{in} z_n \hat{k} \right) \quad /3.3/$$

En esta ecuación 4.80325 es un factor que expresa el momento dipolar en Debye y  $x_n$ ,  $y_n$ ,  $z_n$  son las coordenadas del átomo n expresadas en Å.

Los datos de entrada que requiere este programa son los siguientes:

- a. Número de átomos.
- b. Número de orbitales moleculares involucrados en la transiciones electrónicas.
- c. Número de transiciones electrónicas.
- d. Configuraciones electrónicas que intervienen en cada transición.
- e. Densidades de carga de estado basal.
- f. Coeficientes LCAO de los orbitales moleculares.
- g. Coordenadas atómicas en Å.

Los resultados de este programa proporciona la siguiente información por molécula.

- i. Densidades electrónicas y de carga neta para los estados electrónicos basal y excitados.

- ii. Diferencia de carga neta entre los estados excitados y basal.
- iii. Vectores momentos dipolares para los estados basal y excitados.

Otro programa escrito en lenguaje BASIC es el programa FOTI, este nos permite evaluar la fuerza de oscilador de una transición electrónica y el tiempo de vida radiativo del primer estado electrónico excitado.

Para el cálculo de la fuerza del oscilador  $F.Os$ , la ecuación /2.27/ es reescrita en términos de la absorbancia y longitud de onda dando la ecuación /3.4/. Esta última permite la evaluación de la fuerza del oscilador directamente a partir del espectro.

$$F. Os = \frac{4.315 \times 10^{-2}}{c l} \int \frac{A(\lambda)}{\lambda^2} d\lambda \quad /3.4/$$

En esta ecuación  $c$  es la concentración en moles/litro,  $l$  es la longitud de paso óptico y  $A(\lambda)$  es la absorbancia a longitud de onda  $\lambda$  en nanómetros.

El tiempo de vida radiativo del primer estado excitado singulete se calcula utilizando la ecuación /2.29/, escrita en términos de la longitud de onda  $\lambda$ . Esta ecuación es.



$$\frac{1}{\zeta_F^0} = \frac{2.88 \times 10^{-12} \text{ n}^2}{c l} \cdot \frac{\int I(\lambda) \lambda^2 d\lambda}{\int I(\lambda) \lambda d\lambda} \cdot \int A(\lambda) \lambda^{-3} d\lambda \quad /3.5/$$

Las integrales de las ecuaciones /3.4/ y /3.5/ son evaluadas en el programa utilizando el método de Simpson, de integración numérica discreta [33].

Los datos de entrada al programa son:

Para cálculo de fuerza del oscilador

- a. Número de datos de absorbancia (n).
- b. Concentración en moles/litro
- c. Longitud de onda inicial y final, en nm, de la banda de absorción
- d. Intervalo  $\Delta\lambda$  en nm en que se introducen los datos de absorción.
- e. Los n datos de absorbancia cada  $\Delta\lambda$ .

Si se desea calcular el tiempo de vida radiativo se debe ingresar además.

- f. Número de datos de fluorescencia (n').
- g. Índice de refracción del solvente.
- h. Longitud de onda inicial y final, en nanómetros, del espectro de fluorescencia.
- i. Intervalo  $\Delta\lambda$  (nm) en que se introducen los datos de fluorescencia.
- j. Los n' datos de intensidad de fluorescencia cada  $\Delta\lambda$ .

Los resultados que nos proporciona este programa son:

Para fuerza del oscilador

- i. Un listado con longitud de onda (nm), número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), absorbancia y coeficiente de absorción molar en  $\text{l/mol cm}$  para cada absorbancia entrada en el punto e.
- ii. La fuerza del oscilador.

Para tiempo de vida

- iii. Un listado con longitud de onda (nm), número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) para cada intensidad entrada en el punto j.
- iv. El tiempo de vida del primer estado excitado singulete en nanosegundos.

Los programas DENCAR y FOTI fueron ejecutados en un minicomputador RADIO SHACK TRS 80 de 48 Kb de capacidad de memoria (RAM).

### 3.2. SOLUTOS Y SOLVENTES

En la tabla I se muestran la procedencia de cada uno de los solutos empleados en el presente estudio y el método de purificación utilizado con las condiciones de presión y temperatura en que se realizaron estas purificaciones.

De los compuestos estudiados, 2,1-HNA, 3,2-MNA, 3,2-MNA, 3,2-HNA y 1,2-HNA, fueron gentilmente donados por el Profesor Armando Alvarado de La Academia Superior de Ciencias Pedagógicas, quien sintetizó estos compuestos [34].

Los solventes utilizados, ciclohexano, metanol, N.N. dimetilformamida (N.N.DMFA), n-pentano, cloroformo y mezclas empleadas en el registro de espectros a baja temperatura, fueron de grado espectroscópico, Merck y Aldrich y se emplearon directamente.

TABLA I

Métodos de purificación empleados en los compuestos naftaldehídicos.

COMPUESTO	PROCEDENCIA	METODO DE PURIFICACION	PRESION mm Hg	TEMP. °C
1-NA	Aldrich	destilación	~ 0.5-1.0	~ 80
4,1-MNA	Aldrich	destilación	~ 0.5-1.0	~120
2,1-MNA	Aldrich	sublimación fraccionada	~ 0.5	~65
2,1-HNA	sint. (a)	sublimación fraccionada	~ 0.5	~70
2-NA	Aldrich	sublimación fraccionada	~ 0.5	~ 50
3,2-MNA	sint. (a)	sublimación dedo frio	~ 1.0	~48
3,2-HNA	sint. (a)	sublimación fraccionada	~ 0.5	~ 80
1,2-HNA	sint. (a)	sublimación fraccionada	~ 0.5	~50

a. Sintetizado por el Prof. A. Alvarado [34].

### 3.3. MEDICIONES ESPECTRALES

#### 3.3.1. Espectros infrarrojos

Se registraron los espectros infrarrojos de los compuestos en estudio a temperatura ambiente en un espectrofotómetro de doble haz Perkin Elmer 621. Espectros de alta resolución ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ) se obtuvieron en las zonas de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  a  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  a  $1350 \text{ cm}^{-1}$  y de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Se prepararon soluciones de concentraciones de  $10^{-2}$  molar, aproximadamente, en ciclohexano y tetracloruro de carbono. Se utilizaron celdas de cloruro de sodio de 0.015 mm de paso óptico y las condiciones instrumentales de registro fueron de 1 cm /seg y de 10 a 20 cm /pulgada en la extensión de papel.

#### 3.3.2. Espectros de absorción ultravioleta.

Los espectros de absorción ultravioleta se registraron en un espectrofotómetro de doble haz CARY-17 en la zona desde los 260 nm hasta 460 nm.

Los registros de los espectros se realizaron a temperatura ambiente, empleándose celdas de cuarzo de 10 mm de paso óptico. Las concentraciones de las soluciones empleadas estuvieron en el rango  $5 \times 10^{-5}$  a  $9 \times 10^{-5}$ .

molar. Las condiciones instrumentales de registro fueron las siguientes: 1.0 nm de ancho de banda espectral como promedio, 0.1 nm/seg de rapidez de barrido y 6 nm/pulgada en la extensión de papel.

### 3.3.3. Espectros de fluorescencia

Los espectros de fluorescencia fueron registrados en un equipo modular compuesto por: una lámpara de Xe de arco compacto de 1000 Watts, un monocromador de excitación Hilger Monospek 1000 de un metro de distancia focal, un monocromador de emisión Perkin-Elmer E-1, un fotomultiplicador EMI 9558 QB, un registrador X-t Heat Schlumberger, y amplificador, fuente de poder para el fotomultiplicador de un espectrofotómetro Perkin-Elmer E-11.

El arreglo óptico de los componentes señalados, se muestran en la Figura 3.1.

Se registraron los espectros de todos los compuestos en soluciones aireadas de ciclohexano, metanol y N,N,- dimetilformamida, a temperatura ambiente, empleándose celdas de cuarzo de 10 mm de paso óptico. Las concentraciones de las muestras fueron tales que su absorbancia a la longitud de onda de excitación (330 nm para todos los solutos) fuera de alrededor de 0.3 unidades de absorbancia, para evitar así el efecto de reabsorción de la

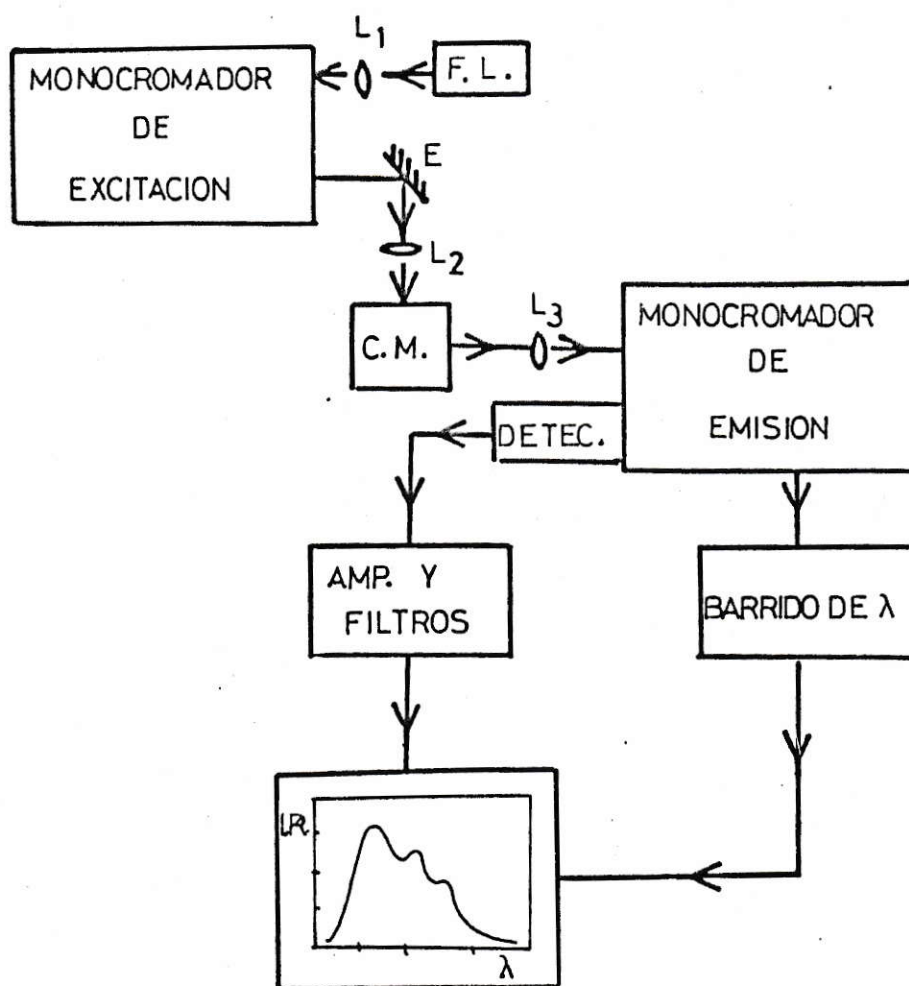


Figura 3.1 Diagrama en bloques de espectrofotómetro de emisión.

fluorescencia por el propio soluto. Para aquellos compuestos que presentan una emisión muy débil, como por ejemplo 2,1-MNA y 2-NA en metanol y 2,1-HNA en ciclohexano, fue necesario emplear concentraciones mayores para que su emisión fuera cuantificable.

Las condiciones instrumentales de registro fueron: 1 a 2 nm de ancho de banda espectral, 0.6 nm/seg de rapidez de barrido y 15 nm/pulgada en la extensión de papel.

#### 3.3.4. Espectros de fosforescencia

Previo al registro de los espectros de fosforescencia es necesario extraer el oxígeno que se encuentra disuelto en las soluciones. Con este objeto se utiliza la línea de vacío que se muestra en la Figura 3.2, de acuerdo al método descrito por Parker [35]. En este sistema la solución puesta en una celda cilíndrica de cuarzo de aproximadamente 1 cm de diámetro, es acoplada al sistema de vacío en el lugar E, procediéndose en un ciclo de enfriamiento de la solución a la temperatura del nitrógeno líquido, evacuación a 10 mm Hg y calentamiento a temperatura ambiente. Este procedimiento es repetido en los lugares M y C que se indican en la figura señalada, hasta que no se produzcan variaciones significativas de presión entre un ciclo y otro.



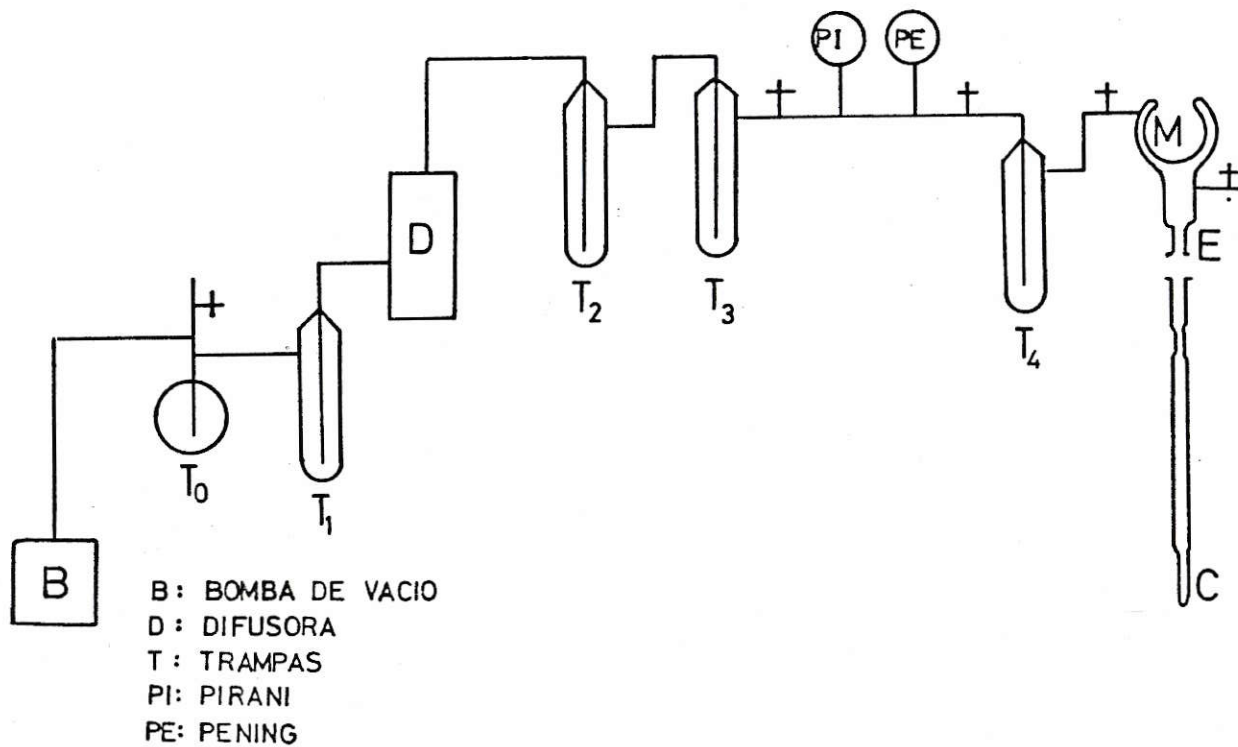


Figura 3.2 Línea de vacío empleada en la degasificación de soluciones.

Se prepararon soluciones de 1-NA y sus derivados en la mezcla de solventes compuesta por 2,2 dimetil butano y n-pentano en proporción de volúmenes de 8:3 y la mezcla compuesta por etanol, isopentano y eter en proporción de 2:2:5. Estas soluciones fueron desgasificadas por el procedimiento descrito anteriormente.

Los espectros de emisión total y de fosforescencia se registraron a una longitud de onda de excitación de 330 nm, a la temperatura de 77 K. A fin de conseguir esta temperatura la celda con la solución es introducida en un termo óptico de cuarzo que contiene nitrógeno líquido.

Se emplea el mismo equipo modular descrito para la fluorescencia, en donde se le ha adicionado un fosforoscopio que permite separar la emisión lenta de la rápida.

Las condiciones instrumentales de registro de los espectros fueron las mismas que para la fluorescencia.

### 3.4. DETERMINACION DE LA FUERZA DEL OSCILADOR

Para determinar la fuerza del oscilador utilizamos el programa FOTI descrito anteriormente. Los datos deben ser ingresados para cada banda de absorción, para lo cual, debe realizarse una extrapolación a

absorbancia cero de las bandas que se recubren. Los datos de absorbancias son dados en intervalos de 3 nanómetros. En aquellos casos en el recubrimiento de las bandas de absorción es muy grande, como es el caso de los espectros de 1-NA y 4,1-MNA no se realiza esta descomposición de bandas, determinándose una fuerza de oscilador total.

### 3.5. DETERMINACION DE RENDIMIENTOS CUANTICOS

#### 3.5.1 Fluorescencia

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia fueron determinados respecto de la intensidad de fluorescencia de 9,10 - dicloroantraceno (9,10-DCA) considerado como patrón, utilizando la ecuación 3.6 [36].

$$\phi_x = \phi_p \frac{I_x A_p n_x^2}{I_p A_x n_p^2} \quad /3.6/$$

donde  $\phi_p = 0.55$  es el rendimiento cuántico del 9,10-DCA en ciclohexano [37].  $I$ , es la intensidad total del espectro de fluorescencia,  $A$ , es la absorción a la longitud de onda de excitación y  $n$  es el índice de refracción del solvente;

los subíndices  $x$  y  $p$  corresponden a los compuestos a medir y patrón, respectivamente.

Es necesario introducir dos correcciones en la determinación de los rendimientos cuánticos de fluorescencia.

a) En aquellos compuestos cuyo espectro se encuentra en un rango de longitud de onda muy alejado en que aparece el espectro del compuesto patrón, es necesario realizar la corrección por la curva de eficiencia del fotomultiplicador [38]. Figura 3.3.

b) Para los solutos que presentan una débil emisión fluorescente, se emplearon soluciones cuya absorbancia, a la longitud de onda de excitación, eran mayores que 0.3. A estos valores de absorbancias, la emisión no aumenta linealmente con el aumento de la concentración, tal como se muestra en la Figura 3.4, debido al efecto de filtro que ejerce el propio soluto, por lo tanto las intensidades fueron corregidas por un factor que las lleva a la linealidad.

### 3.5.2. Emisión total

La determinación de los rendimientos cuánticos de emisión total se determinaron respecto al rendimiento cuántico de la fosforescencia de 1-NA en etanol, utilizando la ecuación /3.6/.

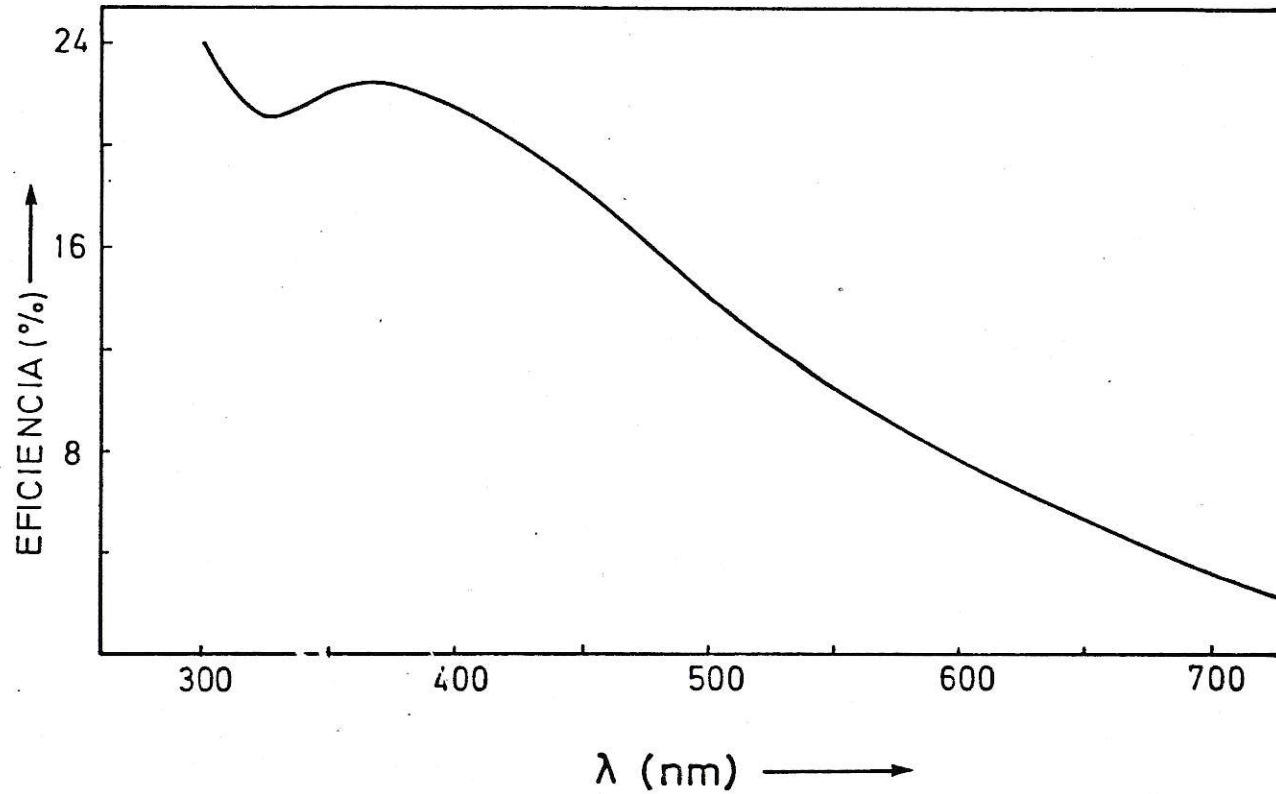


Figura 3.3 Porcentaje de eficiencia del tubo fotomultiplicador 9558QB, en función de la longitud de onda.

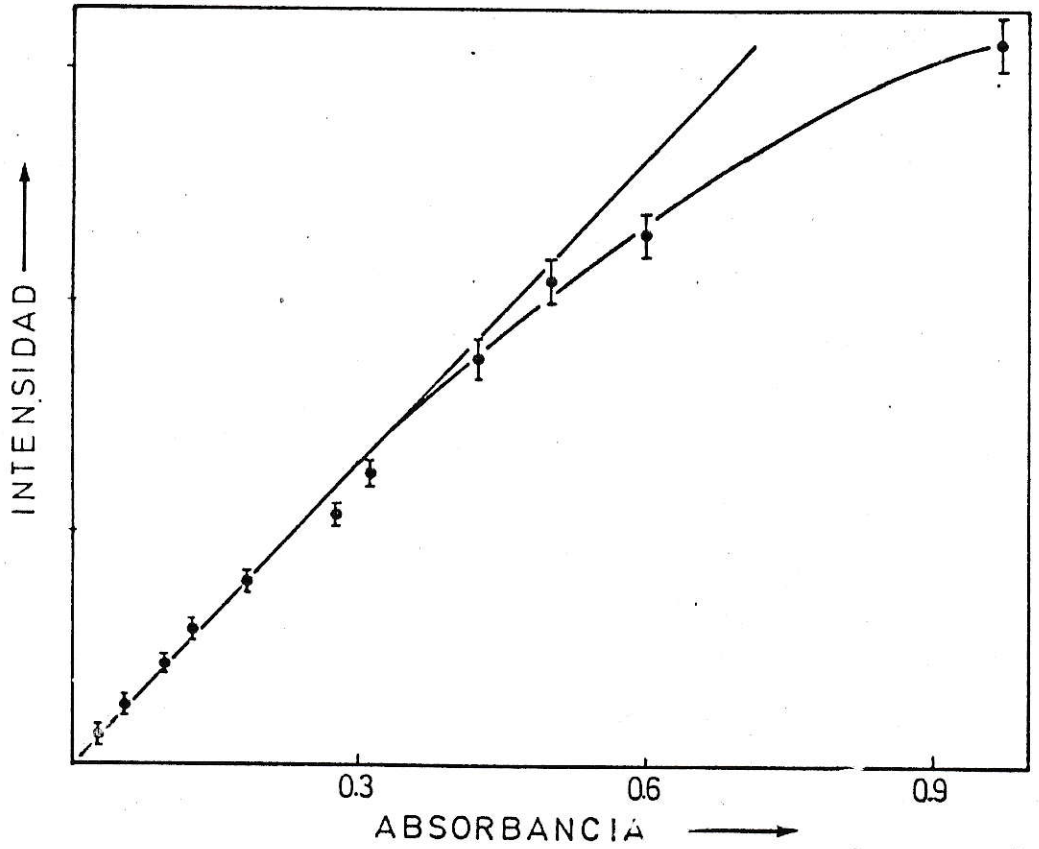


Figura 3.4 Intensidad de fluorescencia en función de la absorbancia de 1,2-HNA en ciclohexano.  $\lambda_{exc} = 330\text{nm}$ ,  $\lambda_{em} = 480\text{nm}$ .

En este tipo de determinaciones, se obtiene una mayor incerteza en la medición (aproximadamente 20% a 30%), debido a que las condiciones experimentales están sujetas a mayores variaciones. Por ejemplo: la utilización de distintas celdas para la distintas soluciones, burbujeo del nitrógeno líquido que congela la solución en el interior del termo óptico, condensación de agua en las paredes del termo, etc.

### 3.6. DETERMINACION DE TIEMPOS DE VIDA

#### 3.6.1. Fluorescencia

La determinación del tiempo de vida radiativo del primer estado excitado singulete se determinó indirectamente a partir de la ecuación de Strickler y Berg. Para esto se utilizó el programa FOTI, en donde además de los datos de intensidades de fluorescencia deben ingresarse los datos de absorbancia de la banda de menor energía del correspondiente espectro de absorción ultravioleta.

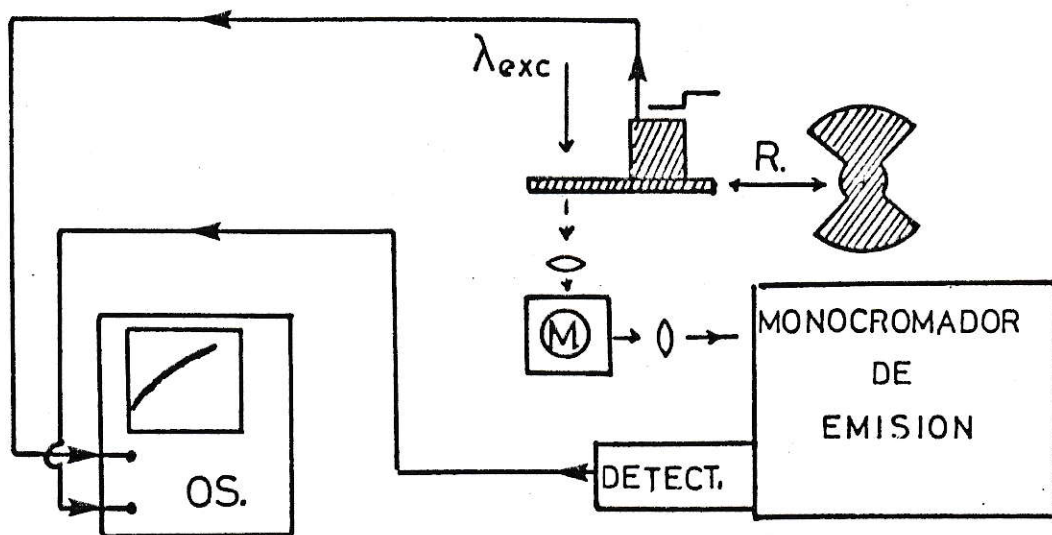
### 3.6.2. Fosforescencia

Los tiempo de vida de fosforescencia fueron determinados directamente, excitando todas las muestras a 330 nm, y determinando el decaimiento de la intensidad luminosa a la longitud de onda correspondiente del máximo de intensidad de la fosforescencia (500 a 525 nm). El registro se realiza a partir de la señal eléctrica que sale del fotomultiplicador, la cual es conducida a un osciloscopio con pantalla de retención. Un esquema del montaje experimental empleado se muestra en la Figura 3.5.

El sistema diseñado nos permite medir con precisión tiempos de vida mayores que 5 mseg; para tiempos menores no es posible realizar esta medida debido a que el tiempo de corte de la radiación de excitación producido por el disco ranurado (R en la Figura 3.5) es del orden del milisegundos, dependiendo de la frecuencia de rotación del disco.

Los tiempos de vida menores que 5 ms, fueron estimados de la razón de intensidades del fosforoscopio que está relacionado con el tiempo de vida de la emisión de la muestra [39].





OS: OSCILOSCOPIO  
 R: DISCO GIRATORIO  
 M: MUESTRA

Figura 3.5 Diagrama en bloque del sistema empleado en la medición de tiempo de vida de la fosforescencia.

## CAPITULO IV

## RESULTADOS

## 4.1. CALCULOS CNDO/2

## 4.1.1. Optimización de geometrías

De los cálculos de energía total, al variar una coordenada atómica en un sistema molecular se obtiene una curva de energía potencial dependiente de la naturaleza de la unión entre los átomos involucrados. Las longitudes de enlace correspondientes a los mínimos de energía de estas curvas de potencial para todas las uniones interatómicas que componen el sistema molecular determinan la geometría molecular de equilibrio, o también denominada geometría del mínimo de energía total del sistema.

Sin embargo la determinación del mínimo de energía total, para los sistemas en estudio, es una tarea extremadamente larga y de alto costo computacional, debido al elevado número de centros atómicos involucrados en el cálculo. Por este motivo, hemos considerado al naftaleno como esqueleto molecular común a todos nuestros sistemas en estudio. Las longitudes de enlaces utilizadas en naftaleno son  $1.390 \text{ \AA}$  (C-C) y  $1.080 \text{ \AA}$  (C-H) y todos los

ángulos iguales a  $120^\circ$ . Los ángulos de enlace que constituyen los grupos funcionales,  $C_{ar}-C=O$ ,  $C_{ar}-O-Me$  y  $C_{ar}-O-H$ , se consideraron iguales a  $120^\circ$  para los dos primeros y  $111$  para el último.

Se construyeron curvas de energía potencial para los enlaces  $C=O$ ,  $C_{ar}-OX$  ( $X = H, Me$ ),  $C_{ar}-CHO$  y  $O-H$ , calculando las energías totales, mediante el método computacional CNDO/2, variando las longitudes de los enlaces antes mencionados. Además se realizaron cálculos de energías totales para rotaciones en torno a los enlaces  $C_{ar}-CHO$  y  $C_{ar}-OH$ . Las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 presentan las energías totales para la variación de la longitud del enlace  $C=O$ . En la primera figura se encuentra 1-NA y sus metoxi e hidroxilados, en la segunda se encuentran sólo los derivados hidroxilados y en la tercera 2,1-HNA. Esta última figura presenta las especies con y sin enlace de hidrógeno intramolecular.

Las Figuras 4.4 y 4.5 presentan las curvas de energía potencial para la variación de la longitud del enlace  $O-H$  en los derivados hidroxilados y para 2,1-HNA tanto en sus conformaciones con y sin enlace de hidrógeno intramolecular, respectivamente.

Las energías potenciales para el enlace  $C_{ar}-CHO$  de 1-NA, 2-NA y sus derivados se muestran en la Figura 4.6.

La Tabla II resume los valores de las distancias de equilibrio en Å de los enlaces C=O, C<sub>ar</sub>-CHO, C<sub>ar</sub>-OX y O-H para los compuestos en estudio.

TABLA II

Longitudes de enlace optimizadas por el método CNDO/2 en Å

COMPUESTOS	r(C=O)	r(C <sub>ar</sub> -CHO)	r(C <sub>ar</sub> -OX)	r(O-H)
1-NA	1.265	1.450		
4, 1-MNA	1.265	1.448	1.368	
2, 1-MNA	1.265	1.445	1.368	
2, 1-HNA	1.275	1.438	1.357	1.055
2-NA	1.265	1.448		
3, 2-MNA	1.265	1.448	1.368	
3, 2-HNA	1.270	1.443	1.361	1.050
1, 2-HNA	1.270	1.438	1.268	1.050

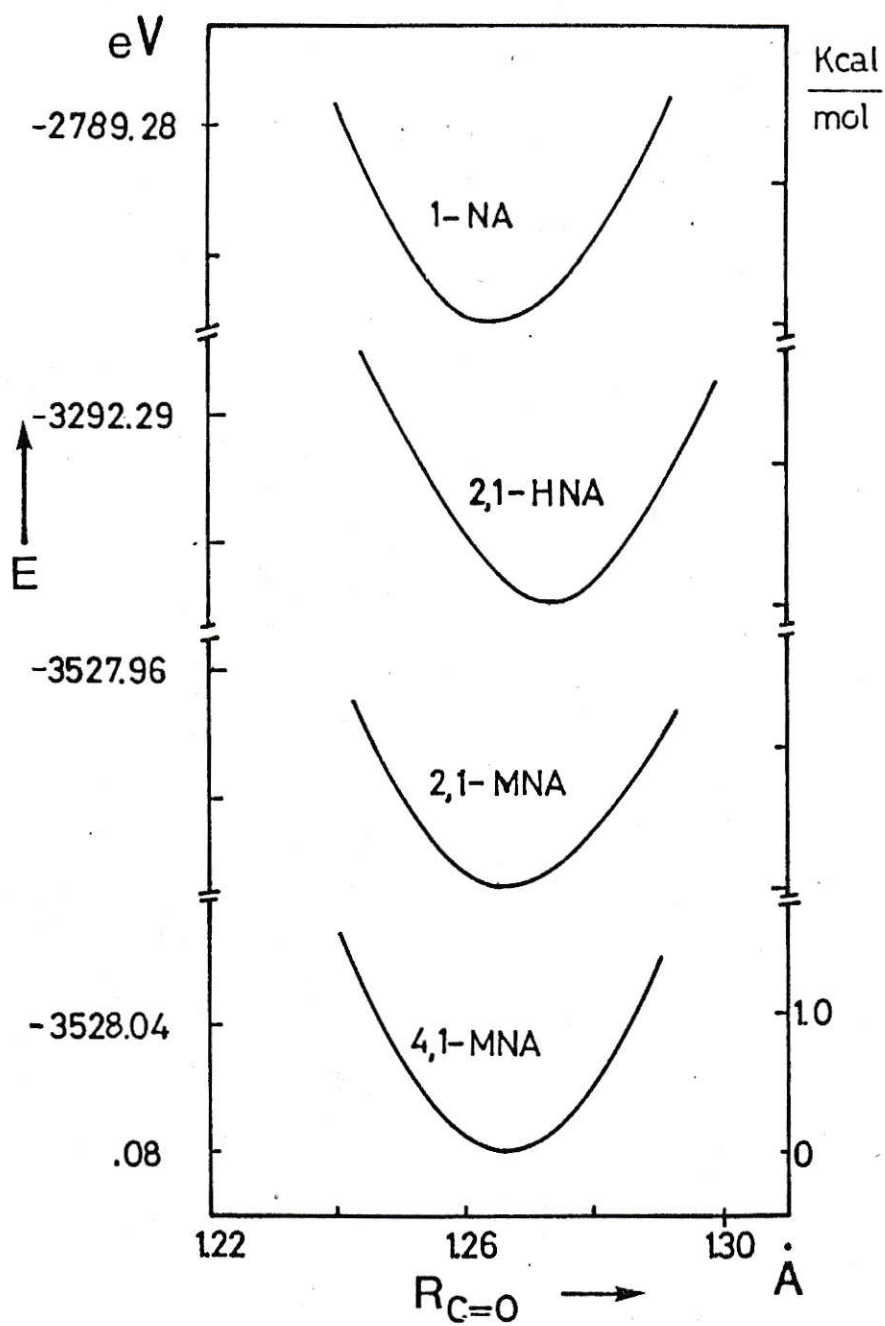


Figura 4.1 Energía total CNDO/2, en función de la longitud de enlace C=O, de 1-naftaldehído y derivados.

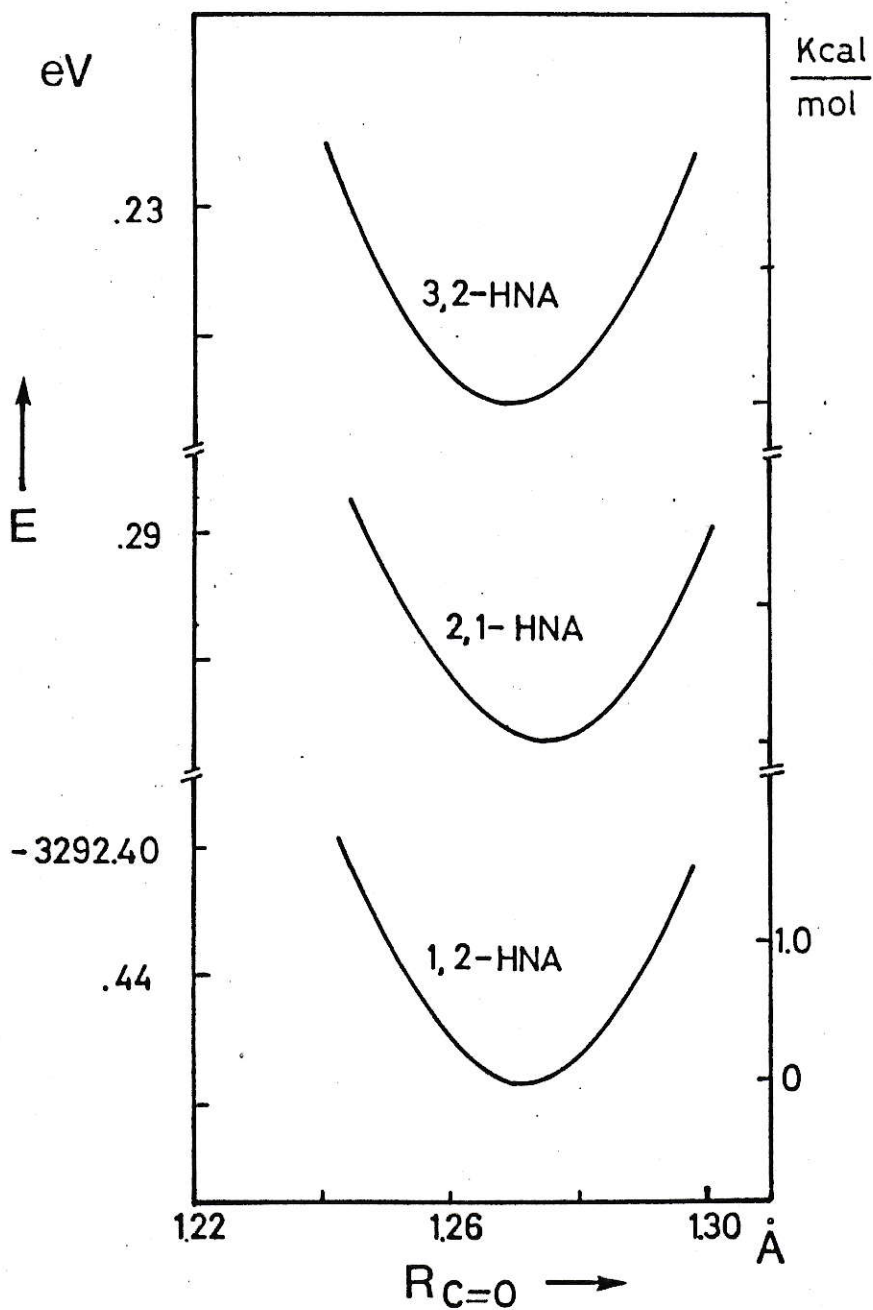


Figura 4.2 Energía total CNDO/2, en función de la longitud de enlace C=O, de hidroxi-naldehydos.

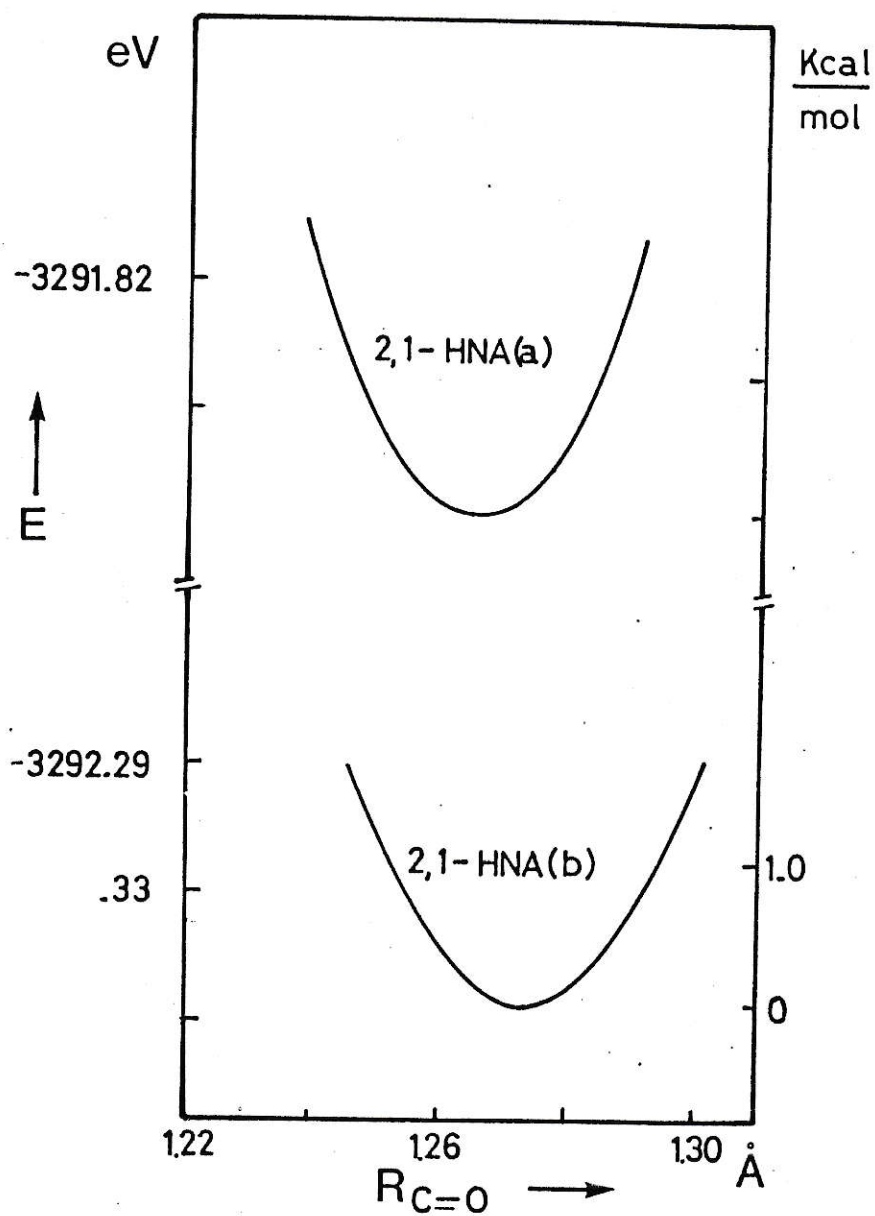


Figura 4.3 Energía total CNDO/2 en función de la longitud del enlace C=O de 2,1-HNA, (a) sin formación de enlace de hidrógeno intramolecular y (b) con formación de enlace de hidrógeno intramolecular

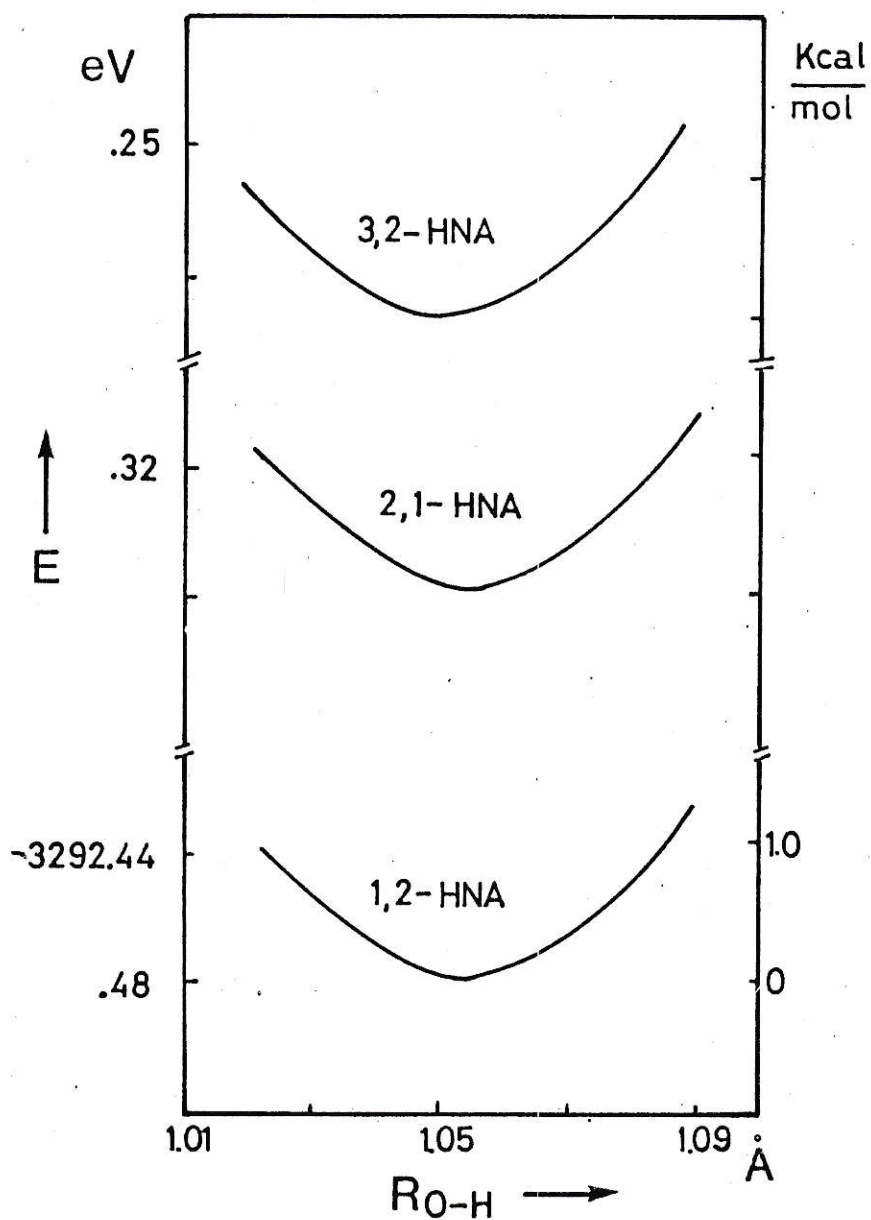


Figura 4.4 Energía total CNDO/2 en función de la longitud del enlace O-H, de hidroxinaftaldehído.



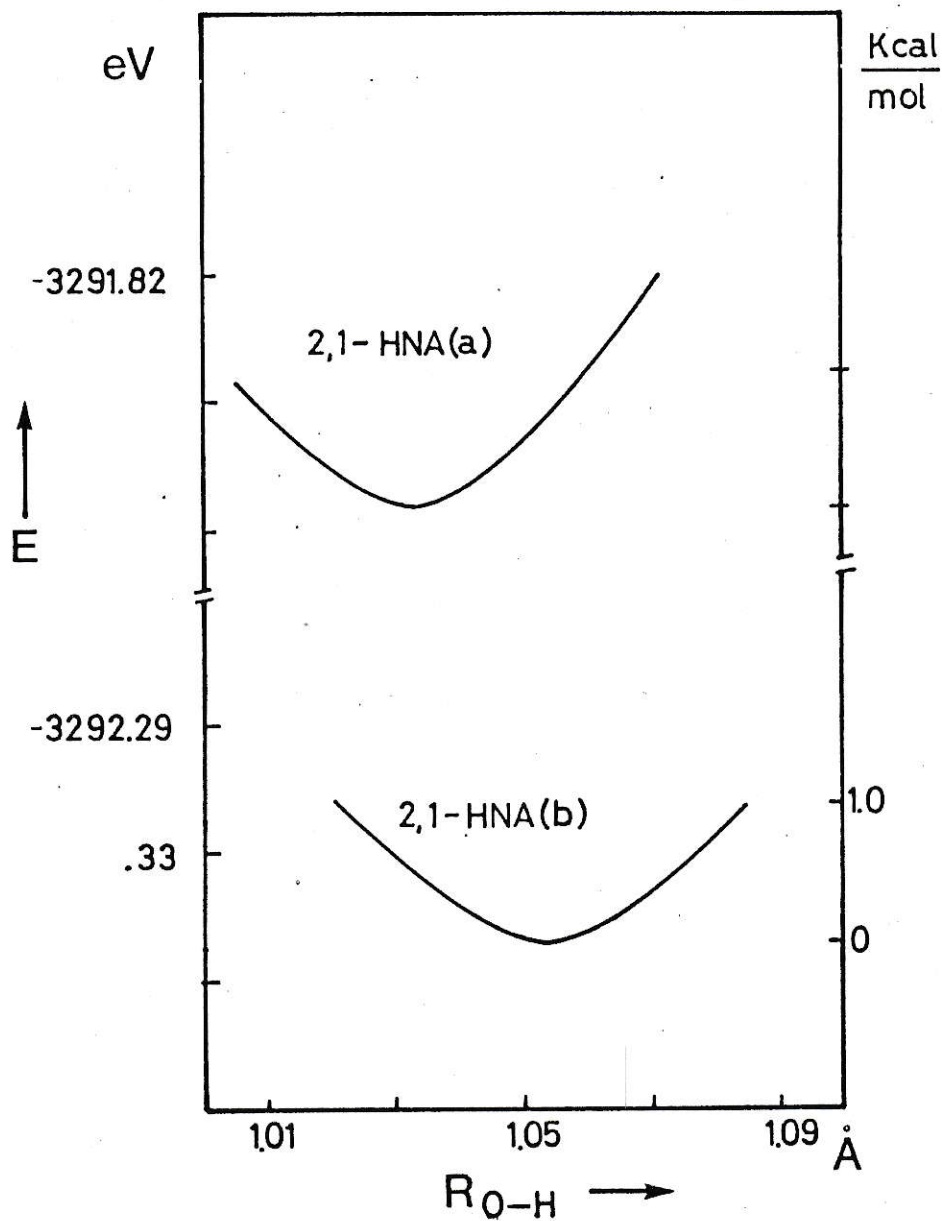


Figura 4.5 Energía total CNDO/2 en función de la longitud del enlace O-H, en 2,1-HNA, (a) sin enlace de hidrógeno intramolecular y (b) con enlace de hidrógeno intramolecular.

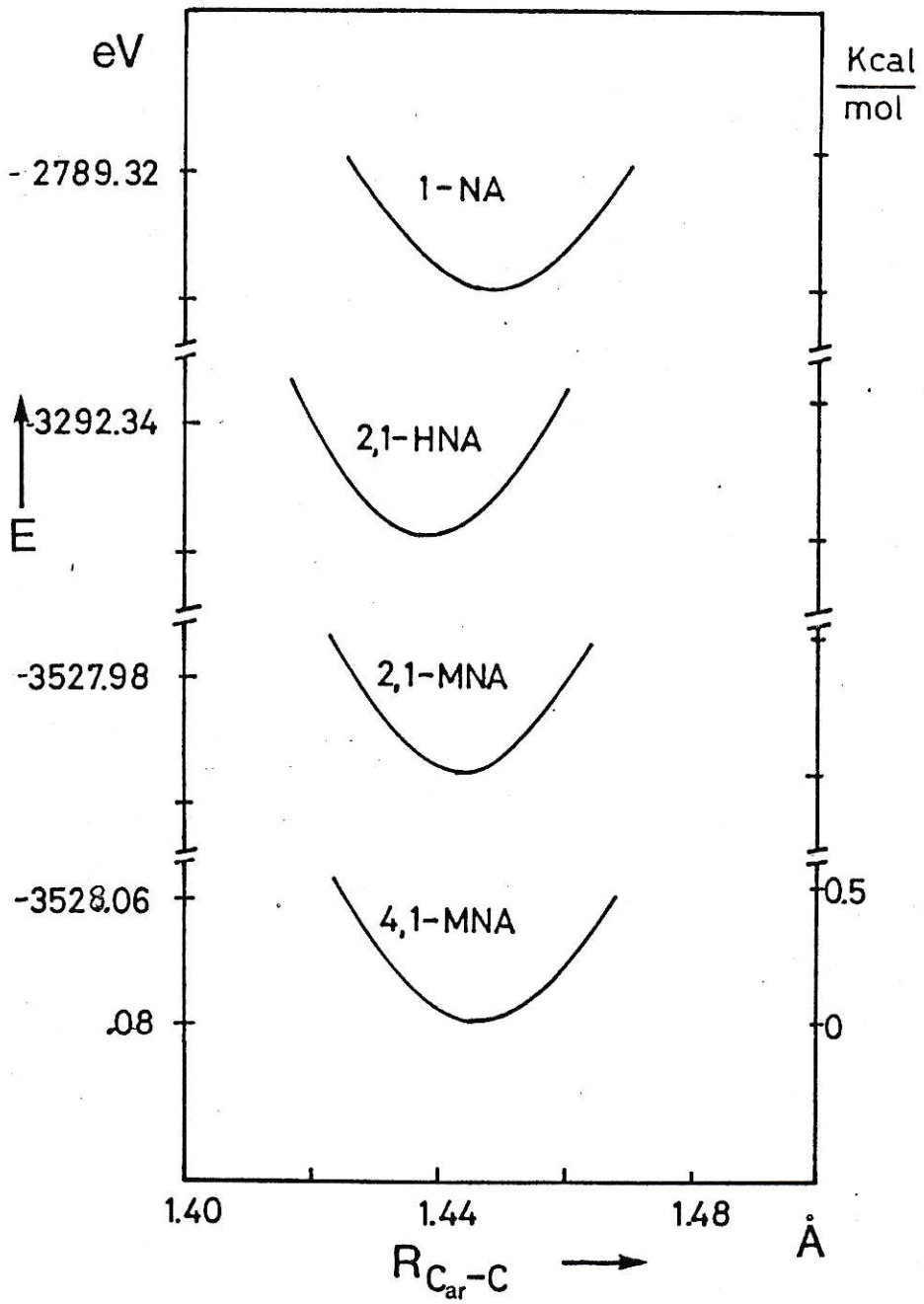


Figura 4.6a Energía total CNDO/2 en función de la longitud del enlace  $C_{ar}-CHO$ , de 1-naftaldehído y derivados.

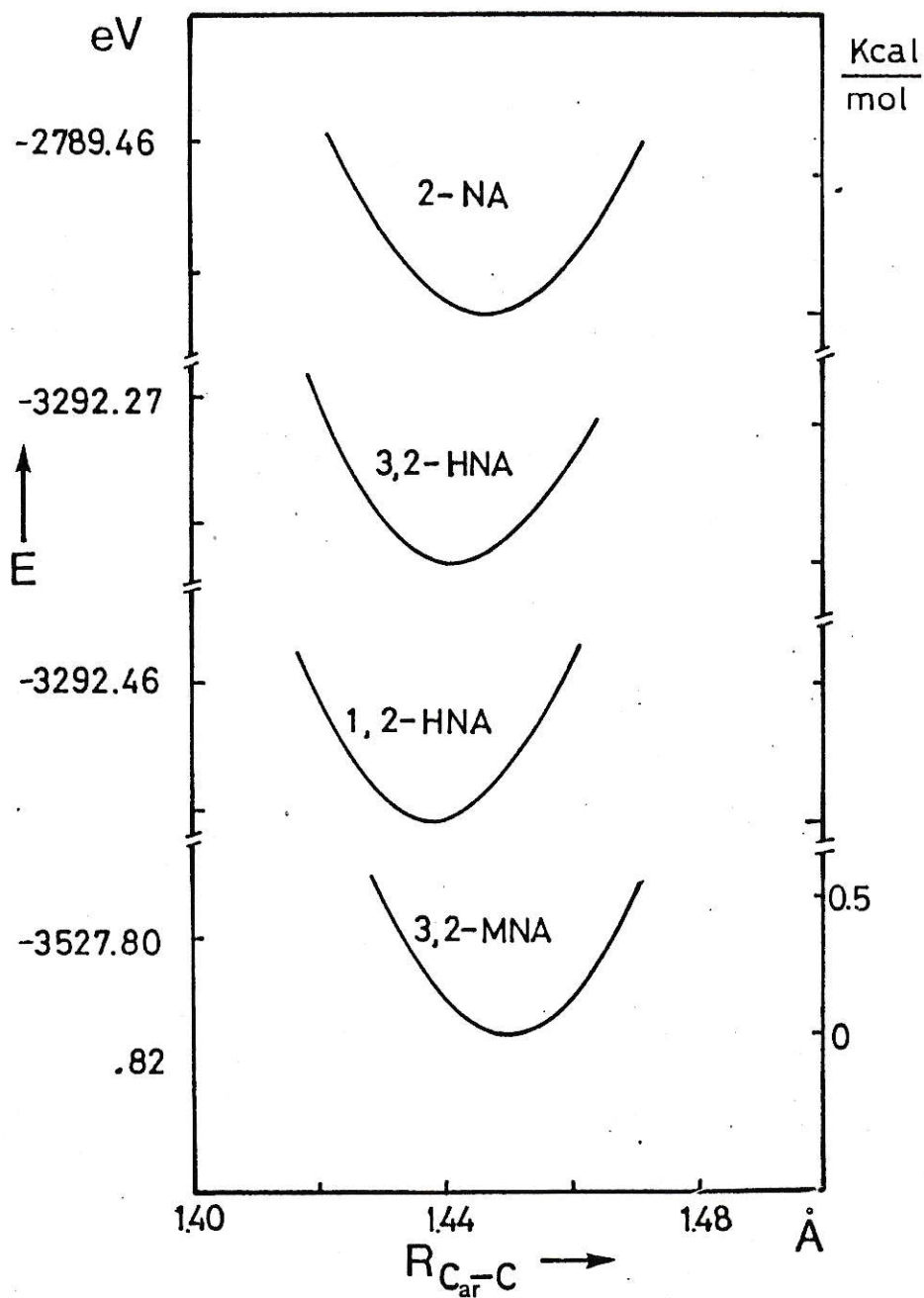


Figura 4.6b Energía total CNDO/2 en función de la longitud del enlace C<sub>ar</sub>-CHO, de 2-naftaldehído y derivados.

En el cálculo de energía total para los conformeros al rotar en torno al enlace  $C_{ar}-CHO$ , se consideró la pérdida de recubrimiento entre los orbitales pi de los átomos de carbono involucrados, mediante la relación desarrollada por Suzuki [40]:

$$R(\theta) = R(90^\circ) - (R(90^\circ) - R(0^\circ)) \cos\theta, \quad \theta > \frac{\pi}{2} \quad /4.1/$$

De esta forma, la pérdida del recubrimiento orbital pi conlleva un aumento en la distancia de enlace que varía entre 1.45 Å (enlace doble) y 1.54 Å (enlace simple).

La Figura 4.7 muestra las curvas de energía potencial para la torsión del enlace  $C_{ar}-CHO$  en 1-NA y en sus derivados metoxilados. En esta figura, la ordenada corresponde a la diferencia  $E(0) - E(\theta)$ , en donde  $E(0)$  es la energía total del conformero planar y  $E(\theta)$  es la energía total del conformero rotado en un ángulo  $\theta$ .

Los ángulos en los cuales se sitúan los mínimos de energía total, la energía de estabilización respecto de su forma planar y la barrera energética rotacional en Kcal/mol, se indican en la Tabla III.

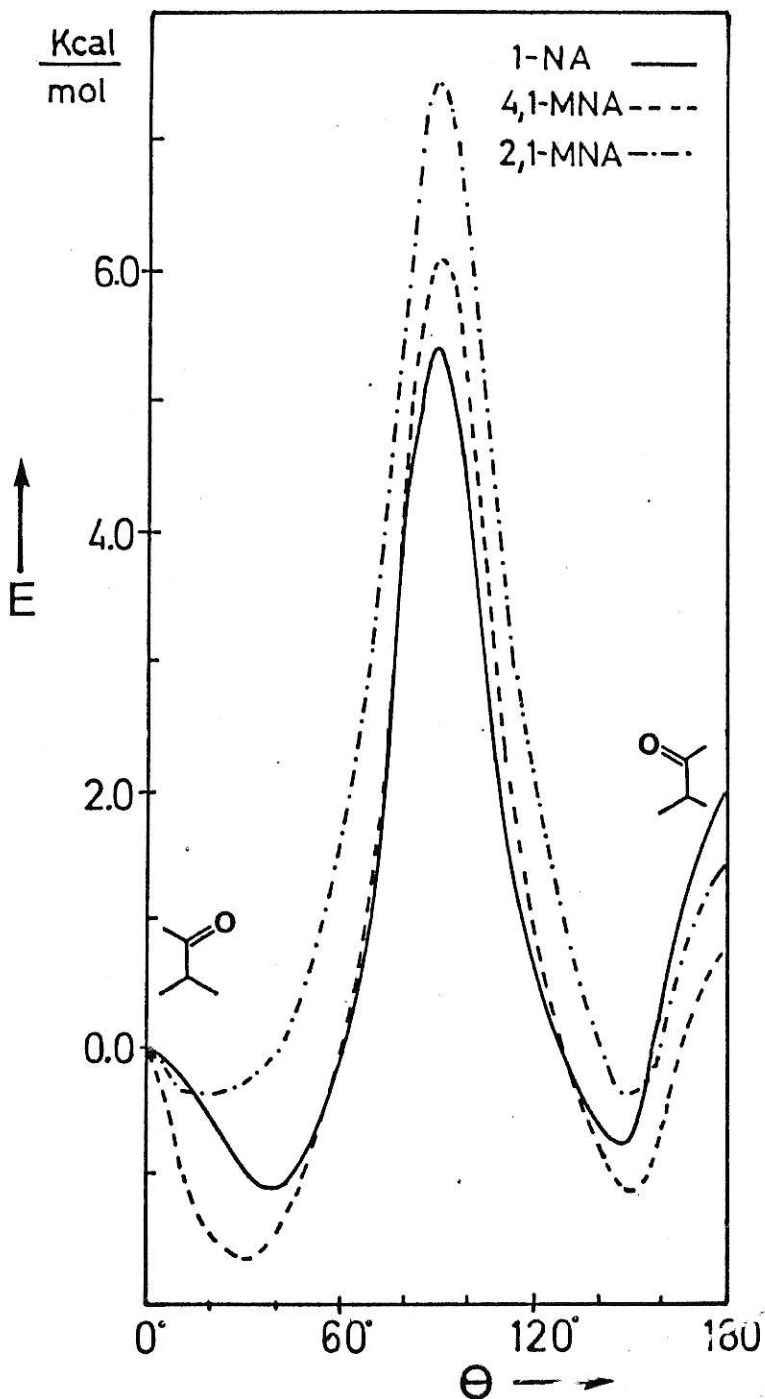


Figura 4.7 Energía potencial CNDO/2 en función del ángulo de torsión del enlace  $C_{ar}-CHO$  en 1-naftaldehído y metoxi-derivados.

TABLA III

Angulos para la (energía mínima), energías de estabilización ( $E_i$ ) y de barreras rotacionales ( $E^{\ddagger}$ ) del enlace  $C_{ar}-CHO$  en 1-NA y en derivados.

COMPUESTOS	$\theta_1$	$E_i \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$	$\theta_2$	$E_2 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$	$E^{\ddagger} \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$
1-NA	$40^\circ$	-1.15	$150^\circ$	-0.75	6.55
2,1-MNA	$30^\circ$	-1.70	$150^\circ$	-1.12	9.10
2,1-HNA	$20^\circ$	-0.40	$150^\circ$	-0.40	6.40

Para el caso de 2-NA y 3,2-MNA sus barreras energéticas son mayores que 12 kcal/mol, y estas no fueron determinadas.

En la Figura 4.8 se presenta las energías potenciales para la rotación del enlace  $C_{ar}-OH$  de los derivados hidroxilados. En este caso se ha considerado como valor de referencia la energía total de los conformeros que presentan formación de enlace de hidrógeno. En estos cálculos se consideró la longitud de dicho enlace

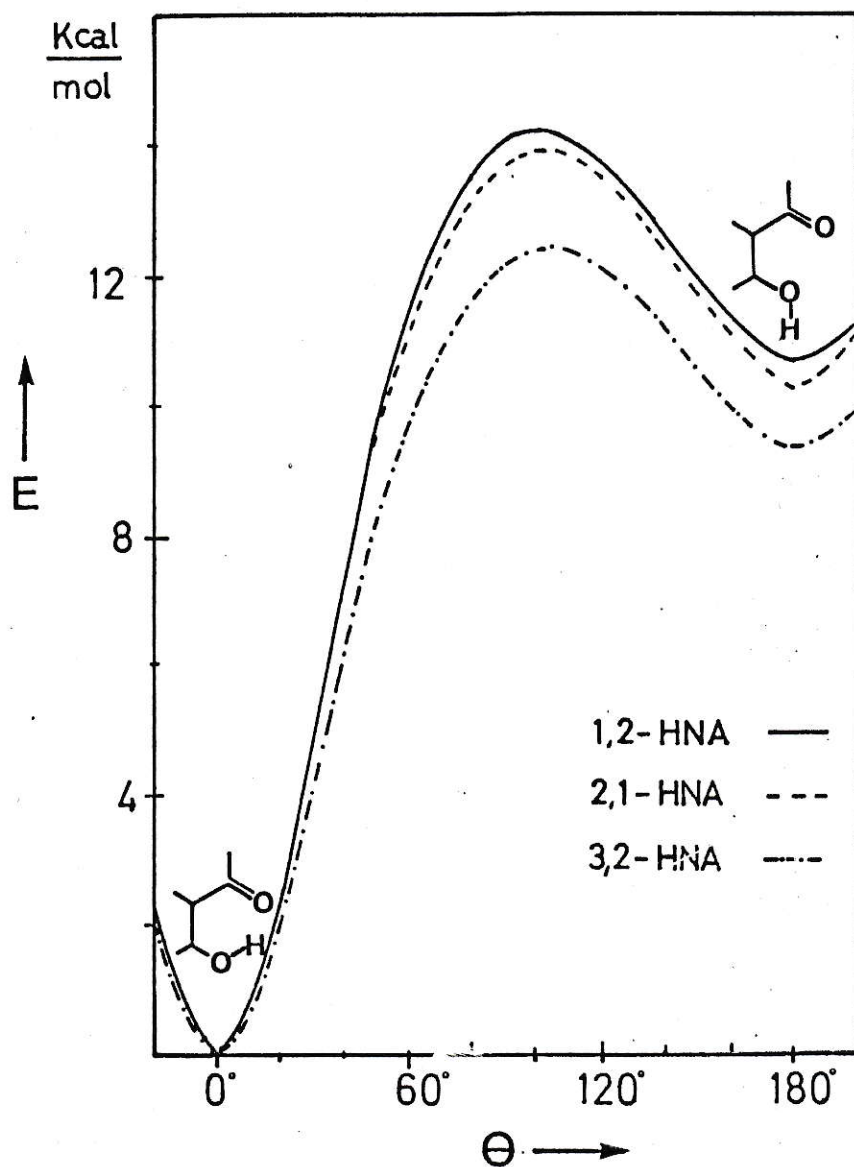


Figura 4.8 Energía potencial CNDO/2 en función del ángulo de torsión del enlace  $C_{ar}-OH$  en hidroxi-naftaldehído.

constante durante la rotación debido a su naturaleza de simple enlace. En la Tabla IV se encuentran los valores de energías relativas y energías de las barreras de rotación.

TABLA IV

Energías de barreras rotacionales ( $E^\ddagger$ ) y de energías relativas ( $\Delta E$ ) entre los conformeros con y sin formación de enlace de hidrógeno, en la rotación entorno al enlace  $C_{ar}-OH$  en los derivados hidroxilados.

COMPUESTOS	$E^\ddagger$ (Kcal/mol)	$\Delta E$ (Kcal/mol)
2,1-HNA	14.0	10.3
3,2-HNA	12.5	9.4
1,2-HNA	14.2	10.7

#### 4.1.2. Enlace de hidrógeno intermolecular

Cálculos CNDO/2 de energía total se realizaron para los complejos 2-NA...agua y 2-NA...metanol, que se originan por la formación de un enlace de



hidrógeno en el oxígeno del carbonilo en la molécula de soluto y el solvente [41]. La Figura 4.9 nos muestra la energía de formación del complejo,  $E(r)$ , como un parámetro dependiente de la distancia O...H, en donde los "complejos" 2-NA...agua y 2-NA...metanol se presentan descrita por línea continua y por línea segmentada, respectivamente.

La energía de formación del "complejo"  $E(r)$ , se calculó mediante la ecuación:

$$E(r) = E_T(2\text{-NA}) + E_T(\text{solv}) - E_T(2\text{-NA}\dots\text{solv}) \quad /4.2/$$

en donde  $E(2\text{-NA})$  es la energía total del soluto,  $E(\text{solv})$  es la energía total del agua o metanol y  $E(2\text{-NA}\dots\text{solv})$  la energía total del "complejo" soluto...solvente, separados por una distancia interatómica  $r(\text{CO}\dots\text{HO})$ .

La geometría empleada en el cálculo CNDO/2, es de  $1.03 \text{ \AA}$  para el enlace O-H y un ángulo H-O-H igual a  $105^\circ$ , en la molécula de agua. En metanol se consideró el ángulo C-O-H de  $120^\circ$  y  $1.43 \text{ \AA}$  la distancia C-O.

En la Tabla V se encuentran los valores de distancias de equilibrio para los sistemas complejos 2-NA con agua y con metanol, y sus correspondientes energías de formación que se desprenden del cálculo CNDO/2 realizado.

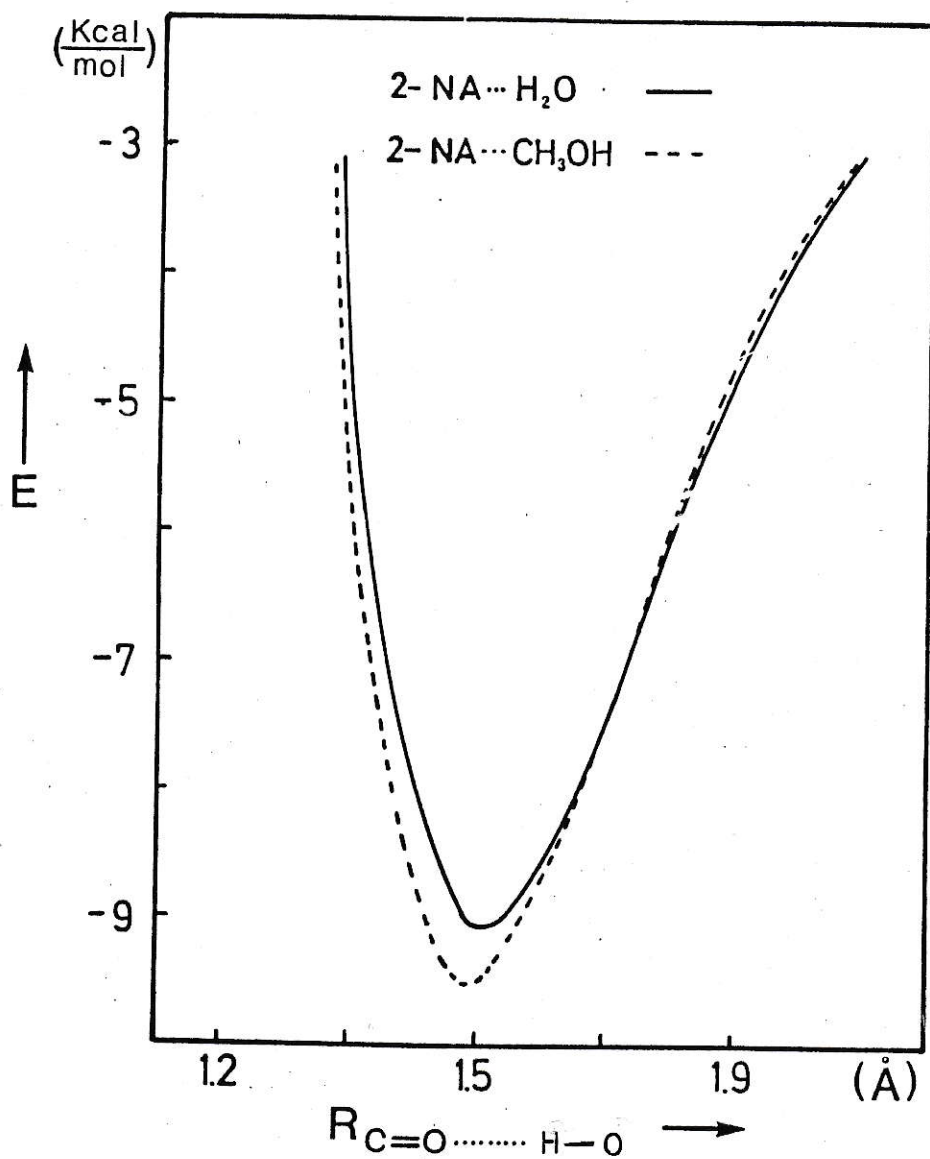


Figura 4.9 Energía de formación de los "complejos"  $2\text{-NA}\cdots\text{H}_2\text{O}$  (—) y  $2\text{-NA}\cdots\text{HOCH}_3$  (---), en función de la distancia  $\text{O}\cdots\text{H}$ .

TABLA V

Distancias de equilibrio y energías de formación del enlace C=O...HO.

COMPUESTO	r(CO...HO) (Å)	E (Kcal/mol)
2-NA...H <sub>2</sub> O	1.50	9.5
2-NA...HOMe	1.48	9.1

#### 4.1.3 Índices de Wiberg

En la Tabla VI se muestran los índices de Wiberg CNDO/2 para los enlaces C3-C4, C4-C5 y C5-C6 del anillo bencénico, sobre cuyos centros se ubican los grupos sustituyentes, y los enlaces C=O, C-CHO, C-OX y O...H. Para los sistemas 1-NA, 4,1-MNA y 2,1-MNA se consideraron las conformaciones planares de acuerdo a las evidencias experimentales [10].

#### 4.1.4. Constantes de fuerza de valencia

Las constantes de fuerza de valencia fueron determinadas a partir de la formulación de Kosmus, sobre la base de resultados CNDO/2 de acuerdo a la ecuación /2.23/.

En las Tablas VII y VIII se encuentran los valores de las constantes de fuerza de valencia de los enlaces C=O (  $f(OC)$  ) y C<sub>ar</sub>-OX (  $f(OCar)$  ), respectivamente y los parámetros CNDO/2 empleados en su determinación.

TABLA VI

Indices de Wiberg CNDO/2 para los enlaces C3-C4, C4-C5 y C5-C6 del anillo y enlaces C=O, C<sub>ar</sub>-CHO, C<sub>ar</sub>-OX y O...H.

COMP.	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C=O	C <sub>ar</sub> -CHO	C <sub>ar</sub> -OX	O...H
1-NA	1.545	1.359	1.476	1.870	-	-	-
2,1-MNA	1.485	1.373	1.464	1.857	1.100	1.008	-
4,1-MNA	1.558	1.318	1.427	1.854	1.102	1.004	-
2,1-HNA	1.570	1.301	1.400	1.802	1.128	1.073	0.065
2-NA	1.578	1.280	1.484	1.885	1.081	-	-
3,2-MNA	1.525	1.253	1.481	1.885	1.084	0.999	-
3,2-HNA	1.508	1.242	1.474	1.838	1.101	1.055	0.057
1,2-HNA	1.591	1.271	1.402	1.809	1.119	1.080	0.064

TABLA VII

Distancias, carga e índices de Wiberg y constantes de fuerza de valencia de enlaces carbonilos en compuestos naftaldehídicos.

COMP.	R(A)	QO	qC	W (OC) sigma	W (OC) pi	f(CO) mdinas/Å
1-NA	1.265	6.254	0.220	1.030	0.840	10.48
4,1-MNA	1.265	6.268	0.226	1.031	0.826	10.39
2,1-MNA	1.265	6.270	0.233	1.031	0.823	10.37
2,1-HNA	1.275	6.299	0.253	1.026	0.775	9.808
2-NA	1.265	6.246	0.216	1.030	0.855	10.57
3,2-MNA	1.265	6.255	0.232	1.039	0.846	10.55
3,2-HNA	1.270	6.272	0.248	1.027	0.811	10.15
1,2-HNA	1.270	6.297	0.258	1.028	0.782	9.966

TABLA VIII

Distancias, carga, Indices de Wiberg y constantes de fuerza de enlaces  $C_{ar}-OX$   $f(OCar)$  en los compuestos naftaldehídicos.

COMP	R (Å)	QO	qC	W (OC) sigma	W (OC) pi	f(OCar) mdinas/Å
4,1-MNA	1.366	6.208	0.201	0.925	0.083	5.038
2,1-MNA	1.368	6.212	0.206	0.925	0.079	4.992
2,1-HNA	1.356	6.296	0.232	0.965	0.109	5.375
3,2-MNA	1.368	6.213	0.193	0.926	0.073	4.984
3,2-HNA	1.361	6.294	0.207	0.965	0.090	5.244
1,2-HNA	1.357	6.295	0.224	0.966	0.113	5.371

## 4.2. CALCULOS CNDO/S

### 4.2.1 Transiciones electrónicas

En los cálculos CNDO/S realizados para los sistemas moleculares en estudio se consideraron las 25 primeras monoexcitaciones. Se empleó la misma geometría de los cálculos CNDO/2 para la estructura naftalénica, y para el resto de la molécula se consideraron las distancias de enlaces optimizadas que se encuentran en la Tabla II.

En la Tabla IX, se encuentran los resultados CNDO/S-CI para los compuestos en su forma plana. Para 4,1-MNA y 2,1-MNA en su conformación en 180 (Figura 4.7) el cálculo no convergió y para 1-NA las energías correspondiente a este mismo conformero no están en acuerdo con los datos experimentales reportados. En la Tabla X presenta los resultados CNDO/S-CI para 1-NA, 4,1-MNA y 2,1-MNA con el grupo carbonilo fuera del plano molecular (Tabla III).

La información entregada en estas tablas se refiere a:

- a. Energías para las tres primeras transiciones electrónicas singulete-singulete y singulete-triplete.
- b. Fuerzas de oscilador para las transiciones dadas en a.
- c. Grado de polarización de las transiciones electrónicas ( $\%Pol_x$ ), que representa el porcentaje de la componente x del vector momento dipolar de transición.

En la Figura 4.10 se representa los compuestos naftaldehídicos en un sistema de coordenadas X,Y.

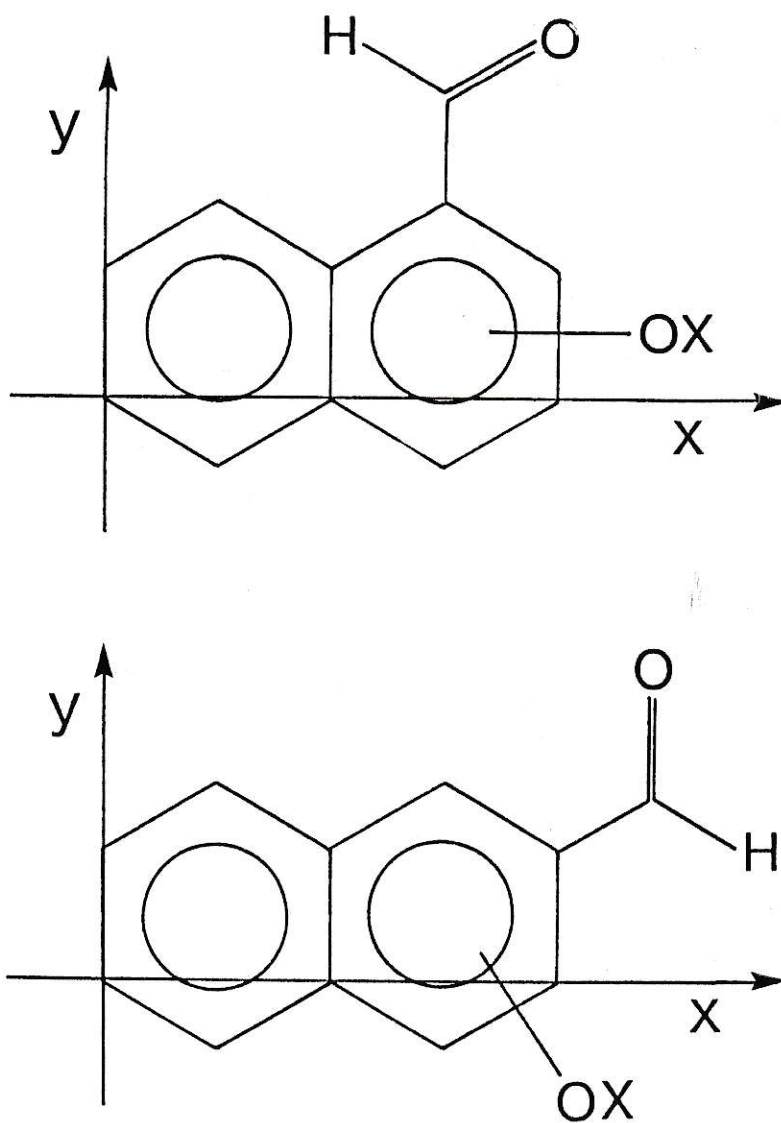


Figura 4.10 Compuestos naftaldehídicos en un sistemas de coordenadas X, Y.



TABLA IX

Energías de transición, (E), fuerza de oscilador (F.Os) y grado de polarización (%Pol x) CNDO/S, en compuestos naftaldehídicos.

COMPUESTO		$S_0 \rightarrow S_1$ n $\rightarrow$ pi*	$S_0 \rightarrow S_2$ pi $\rightarrow$ pi*	$S_0 \rightarrow S_3$ pi $\rightarrow$ pi*	$S_0 \rightarrow T_1$ pi $\rightarrow$ pi*	$S_0 \rightarrow T_2$ pi $\rightarrow$ pi*	$S_0 \rightarrow T_3$ n $\rightarrow$ pi*
1-NA	E cm <sup>-1</sup>	25769	32198	33125	16746	25161	25769
	eV	3.195	3.992	4.107	2.076	3.120	3.195
	F.Os	0	0.006	0.181	0	0	0
	%Pol x	-	34	19	-	-	-
4,1-MNA	E cm <sup>-1</sup>	25920	31523	32139	17121	24689	25920
	eV	3.214	3.908	3.945	2.123	3.061	3.214
	F.Os	0	0.073	0.161	0	0	0
	%Pol x	-	44	7	-	-	-
2,1-MNA	E cm <sup>-1</sup>	25786	30707	33280	16949	24786	25786
	eV	3.197	3.807	4.126	2.101	3.069	3.197
	F.Os	0	0.070	0.089	0	0	0
	%Pol x	-	16	2	-	-	-
2,1-HNA	E cm <sup>-1</sup>	23154	30409	33677	18197	23154	24693
	eV	2.871	3.770	4.175	2.256	2.870	3.061
	F.Os	0	0.089	0.086	0	0	0
	%Pol x	-	22	31	-	-	-
2-NA	E cm <sup>-1</sup>	24774	31445	34361	18942	24774	25542
	eV	3.071	3.898	4.260	2.348	3.078	3.667
	F.Os	0	0.028	0.077	0	0	0
	%Pol x	-	88	44	-	-	-
3,2-MNA	E cm <sup>-1</sup>	25179	30250	34138	18840	25179	25436
	eV	3.122	3.740	4.230	2.336	3.122	3.154
	F.Os	0	0.033	0.039	0	0	0
	%Pol x	-	28	17	-	-	-
3,2-HNA	E cm <sup>-1</sup>	24733	29203	34095	18043	24732	24942
	eV	3.066	3.620	4.227	2.237	3.066	3.092
	F.Os	0	0.058	0.041	0	0	0
	%Pol x	-	12	12	-	-	-
1,2-HNA	E cm <sup>-1</sup>	23473	29726	33473	18164	23473	23529
	eV	2.910	3.686	4.148	2.252	2.910	2.917
	F.Os	0	0.105	0.078	0	0	0
	%Pol x	-	93	28	-	-	-

TABLA X

Cálculos CNDO/S para 1-naftaldehído y derivados con grupo carbonilo fuera del plano molecular.

COMPUESTO		$S_0 \rightarrow S_1$	$S_0 \rightarrow S_2$ pi $\rightarrow$ pi*	$S_0 \rightarrow S_3$ pi $\rightarrow$ pi*	$S_0 \rightarrow T_1$ pi $\rightarrow$ pi*	$S_0 \rightarrow T_2$ pi $\rightarrow$ pi*	$S_0 \rightarrow T_3$
1-NA(a)	E $\text{cm}^{-1}$	29256	32248	33974	16973	25085	28254
	eV	3.627	3.998	4.212	2.104	3.110	3.503
	F.Os	0.004	0.002	0.154	0	0	0
	%Pol x	-	98	12	-	-	-
4,1-MNA(b)	E $\text{cm}^{-1}$	26832	31446	32319	16921	24483	26819
	eV	3.327	3.899	4.007	2.098	3.035	3.325
	F.Os	0.004	0.035	0.183	0	0	0
	%Pol x	-	74	5	-	-	-
2,1-MNA(c)	E $\text{cm}^{-1}$	26093	30658	32933	16505	24479	26098
	eV	3.235	3.801	4.083	2.046	3.035	3.233
	F.Os.	0.000	0.063	0.090	0	0	0
	%Pol x	-	13	5	-	-	-

- a. Carbonilo  $40^\circ$  fuera del plano de los anillos bencénicos.  
 b. Carbonilo  $30^\circ$  fuera del plano de los anillos bencénicos.  
 c. Carbonilo  $20^\circ$  fuera del plano de los anillos bencénicos.

#### 4.2.2. Densidades de carga y momentos dipolares CNDO/S

Las densidades electrónicas y de carga neta por centro, en el estado basal son obtenidas directamente de los resultados CNDO/S. Para los estados electrónicos excitados son obtenidas de las ecuaciones /3.1/ y /3.2/ utilizando el programa DENCAR descrito en la sección 3.1.2.

Hemos definido la magnitud densidad de carga neta por grupo,  $q(G)$ , como la suma de las densidades de carga neta de todos los átomos que conforman el grupo funcional (-CHO, -OCH<sub>3</sub>, -OH, y naftilo), de los sistemas moleculares en estudio. En la Tabla XI se muestran las densidades de carga neta por grupo junto a las variaciones de éstas ( $q(G)$ ), para las dos primeras transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  de menor energía.

De las densidades de carga neta y de la ecuación /3.3/ obtenemos los vectores momentos dipolares CNDO/S para los estados electrónicos basal y excitados. Los valores de estos se muestran en la Tabla XII, junto con los vectores de cambio de momento dipolar en los estados electrónicos excitados  $\pi, \pi^*$ . En la Figura 4.11 se muestran los diagramas vectoriales de los momentos dipolares en los estados electrónicos basal y excitados.

TABLA XI

Densidad de carga neta por grupo ( $q(G)$ ) en estado basal y cambios de densidad de carga neta por grupo ( $\Delta q$ ) en los dos primeros estados electrónicos excitados  $\pi, \pi^*$  de los compuestos naftaldehídicos.

COMPUESTO	GRUPO	$q(G)$	$\Delta q (L_b)$	$q (L_a)$
1-NA	CHO	-0.104	-0.028	-0.070
	NAF (a)	-0.035	0.028	0.070
4, 1-MNA	CHO	-0.123	-0.010	-0.026
	NAF	0.038	-0.022	-0.006
	OCH3	-0.036	0.032	0.032
2, 1-MNA	CHO	-0.115	-0.020	-0.022
	NAF	0.043	-0.024	-0.022
	OCH3	-0.024	0.044	0.044
2, 1-HNA	CHO	-0.082	-0.067	-0.095
	NAF	0.058	0.031	0.055
	OH	-0.081	0.036	0.040
2-NA	CHO	-0.104	-0.084	-0.071
	NAF	-0.027	0.084	0.071
3, 2-MNA	CHO	-0.108	-0.081	-0.082
	NAF	0.030	0.043	0.038
	OCH3	-0.047	0.038	0.044
3, 2-HNA	CHO	-0.083	-0.133	-0.120
	NAF	0.069	0.083	0.076
	OH	-0.074	0.050	0.044
1, 2-HNA	CHO	-0.079	-0.113	-0.102
	NAF	0.060	0.086	0.068
	OH	-0.078	0.027	0.034

a. Conformado por los 10 átomos de carbono del grupo naftilo.

TABLA XII

Momentos dipolares (a) CNDO/S en el estado basal y cambios de momentos dipolares en estados electrónicos excitados en los compuestos naftaldehídicos

COMP.	EST.	M <sub>x</sub>	M <sub>y</sub>	M	ΔM <sub>x</sub>	ΔM <sub>y</sub>	ΔM
1-NA	A	-1.876	-2.285	2.956			
	Lb	-2.711	-2.583	3.745	-0.836	-0.298	0.888
	La	-3.799	-2.973	4.824	-1.924	-0.688	2.043
4,1-MNA	A	-1.243	-3.332	3.557			
	Lb	-0.870	-3.365	3.476	0.373	-0.033	0.374
	La	-0.958	-3.379	3.513	0.285	-0.047	0.285
2,1-MNA	A	-0.870	-3.069	3.190			
	Lb	-0.937	-2.011	2.219	-0.067	1.058	1.060
	La	-0.900	-2.101	2.285	-0.031	0.969	0.069
2,1-HNA	A	-2.337	-1.798	2.949			
	Lb	-3.159	-0.989	3.300	-0.822	0.810	1.154
	La	-2.776	-1.969	3.403	-0.439	-0.170	0.471
2-NA	A	-1.446	-2.409	2.810			
	Lb	-3.538	-3.290	4.832	-2.093	-0.881	2.271
	La	-3.165	-3.950	5.062	-1.720	-1.541	2.309
3,2-MNA	A	-1.213	-3.064	3.295			
	Lb	-2.316	-5.231	5.721	-1.103	-2.168	2.479
	La	-2.297	-5.385	5.854	-1.083	-2.321	2.561
3,2-HNA	A	-2.624	1.445	2.996			
	Lb	-4.868	-1.458	5.081	2.243	-2.902	3.668
	La	-4.563	-0.638	4.614	1.939	-2.127	2.878
1,2-HNA	A	-0.512	-2.023	2.087			
	Lb	-1.256	-3.740	3.945	-0.744	-1.717	1.883
	La	-1.340	-2.972	3.283	-0.883	-0.949	1.296

a. Debye

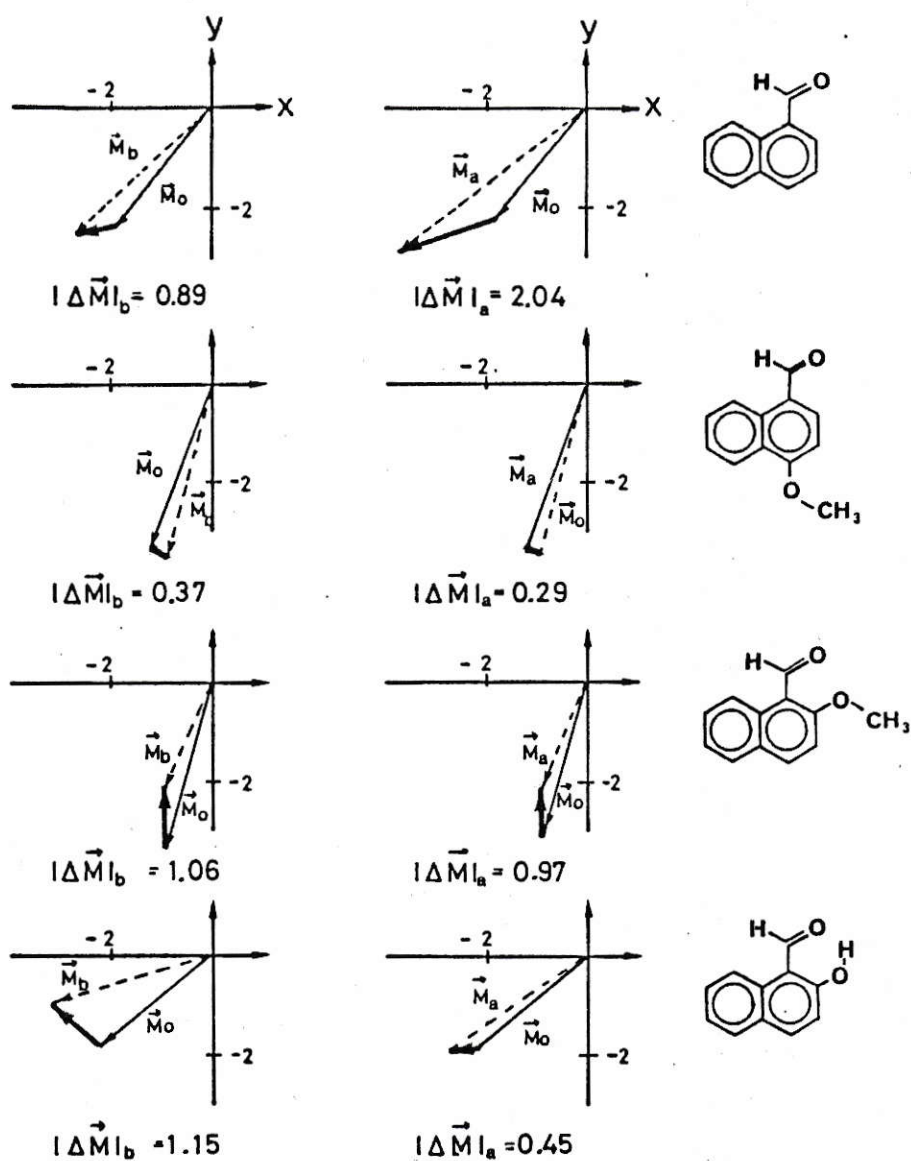


Figura 4.11a Diagramas vectoriales de momentos dipolares (CNDO/S) de estados electrónicos basal y excitados, en 1-naftaldehído y derivados.

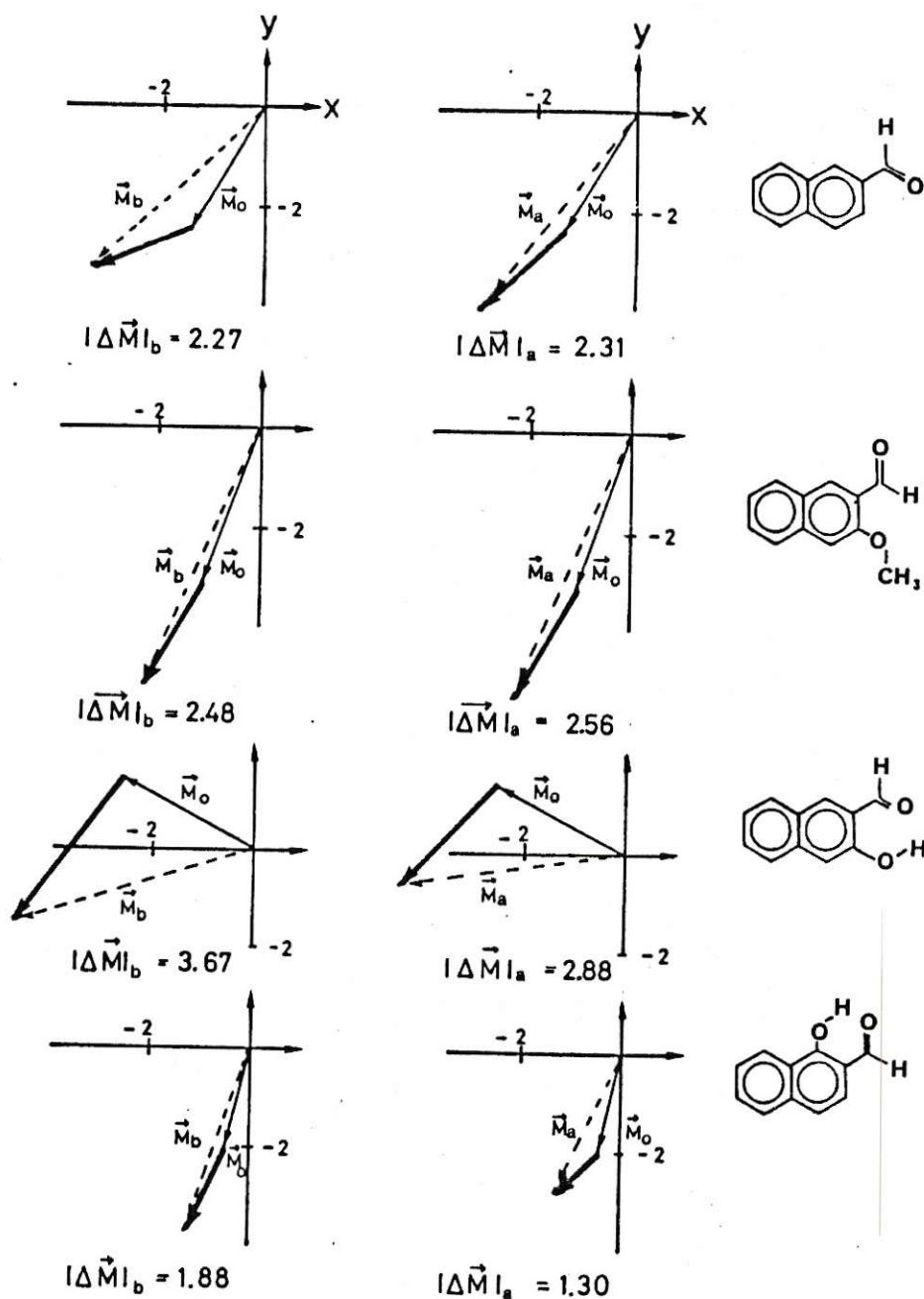


Figura 4.11b Diagramas vectoriales de momentos dipolares (CNDO/S) de estados electrónicos basal y excitados, en 2-naftaldehído y derivados.

#### 4.2.3. Enlace de hidrógeno intermolecular

Se realizaron cálculos CNDO/S para los "complejos" 2-NA...agua y 2-NA...metanol a la distancia de enlace internuclear más estable que resulta de los cálculos CNDO/2, de mínima energía. Los resultados CNDO/S para estos complejos se muestran en la Tabla XIII.

Para "complejos" 1-NA...agua, no se determinaron distancias internucleares de equilibrio y se empleó, en los cálculos CNDO/S de estos complejos, la misma distancia determinada para 2-NA...agua.

En la Tabla XVI se muestran los resultados CNDO/S para los "complejos" 1-NA...agua, 2-NA...agua y los correspondientes a sus derivados.



TABLA XIII

Energías de transición (E), fuerza de oscilador (F.Os) y grado de polarización (%Pol x) CNDO/S para 2-NA, 2-NA...agua y 2-NA...metanol.

COMPUESTO		$S_0 \rightarrow S_1$ n $\rightarrow$ pi*	$S_0 \rightarrow S_2$ pi $\rightarrow$ pi*	$S_0 \rightarrow S_3$ pi $\rightarrow$ pi*
2-NA	E cm <sup>-1</sup>	24774	31445	34361
	eV	3.072	3.896	4.260
	F.Os	0	0.028	0.077
	%Pol x	-	77	19
2-NA...agua	E cm <sup>-1</sup>	28324	31084	34272
	eV	3.512	3.854	4.249
	F.Os	0	0.042	0.066
	%Pol x	-	76	14
2-NA...metanol	E cm <sup>-1</sup>	28405	31062	34302
	eV	3.522	3.851	4.253
	F.Os	0	0.043	0.066
	%Pol x	-	76	14

TABLA XIV

Energías de transición (E), fuerza de oscilador (F.Os) y grado de polarización (%Pol x) CNDO/S de "complejos" naftaldehído...agua. (a,b)

COMPUESTO		$S_{\sigma} \rightarrow S_1$ n $\rightarrow$ pi*	$S_{\sigma} \rightarrow S_2$ pi $\rightarrow$ pi*	$S_{\sigma} \rightarrow S_3$ pi $\rightarrow$ pi*	$S_{\sigma} \rightarrow T_1$ pi $\rightarrow$ pi*	$S_{\sigma} \rightarrow T_2$ pi $\rightarrow$ pi*	$S_{\sigma} \rightarrow T_3$ n $\rightarrow$ pi*
1-NA...a	E cm <sup>-1</sup>	27622	32231	32815	17098	25062	27622
	eV	3.425	3.996	4.068	2.120	3.111	3.425
	F.Os	0	0.017	0.178	0	0	0
	%Pol x	-	17	21	-	-	-
4,1-MNA...a	E cm <sup>-1</sup>	26982	31467	31971	17470	24614	26982
	eV	3.345	3.901	3.964	2.166	3.052	3.345
	F.Os	0	0.150	0.089	0	0	0
	%Pol x	-	42	16	-	-	-
2,1-MNA...a	E cm <sup>-1</sup>	26641	30538	32951	17030	24592	26641
	eV	3.303	3.786	4.085	2.111	3.049	3.303
	F.Os	0	0.082	0.083	0	0	0
	%Pol x	-	16	16	-	-	-
2,1-HNA...a	E cm <sup>-1</sup>	24245	30327	33580	18685	24245 (c)	24612
	eV	3.006	3.760	4.161	2.317	3.006	3.051
	F.Os	0	0.096	0.092	0	0	0
	%Pol x	-	22	42	-	-	-
2-NA...a	E cm <sup>-1</sup>	28324	31084	34272	18816	25282	26951
	eV	3.512	3.854	4.249	2.333	3.134	3.341
	F.Os	0	0.042	0.067	0	0	0
	%Pol x	-	87	37	-	-	-
3,2-MNA...a	E cm <sup>-1</sup>	28903	29880	34188	18846	25289	26564
	eV	3.583	3.704	4.239	2.337	3.135	3.293
	F.Os	0	0.042	0.030	0	0	0
	%Pol x	-	36	26	-	-	-
3,2-HNA...a	E cm <sup>-1</sup>	27001	28776	33936	17236	24665	26201
	eV	3.348	3.568	4.207	2.137	3.058	3.247
	F.Os	0	0.064	0.030	0	0	0
	%Pol x	-	19	17	-	-	-
1,2-HNA...a	E cm <sup>-1</sup>	24609	29364	33690	18716	23200	24609
	eV	3.051	3.640	4.177	2.320	2.876	3.050
	F.Os	0	0.113	0.068	0	0	0
	%Pol x	-	93	31	-	-	-

a. Moléculas planas.

b. Distancia R(O-O) = 2.45 Å.

c. (n $\rightarrow$ pi\*).

### 4.3. MEDICIONES ESPECTRALES

#### 4.3.1. Espectros Infrarrojo

De los espectros infrarrojos registrados para los compuestos naftaldehídicos, se obtienen las frecuencias de vibración de estiramiento del enlace C=O, cuya banda característica se encuentra en la zona espectral comprendida entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1750\text{ cm}^{-1}$ , y de estiramiento del enlace O-H, para los compuestos hidroxilados, cuya banda característica aparece entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Además, de estos espectros se han obtenido las frecuencias de vibración asignadas en el presente trabajo al estiramiento  $C_{ar}-OX$ . Esta asignación será analizada en el capítulo de discusión.

La Tabla XV muestra los valores de las frecuencias de vibración en  $\text{cm}^{-1}$  para los estiramientos de los enlaces carbonilos, hidroxilos y carbono aromático-oxígeno.

TABLA XV

Frecuencias de vibración en  $\text{cm}^{-1}$  de enlaces carbonilos, hidroxilos y carbono aromático-oxígeno en compuestos naftaldehídicos.

COMPUESTOS	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (O-H)	$\nu$ (C <sub>ar</sub> -OX)
1-NA	1699	--	--
4, 1-MNA	1690	--	1248
2, 1-MNA	1681	--	1246
2, 1-HNA	1642	3165 (a) 3240 (b) 3270 (b)	1310
2-NA	1702	--	--
3, 2-MNA	1693	--	1248
3, 2-HNA	1667	3269	1280
1, 2-HNA	1648	3170 (a) 3230 (b) 3296 (b)	1310

a. Máximo

b. Máximo de menor intensidad.

#### 4.3.2. Espectros de absorción ultravioleta

Los espectros de absorción ultravioleta fueron registrados para los compuestos 1-naftaldehídicos en soluciones de ciclohexano y metanol. Las Figuras 4.12 a 4.19 muestran estos espectros.

Al respecto podemos realizar las siguientes observaciones.

i. Los espectros de 1-NA y 4,1-MNA presentan solo una banda ancha, cuya zona de máxima absorción se encuentra entre 300 nm y 310 nm, observándose un aumento de la intensidad de la absorción en 4,1-MNA respecto de 1-NA (Figuras 4.12 y 4.14).

ii. 2,1-MNA y 2,1-HNA presentan dos bandas de absorción, la de mayor energía entre los 300 nm y 310 nm, como en 1-NA y 4,1-MNA, y la de menor energía en la zona de 340 nm y 360 nm. Figuras 4.16 y 4.18.

iii. En 1-NA, a bajas concentraciones, ( $5 \times 10^{-5}$  M) en soluciones de ciclohexano, presenta un prolongado inicio de banda en la zona de 340 nm a los 200 nm. En un estudio a mayores concentraciones de soluto, se insinúan inflexiones alrededor de 350 nm, de coeficientes de absorción molar del orden de 100 litro/mol cm. Figura 4.12.

iv. Respecto al efecto del solvente, en general, se observa disminución en la intensidad de las bandas, junto con ensanchamiento y pérdida de estructura vibrónica.

Las Figuras 4.20 a 4.27 muestran los espectros de 2-NA y sus derivados en soluciones de ciclohexano y metanol. Respecto de estos espectros puede decir que:

i. En 2-NA, Figura 4.20 se observan dos bandas de absorción, en la zona de 275 nm a 285 nm y otra de menor intensidad a longitudes de onda mayores, 330nm a 340 nm.

ii. Los espectros de 3,2-MNA y 3,2-HNA, Figuras 4.22 y 4.24 al compararse con el de 2-NA, Figura 4.20, se distingue la banda de menor intensidad desplazada hacia mayores longitudes de onda.

iii. El espectro de 1,2-HNA, Figura 4.26, presenta absorción máxima en la zona de 290 nm a 300 nm, correspondiente a la banda que en 2-NA aparece en la zona de 275 nm a 285 nm. La banda que se encuentra a mayores longitudes de onda presenta una mayor estabilización respecto de 2-NA, apareciendo en la zona de 360 nm a 370 nm.

iv. El efecto del solvente, al igual que en el caso de los 1-NA y derivados, no presentan grandes corrimientos de las longitudes de onda de los máximos de absorción, pero si una marcada disminución de la intensidad, pérdida de

estructura y ensanchamiento de bandas en los espectros de las especies en soluciones de metanol respecto de los mismos en soluciones de ciclohexano.

En las Tablas XVI y XVII se encuentran las frecuencias de los máximos de absorción, en  $\text{cm}^{-1}$  y, las fuerzas del oscilador determinados por la ecuación /3.4/ para los compuestos naftaldehidos y derivados en soluciones de ciclohexano y metanol.

TABLA XVI

Frecuencias de máximos de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ ) (a) y fuerza de oscilador (F.Os) de naftaldehidos y derivados, en soluciones de ciclohexano a temperatura ambiente.

COMPUESTO	I	II	F. Os (I)	F. Os (II)
1-NA	30441	32087		0.184 (d)
4,1-MNA	29940	31190		0.287 (d)
2,1-MNA	28850	31500	0.111	0.174
2,1-HNA	27890	31400	0.086	0.110
2-NA	29188 30530 (b)	35589 34250 (c)	0.023	0.130
3,2-MNA	27780	33070	0.035	0.187
3,2-HNA	25580	33050	0.033	0.177
1,2-HNA	27180	33760	0.100	0.088

a.  $\pm 60 \text{ cm}^{-1}$

b. Hombro.

c. Máximo de menor intensidad.

d. Fuerza de oscilador correspondiente a las dos transiciones.



TABLA XVII

Frecuencias de máximos de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ ) (a) y fuerza de oscilador (F.Os) de naftaldehídos y derivados, en soluciones de metanol a temperatura ambiente.

COMPUESTO	I	II	F.Os(I)	F.Os(II)
1-NA	30581	32051		0.190(c)
4,1-MNA	30120	30806		0.315(c)
2,1-MNA	28250	31560	0.083	0.113
2,1-HNA	28010	31560	0.101	0.117
2-NA	29164 30210(b)	35619	0.014	0.086
3,2-MNA	27030	33000	0.038	0.201
3,2-HNA	26140	33220	0.029	0.130
1,2-HNA	26950	33810	0.091	0.105

a.  $\pm 60 \text{ cm}^{-1}$

b. Hombro.

c. Fuerza de oscilador correspondiente a las dos transiciones.

#### 4.3.3. Espectros de fluorescencia

Respecto de los espectros de fluorescencia de 1-NA y derivados, que se muestran en las Figuras 4.17 a 4.19, se pueden realizar las siguientes observaciones.

i. En condiciones de máxima sensibilidad instrumental en el registro de la emisión, no fue posible detectar la fluorescencia de 1-NA y 4,1-MNA en soluciones de ciclohexano y metanol.

ii. Para 2,1-MNA no se detecta fluorescencia en soluciones de ciclohexano pero si se observa una débil emisión en soluciones de metanol. Figura 4.17.

iii. 2,1-HNA presenta fluorescencia en ambos solventes. Figuras 4.18 y 4.19. En este caso, se observa un pequeño desplazamiento al rojo en el máximo de la emisión en metanol respecto a ciclohexano.

Respecto a la fluorescencia de 2-NA y sus derivados se tiene:

i. Para 2-NA no se observa fluorescencia en soluciones de ciclohexano, pero si en soluciones de metanol. Figura 4.20.

ii. 3,2-MNA y 3,2-HNA presentan características fluorescentes similares. Ambos solutos poseen débil fluorescencia en soluciones de ciclohexano, con alguna estructura vibracional, Figuras 4.22 a 4.24. La zona de máximos son de 400 nm a 430 nm para 3,2-MNA y 430 nm a 450 nm

para 3,2-HNA. En soluciones de metanol, Figuras 4.23 y 4.25, ambos solutos presentan un considerable aumento en intensidad de la fluorescencia junto a un notable corrimiento hacia el rojo respecto a los espectros en soluciones de ciclohexano.

iii. 1,2-HNA presenta fluorescencia comparables en intensidad en ambos solventes, Figuras 4.26 y 4.27, notándose pérdida de estructura espectral en soluciones de metanol respecto de ciclohexano.

En la Tabla XVIII se presentan las frecuencias del máximo de fluorescencia de los compuestos naftaldehídicos en soluciones de ciclohexano, N,N-dimetilformamida y metanol, a temperatura ambiente.

TABLA XVIII

Frecuencias del máximos de fluorescencia, en  $\text{cm}^{-1}$  (a), de naftaldehidos y derivados a temperatura ambiente.

COMPUESTOS	CICLOHEX.	NNDMFA (b)	METANOL
1-NA	---	---	---
4, 1-MNA	---	---	---
2, 1-MNA	---	22880	23920
2, 1-HNA	22630	22080	22270
2-NA	---	---	23120
3, 2-MNA	23950	22220	19590
3, 2-HNA	23000	21230	19400
1, 2-HNA	20960	21097	20830

a.  $\pm 60 \text{ cm}^{-1}$

b. N,N-Dimetilformamida

#### 4.3.4. Espectros de fosforescencia

Los espectros de fosforescencia se registraron para 1-NA y derivados, en las mezclas de solventes DMBP y EPA, estos espectros se muestran en las Figuras 4.12 a la 4.19. En la Tabla XIX se presentan la frecuencia de los máximos de fosforescencia (banda 0-0) para estos compuestos.

TABLA XIX

Frecuencias de máximos de fosforescencia en  $\text{cm}^{-1}$  (a) de 1-naftaldehído y derivados a 77 K en DMBP (b) y en EPA (c)

COMPUESTO	DMBP	EPA
1-NA	19890	19730
4,1-MNA	20040	20080
2,1-MNA	18890	19040
2,1-HNA	19470	19600

a.  $\pm 60 \text{ cm}^{-1}$

b. 2,2-dimetilbutano/n-pentano (8:3)

c. Etanol/isopentano/eter (2:2:5)

Las características que presentan estos espectros son:

i. Todos ellos presentan una gran estructura vibracional, destacándose nitidamente en la mayoría de los espectros, la banda 0-0 a mayor energía.

ii. Respecto de la banda 0-0, en 1-NA y sus derivados metoxilados, es la de mayor intensidad (Figuras 4.12 a 4.17 ) a diferencia del derivado 2,1-HNA (Figuras 4.18 y 4.19 ).

iii. Se observa como el solvente afecta las intensidades de algunas progresiones vibrónicas en los espectros de 2,1-MNA. Así, tanto en el caso de la banda en  $\sim 1470$  cm respecto de la 0-0 (Figuras 4.16 y 4.17) como en 2,1-HNA, en donde el efecto es sobre las bandas 0-0 y la ubicada a  $\sim 2150$  cm respecto de la anterior. En este último caso, en el espectro en EPA, la banda 0-0 pierde nitidez y la segunda no se observa (Figuras 4.18 y 4.19 ).

iv. En la Tabla XX se muestran las principales progresiones vibrónicas respecto de la banda de mayor energía, denominada 0-0, obtenidos de los espectros de 1-NA y derivados en soluciones de DMBP y EPA.

TABLA XX

Progresiones vibrónicas(a) obtenidas de los espectros de fosforescencia de 1-NA y derivados en DMBP y en EPA a 77 K

COMPUESTO	SOLV.	P R O G R E S I O N E S (cm <sup>-1</sup> )				
1-NA	DMBP	540	980	1500	2120(b)	2960(b)
	EPA	530	960	1470	--	2890(b)
4,1-MNA	DMBP	580	960	1500	--	2960(b)
	EPA	560	950	1530	--	2910
2,1-MNA	DMBP	550	920(b)	1470	--	2900(b)
	EPA	560	900	1470	2180(b)	2890(b)
2,1-HNA	DMBP	610	1160	1550	2150	2860(b)
	EPA	600(b)	1200(b)	1520	2000	2820(b)

a.  $\pm 60$  cm<sup>-1</sup> en los máximos.

b. Hombros.

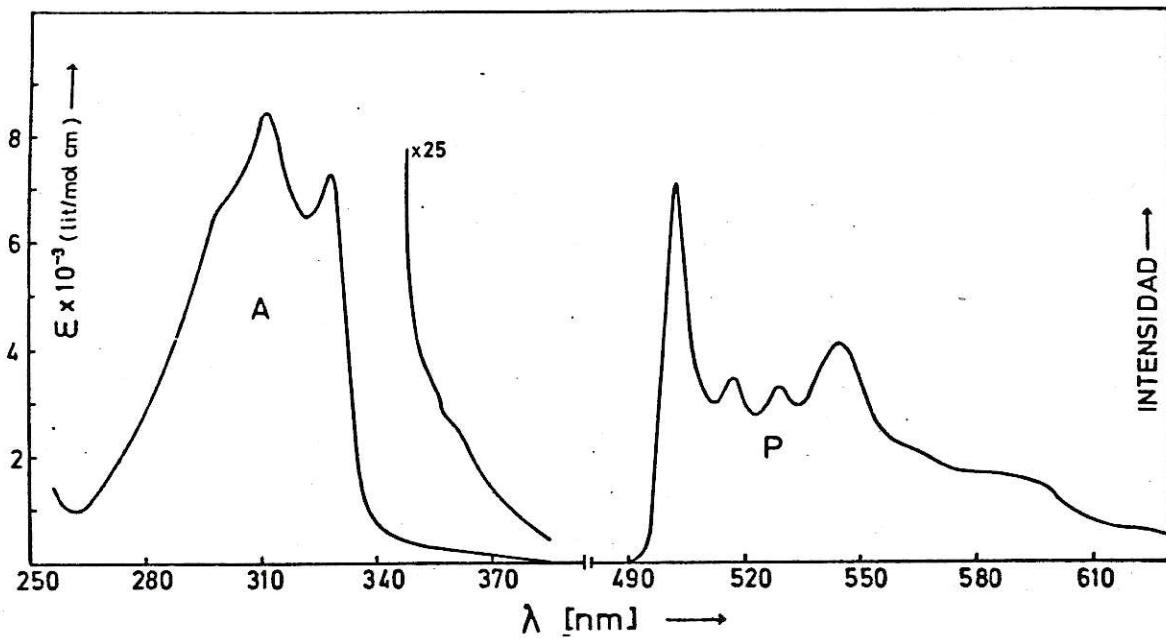


Figura 4.12 Espectros de 1-naftaldehído.  
 (A) Absorción en ciclohexano a temperatura ambiente.  
 (P) Fosforescencia en DMBP a 77 K.



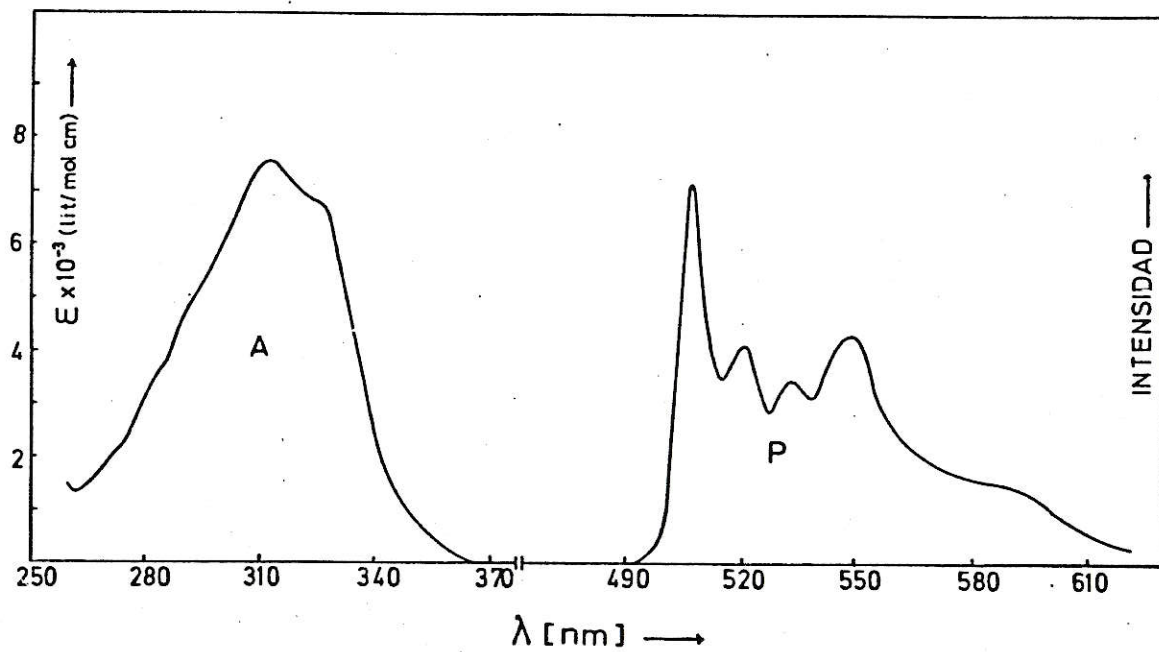


Figura 4.13 Espectros de 1-naftaldehído.  
 (A) Absorción en metanol a temperatura ambiente.  
 (P) Fosforescencia en de EPA a 77K.

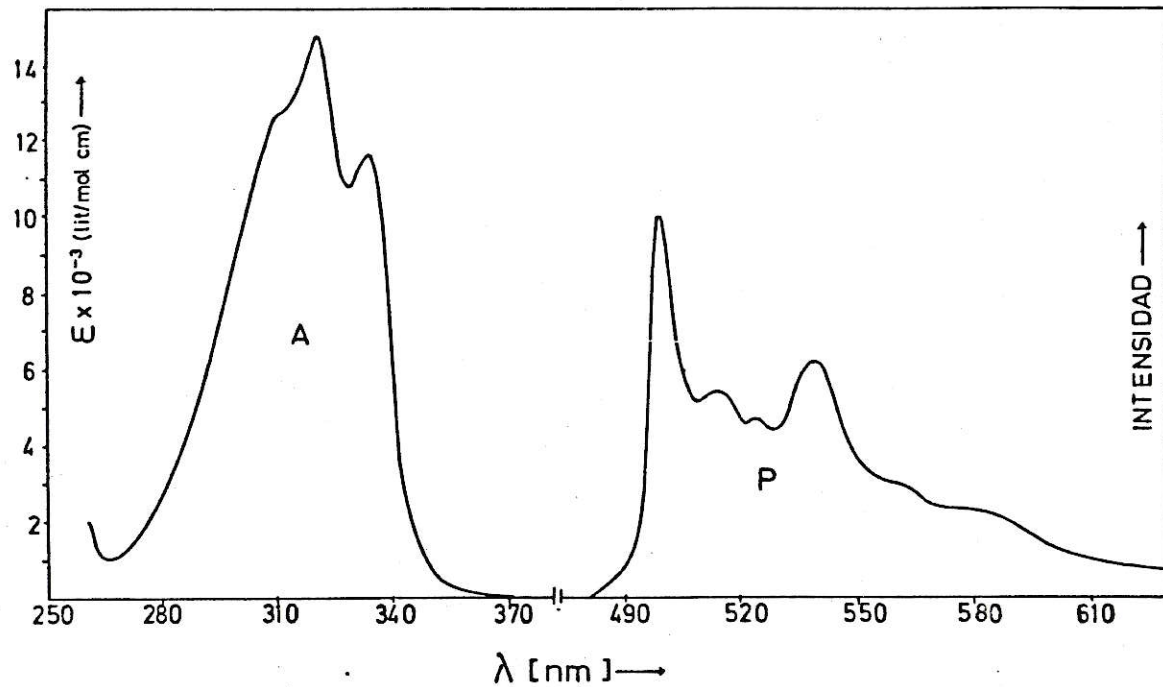


Figura 4.14 Espectros de 4-metoxi-1-naftaldehído.  
 (A) Absorción en ciclohexano a temperatura ambiente.  
 (P) Fosforescencia en DMBP a 77 K.

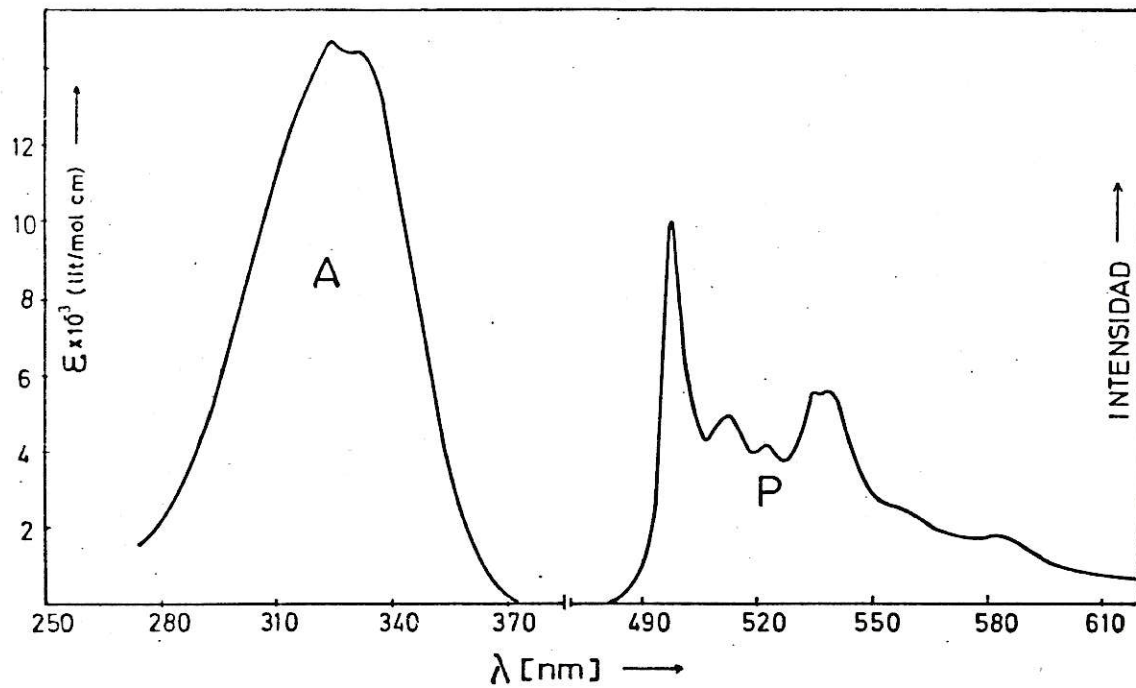


Figura 4.15 Espectros de 4-metoxi-1-naftaldehído.  
 (A) Absorción en metanol a temperatura ambiente.  
 (P) Fosforescencia en EPA a 77 K.

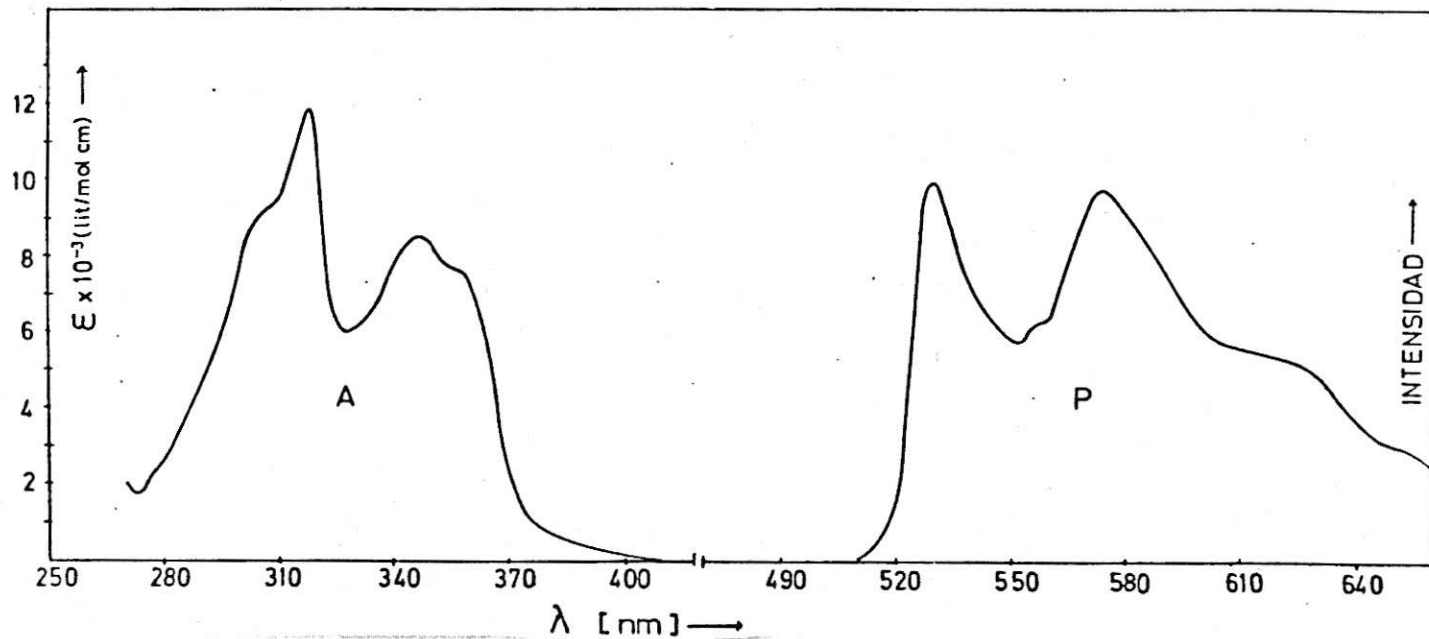


Figura 4.16 Espectros de 2-metoxi-1-naftaldehído.  
 (A) Absorción en ciclohexano a temperatura ambiente.  
 (P) Fosforescencia en DMBP a 77 K

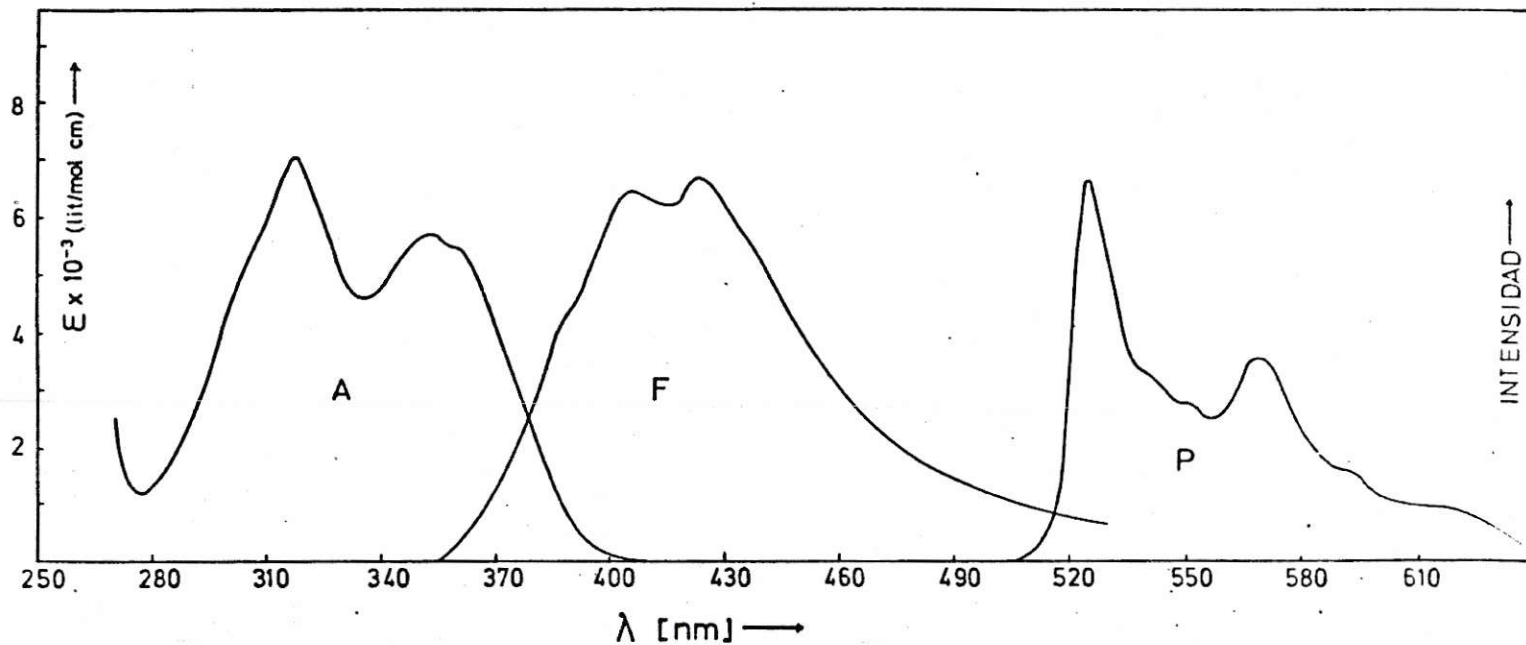


Figura 4.17 Espectros de 2-metoxi-1-naftaldehido.  
 (A) Absorci3n, (F) Fluorescencia en metanol a temperatura ambiente.  
 (P) Fosforescencia en EPA a 77 K.

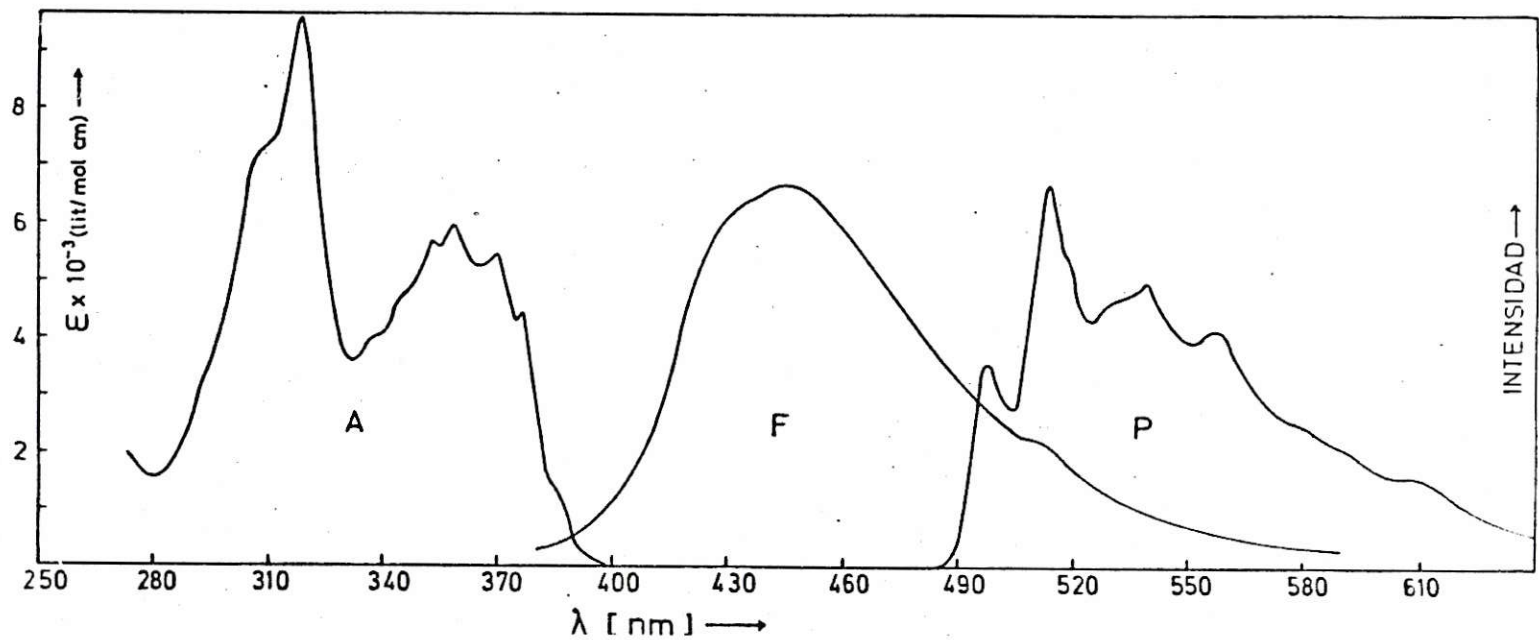


Figura 4.18 Espectros de 2-hidroxi-1-naftaldehido.  
 (A) Absorción, (F) Fluorescencia en  
 ciclohexano a temperatura ambiente.  
 (P) Fosforescencia en DMBP a 77 K.

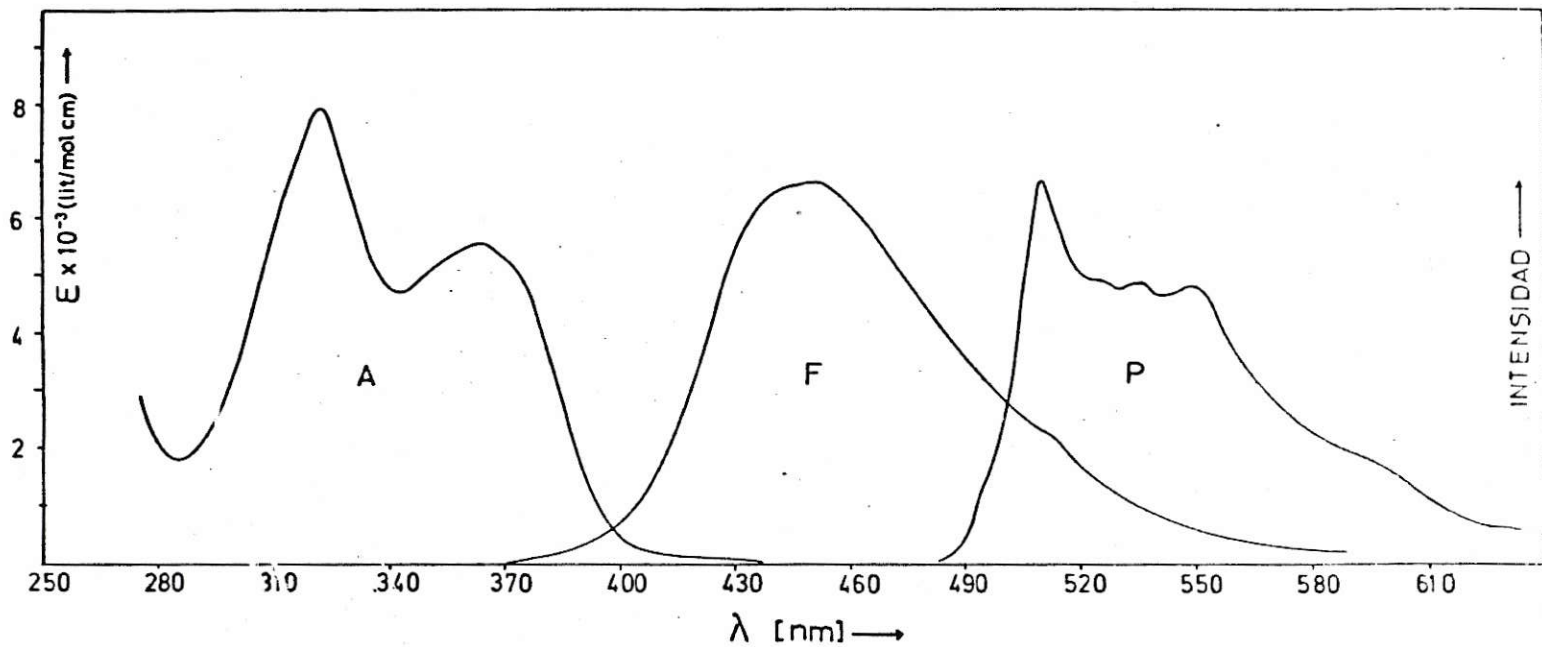


Figura 4.19 Espectros de 2-hidroxi-1-naftaldehído.  
 (A) Absorción, (F) Fluorescencia en metanol a temperatura ambiente.  
 (P) Fosforescencia en EPA a 77 K.

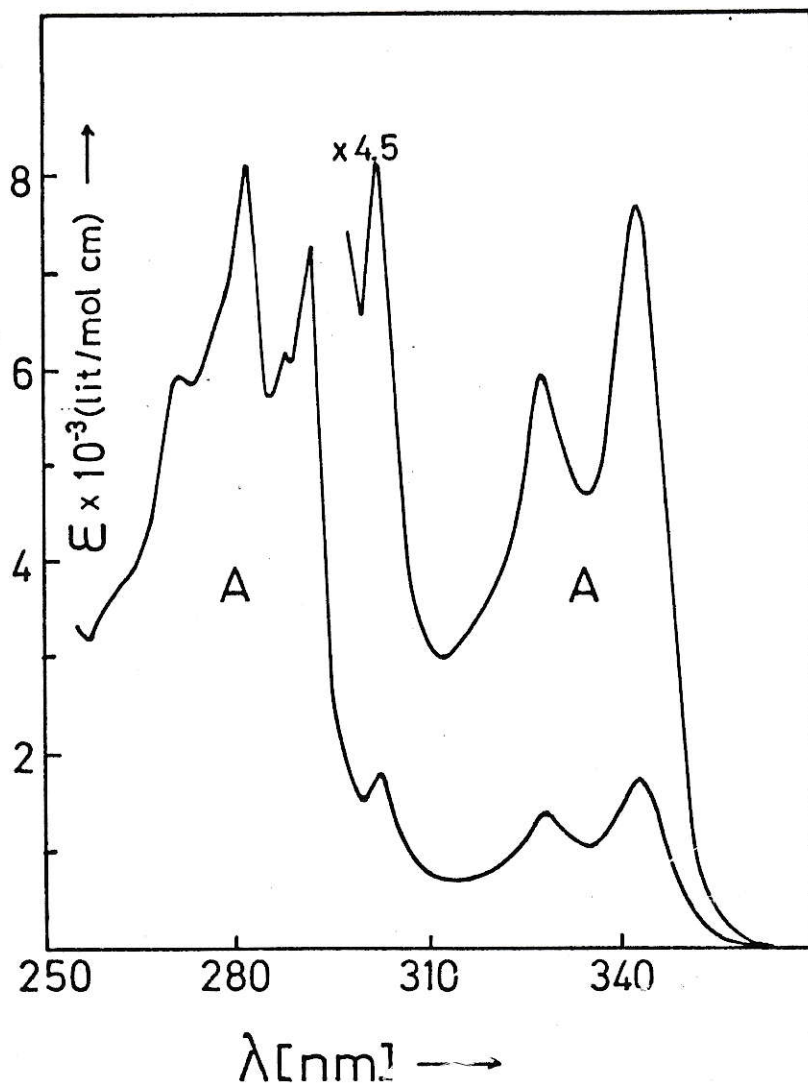


Figura 4.20 Espectro absorción de 2-naftaldehído en ciclohexano



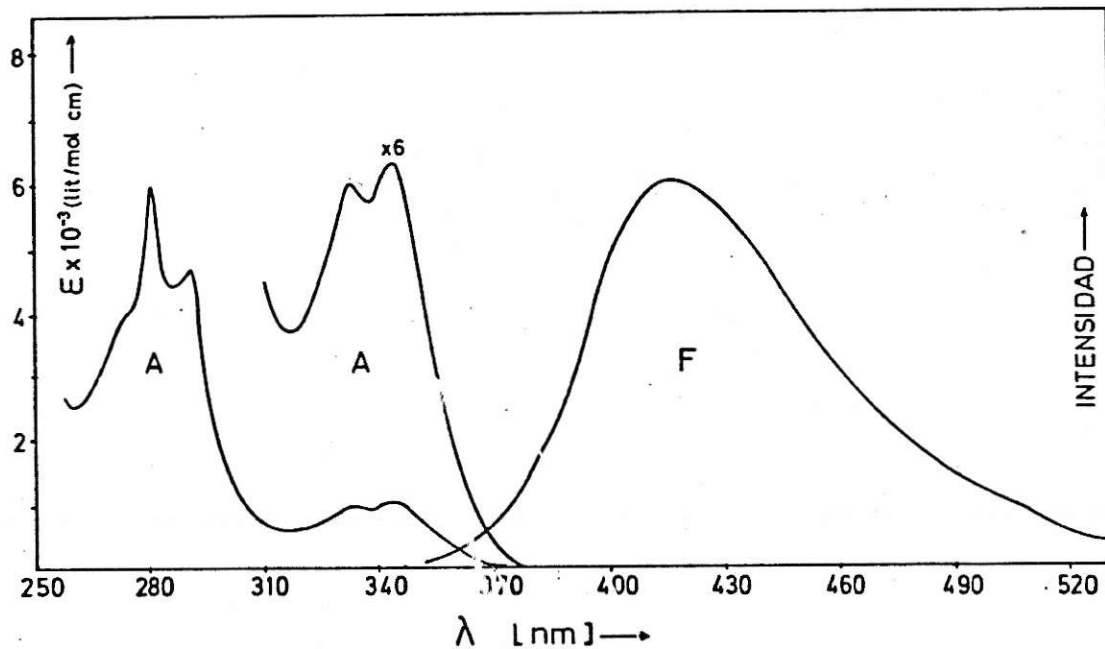


Figura 4.21 Espectros de 2-naftaldehído.  
 (A) Absorción, (F) Fluorescencia en metanol a temperatura ambiente.

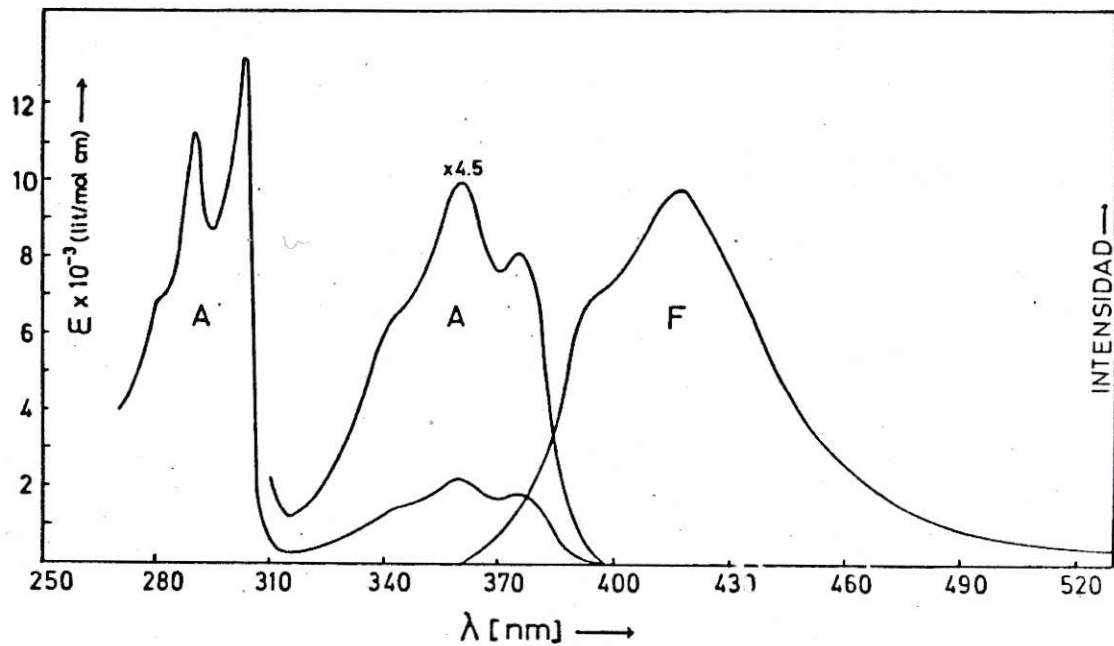


Figura 4.22 Espectros de 3-metoxi-2-naftaldehído.  
 (A) Absorción, (F) Fluorescencia en  
 ciclohexano a temperatura ambiente.

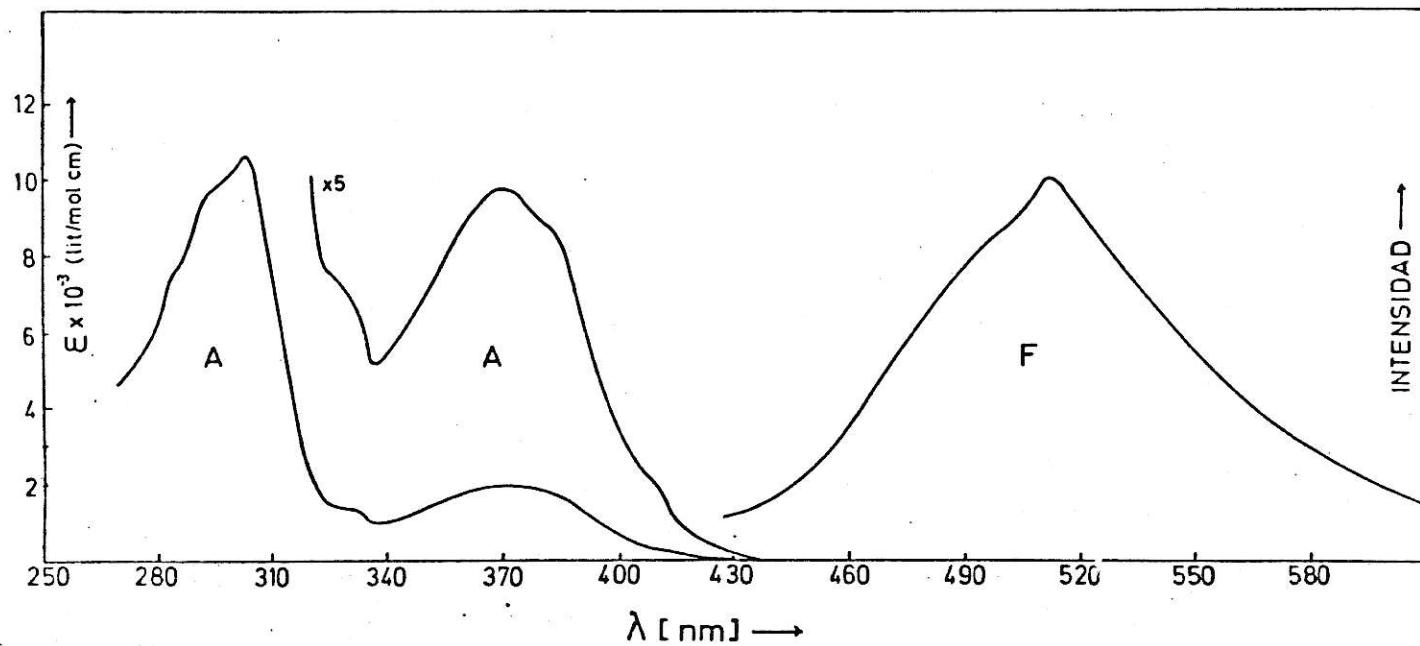


Figura 4.23 Espectros de 3-metoxi-2-naftaldehido.  
 (A) Absorción, (F) Fluorescencia en metanol a temperatura ambiente.

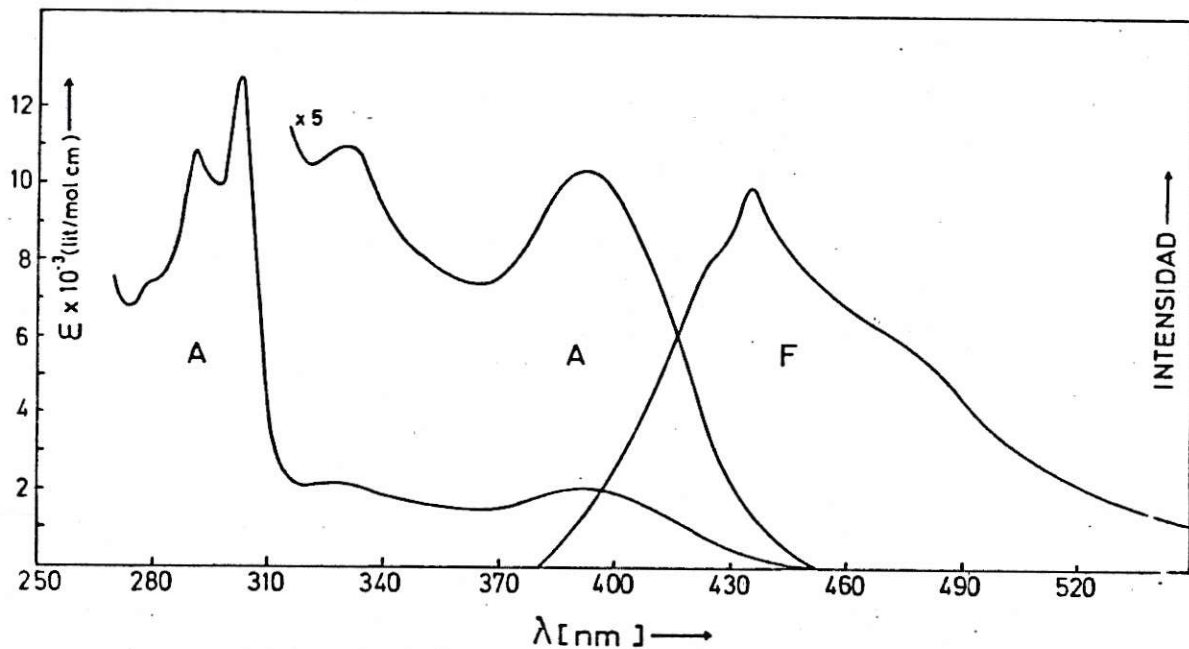


Figura 4.24 Espectros de 3-hidroxi-2-naftaldehído.  
 (A) Absorción, (F) Fluorescencia en  
 ciclohexano a temperatura ambiente.

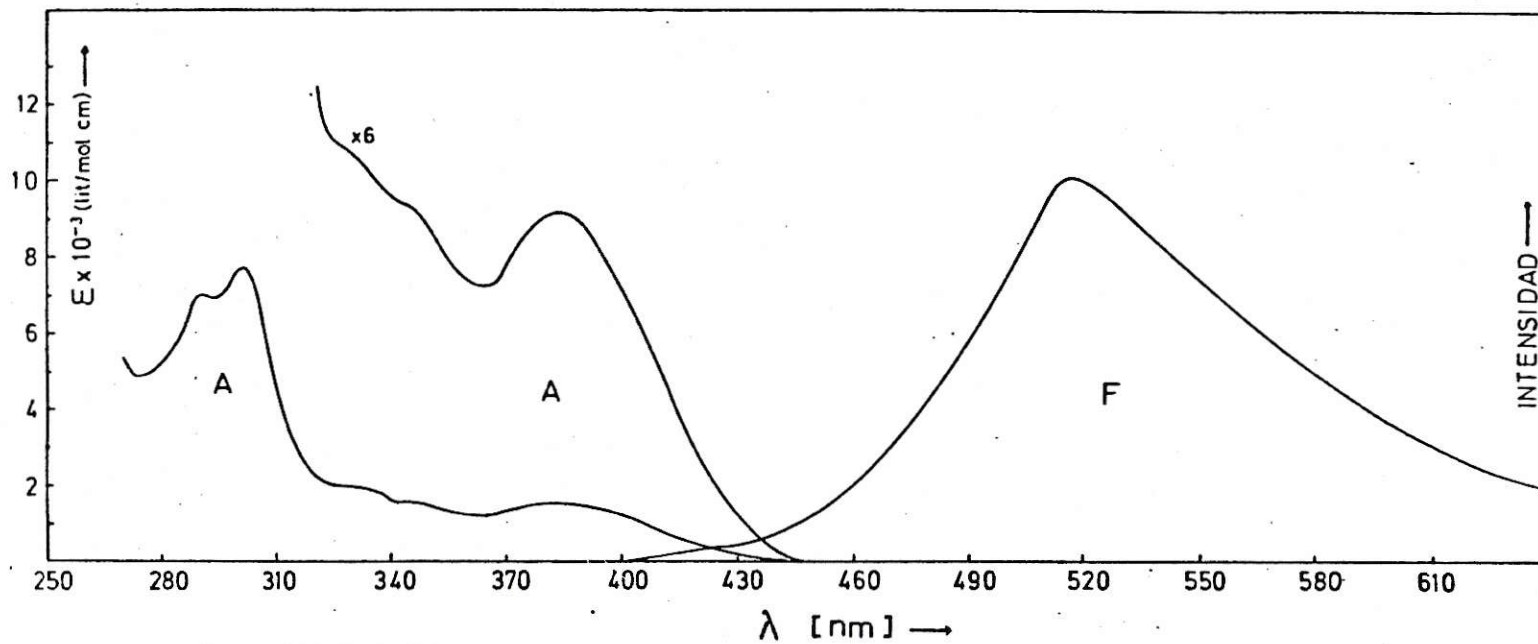


Figura 4.25 Espectros de 3-hidroxi-2-naftaldehído.  
 (A) Absorción, (F) Fluorescencia en metanol a temperatura ambiente.

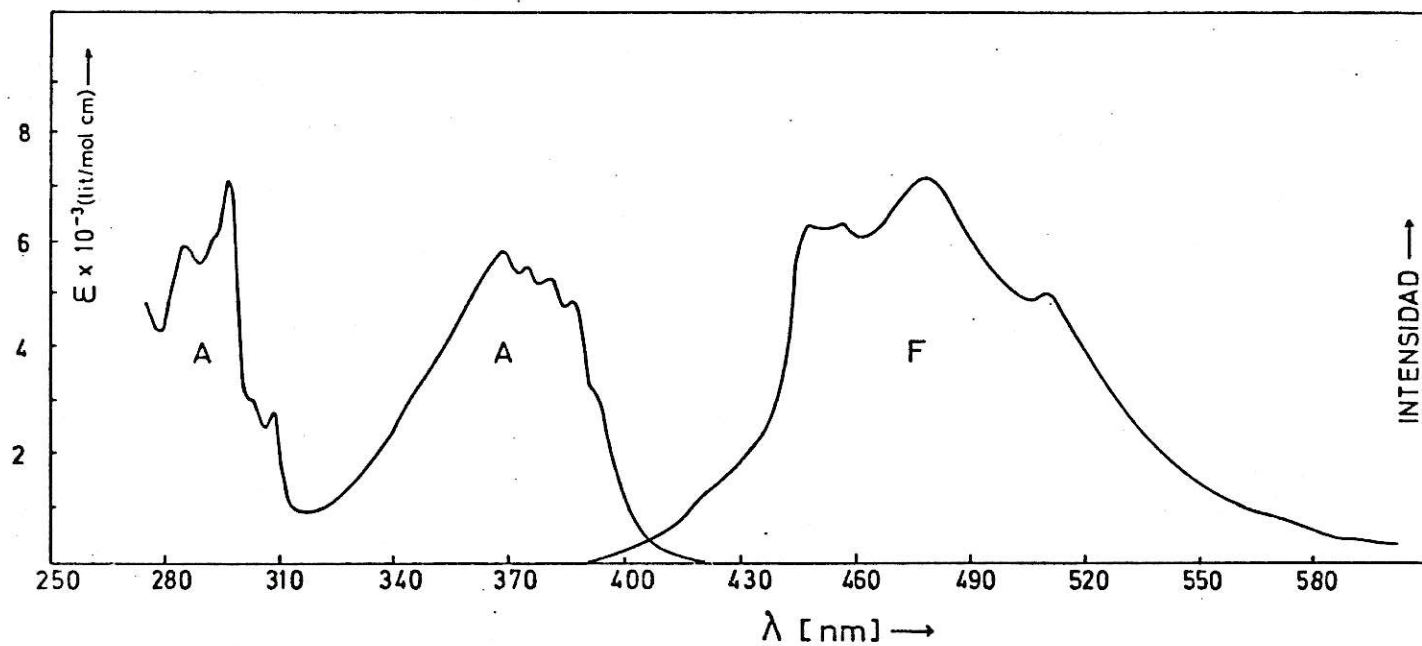


Figura 4.26 Espectros de 1-hidroxi-2-naftaldehído.  
 (A) Absorción, (F) Fluorescencia en  
 ciclohexano a temperatura ambiente.

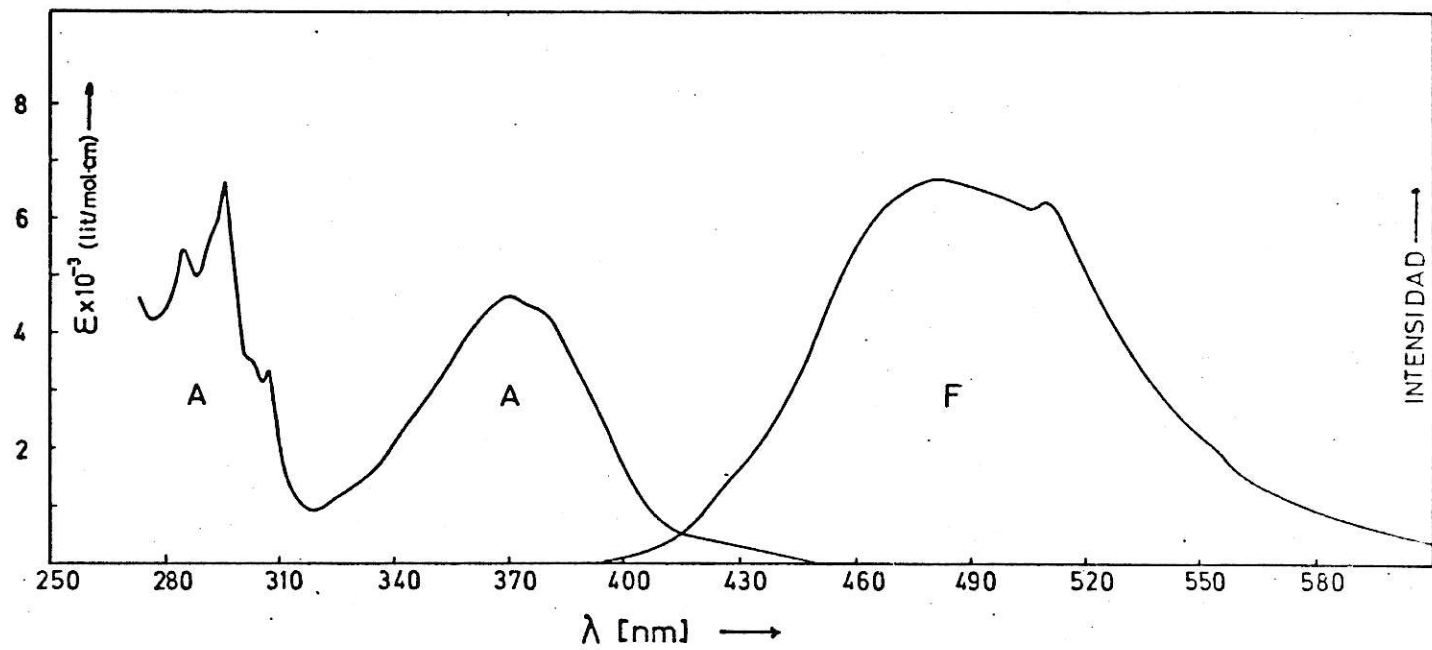


Figura 4.27 Espectros de 1-hidroxi-2-naftaldehído.  
 (A) Absorción, (F) Fluorescencia en metanol a temperatura ambiente.

#### 4.4 RENDIMIENTOS CUANTICOS

##### 4.4.1. Fluorescencia

En la Tabla XXI se presentan los valores de rendimientos cuánticos de fluorescencia, determinados por la ecuación /3.6/, para los compuestos naftaldehídicos en soluciones aireadas a temperatura ambiente.

##### 4.4.2. Emisión total

En la tabla XXII se encuentran los valores de rendimientos cuánticos de emisión total ( $\phi_f + \phi_p$ ) de 1-NA y sus derivados en soluciones desaireadas de DMBP y EPA a 77 K, referidas a la fosforescencia de 1-NA en etanol.



TABLA XXI

Rendimientos cuánticos de fluorescencia de naftaldehidos y derivados (a,b,c) en solución a temperatura ambiente.

COMPUESTO	CICLOHEX.	NNDMFA (d)	METANOL
1-NA	---	---	---
4,1-MNA	---	---	---
2,1-MNA	---	< 0.2	0.2
2,1-HNA	0.9	2.4	1.7
2-NA	---	---	0.9
3,2-MNA	< 0.2	21	70
3,2-HNA	< 0.2	21	4.3
1,2-HNA	63	73	34

a.  $\pm 10\%$

b. Valores determinados respecto a la fluorescencia de 9,10-dicloroantraceno en ciclohexano  $\phi = 0.55$

c. Valores amplificados por  $1 \cdot 10^3$

d. N.N. dimetilformamida.

TABLA XXII

Rendimientos cuánticos de emisión total de 1-naftaldehído y derivados (a, b, c) a 77 K en DMBP (d) y en EPA (e)

COMPUESTO	DMBP	EPA
1-NA	9	10
4,1-MNA	64	45
2,1-MNA	10	11
2,1-HNA	58	11

a.  $\pm 25\%$

b. Valores determinados respecto a la fosforescencia de 1-naftaldehído en etanol  $\phi = 0.01$

c. Valores amplificados por  $1 \cdot 10^3$

d. 2,2-dimetilbutano/n-pentano (8:3)

e. Etanol/isopentano/eter (2:2:5)

## 4.5. TIEMPOS DE VIDA

### 4.5.1. Fluorescencia

Los tiempos de vida medio radiativos ( $\tau_F^\circ$ ) del primer estado excitado singulete se determinaron en la forma antes indicada (sección 3.6.1) a partir de los espectros de absorción y fluorescencia, empleándose la ecuación /3.5/, desarrollada por Strickler y Berg, utilizando el programa FOTI descrito en la sección 3.1.2.. Los valores de  $\tau_F^\circ$  de los naftaldehídos fluorescentes se encuentran en la Tabla XXIII.

### 4.5.2. Fosforescencia

Los tiempos de vida media del estado triplete de menor energía son determinados directamente por decaimiento radiativo mediante los procedimientos descritos en la sección 3.6.1.. En la Tabla XXIV se presentan estos tiempos de vida de 1-NA y derivados, en soluciones de DMBP y EPA a 77 K.

En la Figura 4.28 (a) se muestra una de las disminuciones de la intensidad de fosforescencia en el tiempo y en la Figura 4.28 (b) el mismo decaimiento en escala logarítmica en la ordenada.

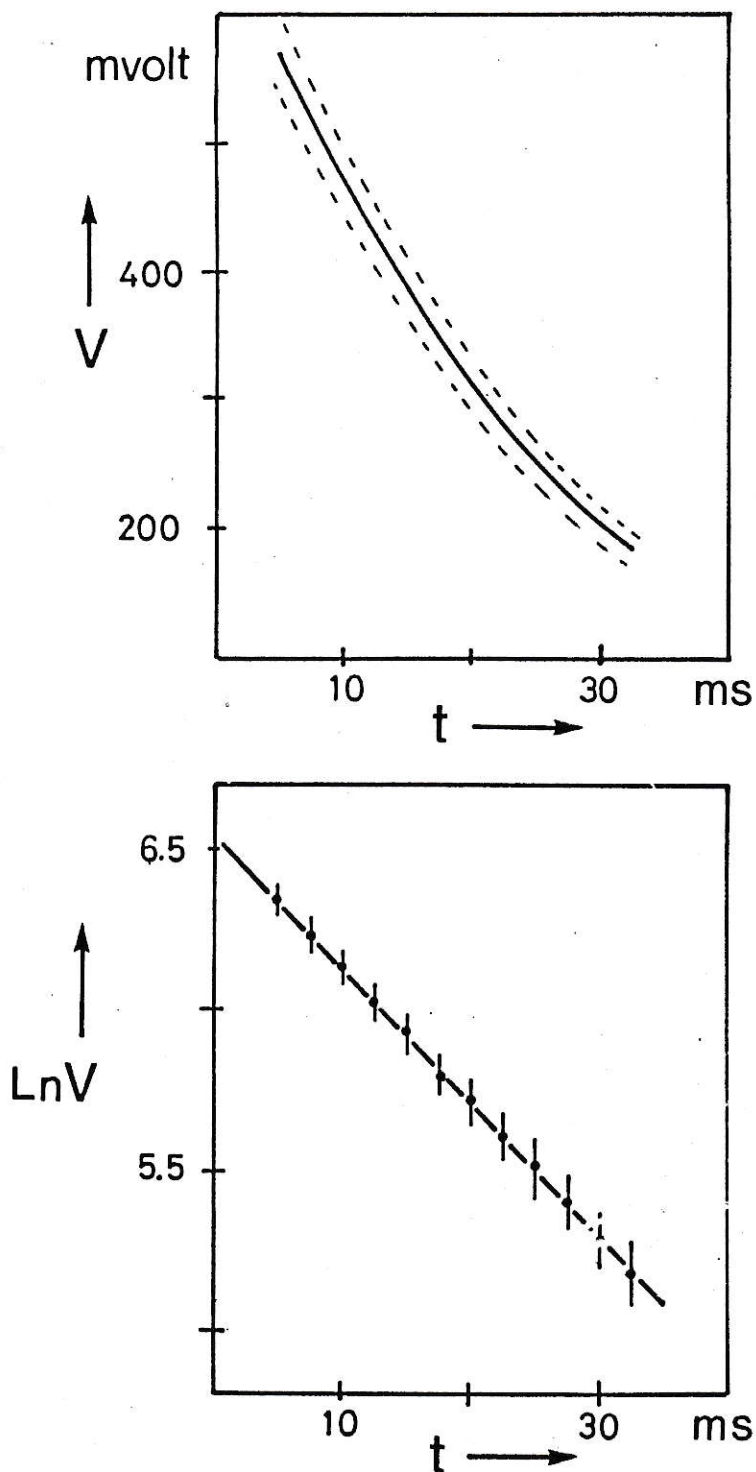


Figura 4.28a) Disminución de la intensidad de fosforescencia de 1-naftaldehído en función del tiempo. b) Gráfica logarítmica.

TABLA XXIII

Tiempos de vida media radiativo de fluorescencia (ns) para naftaldehidos y derivados, a partir de la formulaci3n de Strickler y Berg [27].

COMPUESTO	CICLOHEXANO	METANOL
1-NA	---	---
4,1-MNA	---	---
2,1-MNA	---	22.9
2,1-HNA	23.9	31.0
2-NA	---	153.8
3,2-MNA	42.7	97.3
3,2-HNA	47.3	113.0
1,2-HNA	23.2	22.9

TABLA XXIV

Tiempos de vida media de fosforescencia en (ms) (a,b) en soluciones de DMBP(c) y EPA(d) a 77 K

COMPUESTOS	DMBP	EPA
1-NA	26.0	16.4
4,1-MNA	31.7	32.0
2,1-MNA	4(e)	10.0
2,1-HNA	3(e)	8.0

- a. Obtenido del decaimiento de la fosforescencia
- b.  $\pm 10\%$
- c. 2,2-dimetil butano/n-pentano (8:3)
- d. Etanol/isopentano/eter (2:2:5)
- e. Obtenidos del factor de intensidades del fosforoscopio [39].

## C A P I T U L O V

## D I S C U S I O N

## 5.1. ESTADO ELECTRONICO BASAL

La estructura electrónica molecular de las diferentes especies bajo estudio son analizadas a la luz de los datos computacionales CNDO/2 y de los provenientes de sus espectros infrarrojo. De esta forma es posible caracterizar el efecto que ejerce el sustituyente en la estructura molecular en la posición de equilibrio, a través de parámetros tales como, las densidades de carga por centro, índices de Wiberg, constantes de fuerza de valencia y datos experimentales como las frecuencias de vibración molecular.

De los resultados obtenidos de los cálculos CNDO/2 dados en la Tabla II puede apreciarse el efecto que ejerce el sustituyente en las distancias de los enlaces C=O, C<sub>ar</sub>-CHO, C<sub>ar</sub>-OX y O-H. Es así como en esta Tabla notamos un aumento en la distancia de enlace C=O y una disminución en las distancias de los enlaces C<sub>ar</sub>-CHO y C<sub>ar</sub>-OX en los compuestos hidroxilados respecto de los naftaldehidos y de sus derivados metoxilados. Aunque estas variaciones

son pequeñas, menores que 1%, dejan de manifiesto el efecto del enlace de hidrógeno intramolecular sobre los enlaces mencionados de los hidroxí-derivados. Este hecho se refuerza en la Figura 4.3, en la cual, la optimización de geometría en términos de la energía, determina al sistema con formación de enlace de hidrógeno intramolecular la mayor distancia de equilibrio del enlace C=O (1.275 Å) respecto de su conformero sin enlace de hidrógeno (1.265 Å).

La distancia de equilibrio del enlace O-H, en los compuestos hidroxilados, también presenta un aumento producto del enlace de hidrógeno intramolecular. Este efecto se ilustra en la Figura 4.5, en donde se observa un incremento en la distancia de equilibrio de este enlace desde (1.035 Å a 1.055 Å) debido a la formación del enlace de hidrógeno intramolecular.

Este mismo efecto del sustituyente y de la formación de enlace de hidrógeno intramolecular, se puede observar mediante los índices de Wiberg, que proporcionan una medida de la densidad electrónica de enlace.

De los índices de Wiberg en los enlaces C-C del anillo bencénico que contiene a los grupos sustituyentes, dados en la Tabla VI, se observa que los cambios producidos por el grupo metoxi están de acuerdo con lo que se esperaría de las estructuras resonantes para estos sistema moleculares. Debe hacerse notar, sin embargo, que



estas variaciones pequeñas, no van más allá del 5%. No obstante cuando el grupo sustituyente es el grupo hidroxílico, se acentúan los cambios en los índices de los enlaces del anillo bencénico, y de los enlaces  $C_{ar}-OH$ ,  $C_{ar}-CHO$  y  $C=O$ , produciéndose un aumento de 4% promedio para los primeros y una disminución de 4% en el último, respecto de los derivados metoxilados.

En los compuestos hidroxilados se puede apreciar la existencia del enlace de hidrógeno intramolecular a través de los índices de Wiberg entre el oxígeno del grupo carbonilo y el protón hidroxílico, con un valor que correspondería a un 6% respecto de un enlace O-H formal considerado como unidad. Además se puede observar que en los compuestos 2,1-HNA y 1,2-HNA el índice de enlace es ligeramente superior a 3,2-HNA, esto puede ser atribuido a que la densidad de carga del oxígeno del grupo carbonilo es superior en los dos primeros derivados. De la Figura 4.8 y Tabla IV se estima que esta diferencia entre estos enlaces intramoleculares es superior en 1 Kcal/mol en los derivados 2,1 y 1,2 respecto de 3,2-HNA.

Las distancias de enlaces, índices de Wiberg y densidades de carga relacionadas entre sí a través de la formulación de Kosmus, ecuación 2.23, constituyen una forma de determinar las constantes de fuerza de enlaces de valencia. La posibilidad de correlacionar los resultados de un modelo basado en datos CNDO/2 con

magnitudes experimentales, como la frecuencia de vibración del enlace carbonilo, proporciona un enfoque vibracional en términos de perturbaciones a nivel electrónico que introducen los sustituyentes.

En la Tabla XXV se realiza una comparación entre estas constantes de fuerza de Kosmus, o de valencia  $f(\text{OC})$ , con un valor  $f'(\text{OC})$  experimental, que surge de considerar el enlace carbonilo como un sistema diatómico. Es claro que esta aproximación debe ser considerada como muy simple, puesto que no considera acoplamientos entre vibraciones del grupo carbonilo y el resto del sistema molecular. Por lo tanto, estos valores de constantes de fuerza debieran considerarse como cotas superiores respecto de los provenientes de un análisis de coordenadas normales, que considera los efectos del resto del sistema molecular. Una buena correlación se observa entre ambas constantes de fuerza, en donde  $f(\text{OC})$  son aproximadamente un 10% menores que  $f'(\text{OC})$ . Las raíces cuadradas de  $f(\text{OC})$  de estos compuestos carbonilos versus sus frecuencias experimentales presentan un buen comportamiento lineal, Figura 5.1, en donde la pendiente trazada desde el origen es  $532.2 \text{ (mdinas/A)} / \text{cm}^{-1}$ .

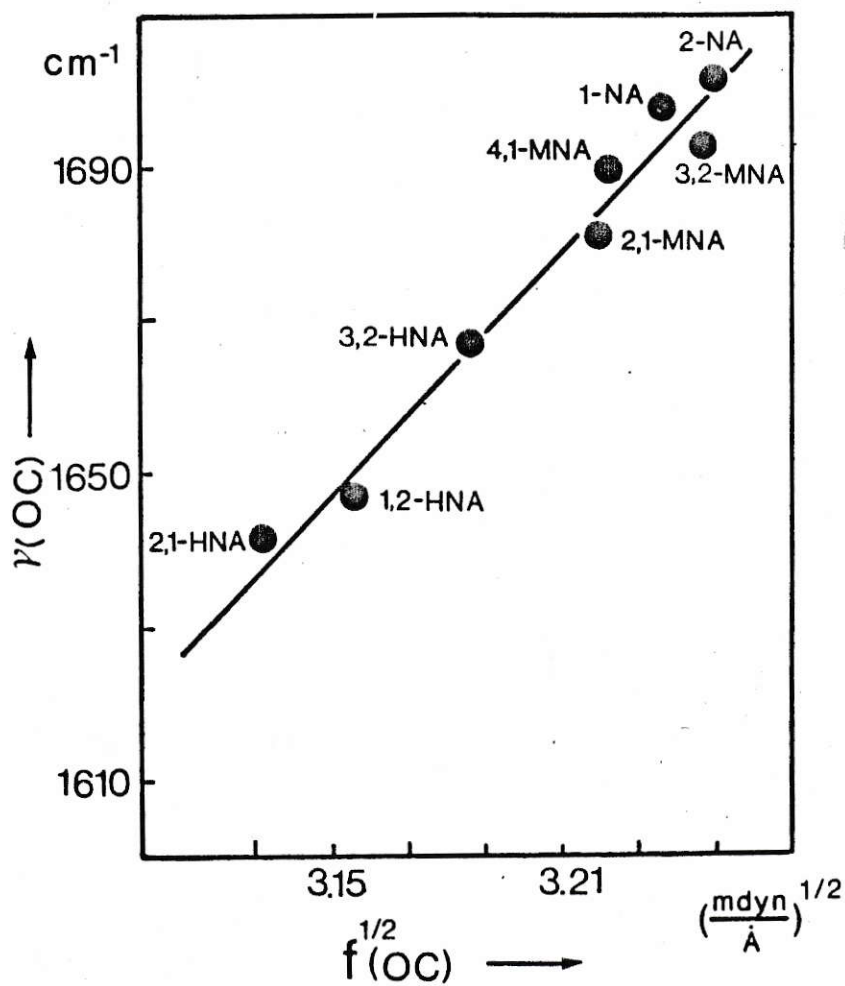


Figura 5.1 Relación entre constantes de fuerza  $f(\text{CO})$  y frecuencia de vibración de estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$ , en compuestos naftaldehídicos.

TABLA XXV

Frecuencias, constantes de fuerza de valencia (f) y constantes aproximadas (f') de enlaces carbonilos en compuestos naftaldehídicos.

COMPUESTOS	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	f (DC)	f' (DC)
1-NA	1699	10.48	11.66
4, 1-MNA	1690	10.39	11.54
2, 1-MNA	1681	10.37	11.42
2, 1-HNA	1642	9.808	10.89
2-NA	1702	10.57	11.70
3, 2-MNA	1693	10.55	11.58
3, 2-HNA	1667	10.15	11.23
1, 2-HNA	1648	9.966	10.97

$$f' \text{ (DC)} = 4.040 \times 10^{-6} \nu^2 \text{ (mdinas/\AA)} \text{ con } \nu \text{ en cm}^{-1}. \text{ Ver texto, p\u00e1g. 429}$$

Cuando la constante de fuerza del enlace carbonilo  $f(\text{OC})$  y la del enlace carbono-oxígeno para los naftaldehídos sustituidos  $f(\text{OCar})$ , son correlacionadas como se muestra en la Figura 5.2, un buen comportamiento lineal es encontrado. Así por medio de esta relación puede atribuirse al sustituyente un papel modulador de carga en el grupo carbonilo, a su vez que el enlace de hidrógeno acrecienta la distribución de carga final de los centros atómicos involucrados en los grupos carbonilo y sustituyente.

Así, aun cuando la asignación de bandas espectrales en compuestos aromáticos es una tarea bastante compleja, al mismo tiempo que en la literatura hay una escasez de estas, bandas del anillo sensibles al efecto del sustituyente en esta serie de naftaldehídos, pueden ser tentativamente asignada considerando la buena correlación lineal mostrada en la Figura 5.2 entre  $f(\text{OC})$  y  $f(\text{OCar})$ .

En la Figura 5.3, frecuencias experimentales de la banda del anillo sensible al efecto del sustituyente han sido escogidas como las más apropiadas a fin de preservar la mejor correlación lineal con las constantes de fuerza  $f(\text{OCar})$  para los naftaldehídos sustituidos (Tabla XIV). De esta manera, las frecuencias espectrales asignadas presentan un buen acuerdo con la

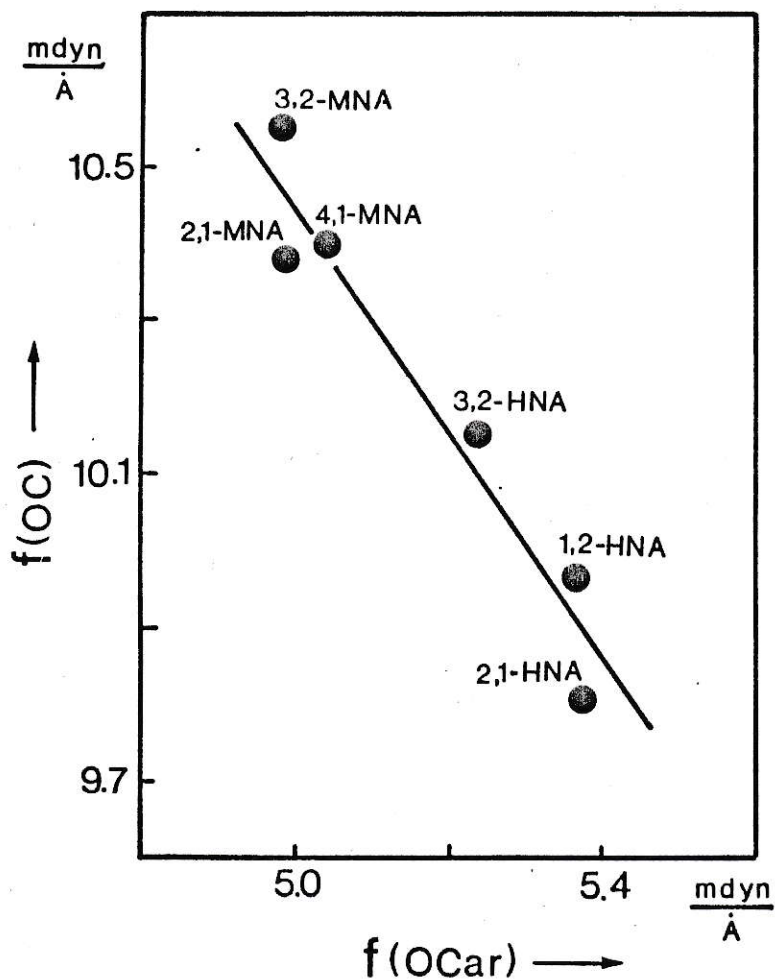


Figura 5.2 Relación entre constantes de fuerza del enlace carbonilo  $f(\text{CO})$  y el enlace carbono-aromático oxígeno  $f(\text{OCar})$ , en compuestos naftaldehídicos.

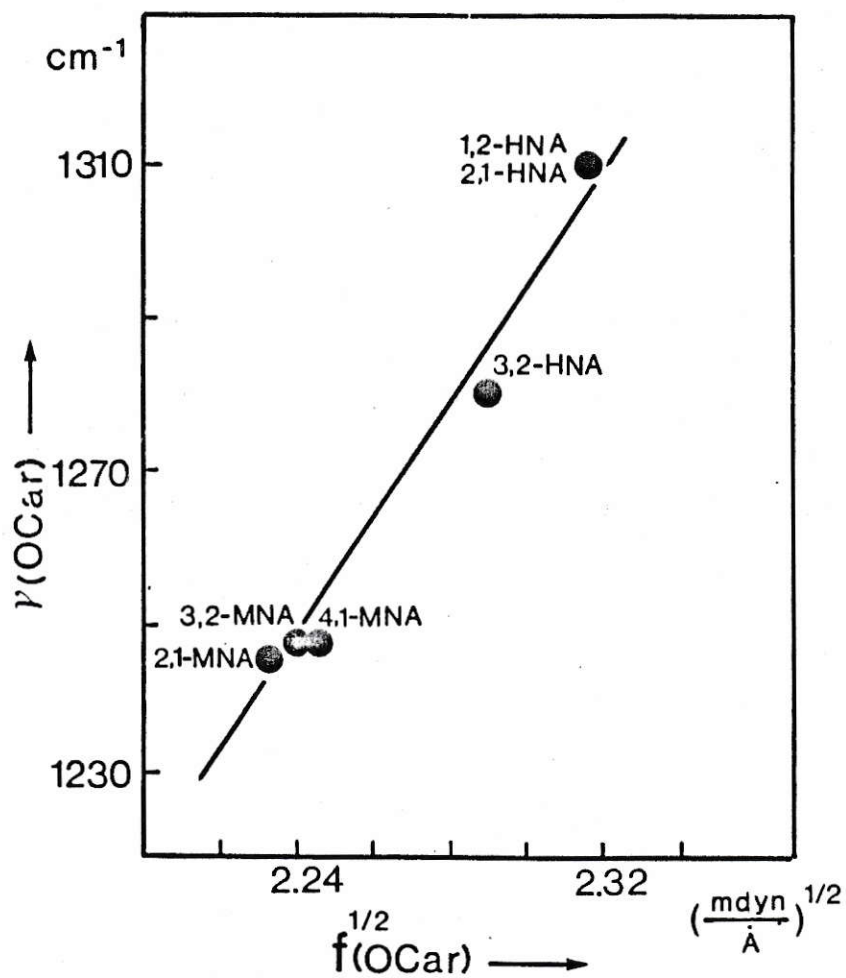


Figura 5.3 Relación entre constantes de fuerza  $f(\text{O-Car})$  y la frecuencia de vibración de la banda del anillo sensible al sustituyente, en compuestos naftaldehídicos.

naturaleza (forma, intensidad y rango espectral) de las bandas típicas que conforman estas vibraciones sensibles al sustituyente [42].

De esta forma, la asignación propuesta por esta metodología se presenta como interesante por su relativa simplicidad y asequibilidad, la cual debería ser corroborada por técnicas convencionales, como las de campo de Potencial.



## 5.2. ESTADOS ELECTRONICOS EXCITADOS

### 5.2.1. Estados electrónicos $n, \pi^*$

En los compuestos carbonilos aromáticos como benzaldehídos y derivados, la transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$  es generalmente la de menor energía y se encuentra en la zona espectral de los 380 nm a 320 nm [11,12]. Sin embargo, en los espectros de absorción UV de los 1- y 2-naftaldehídos no se observa esta banda (Figuras 4.13 a 4.27) debido a la intensidad superior que presenta la banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  más próxima y a la cercanía energética de ambas. Sólo en el caso de 1-NA, Figura 4.12, [7] se observan leves inflexiones en el espectro de absorción en ciclohexano entre los 350 nm y 360 nm, de coeficiente de absorción molar aproximado a 100 litros/mol cm, propio de una banda  $n \rightarrow \pi^*$ . Estas inflexiones desaparecen en soluciones de metanol, Figura 4.13, producto del ensachamiento de la primera banda  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

La proximidad energética entre los estados electrónicos  $\pi, \pi^*$  y  $n, \pi^*$ , que presentan los compuestos en estudio, no nos permite observar de los espectros de absorción el efecto que tendría el sustituyente sobre la transición  $n \rightarrow \pi^*$ . Sin embargo, a partir de estudios realizados en benzaldehído y metoxi-derivados en posiciones orto, meta y para [11], es posible suponer que los

cambios por efecto del sustituyente en el estado electrónico  $n, \pi^*$  serían del orden de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  respecto de benzaldehído. Esto nos permite estimar la energía de transición  $n \rightarrow \pi^*$  para 1-NA, 2-NA y derivados metoxilados en torno a  $355 \text{ nm}$  ( $28170 \text{ cm}^{-1}$  3.492 eV.), o sea, al interior de la banda  $\pi, \pi^*$ . Para los derivados hidroxilados, debido a la formación de enlace de hidrógeno intramolecular, es posible prever un valor más al azul de la misma.

De ahí que una comparación de valores de energías de transición  $n \rightarrow \pi^*$  entre resultados CNDO/S y experimentales resulta impracticable. Pero, no obstante es posible estimar que las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  CNDO/S, en los metoxi-derivados, se encontrarían entre  $1500$  a  $2500 \text{ cm}^{-1}$  de los valores experimentales, dado la escasa incidencia del sustituyente en esta transición y que el valor calculado en 1-NA es inferior en  $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 0.3 \text{ eV}$ ) respecto del experimental.

Al considerar la formación de enlace de hidrógeno intramolecular en los compuestos 2,1-HNA, 3,2-HNA y 1,2-HNA, los cálculos predicen para la banda  $n, \pi^*$  una disminución de sus energías de transición. Sin embargo, esto estaría en contradicción con evidencias experimentales anteriormente mencionadas.

### 5.2.2 Estados electrónicos $\pi, \pi^*$

De acuerdo con la correlación de estados con naftaleno, los estados electrónicos  $\pi, \pi^*$  de menor energía en 1-NA y 2-NA han sido previamente asignados a los estados  ${}^1L_b$  y  ${}^1L_a$ , de menor y mayor energía, respectivamente [8]. En la Figura 5.4 se ilustra, con base en el modelo de Platt, el efecto que ejercería un sustituyente, dador de electrones, en las posiciones 2 y 4 de 1-NA sobre las bandas electrónicas a los estados  ${}^1L_b$  y  ${}^1L_a$ .

La Figura 5.5a muestra un diagrama de correlación de energías de los estados electrónicos excitados, obtenidos a partir de las frecuencias de los máximos del espectro de absorción en soluciones de ciclohexano de 1-NA, y sus derivados (Tabla XVI). Esta correlación adscribe al estado electrónico  $\pi, \pi^*$  de menor energía como un estado  ${}^1L_b$ . Puesto que un sustituyente en la posición 2 de 1-naftaldehído estabilizaría principalmente esta transición respecto de la primera transición  $\pi, \pi^*$  de 1-NA ( $1500 \text{ cm}^{-1}$  para 2,1-MNA y en  $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$  para 2,1-HNA) y considerando que la estabilización de la segunda transición es de aproximadamente  $500 \text{ cm}^{-1}$ , tal correlación proporciona una asignación coherente con las tendencias que cabe esperarse desde el modelo de Platt.

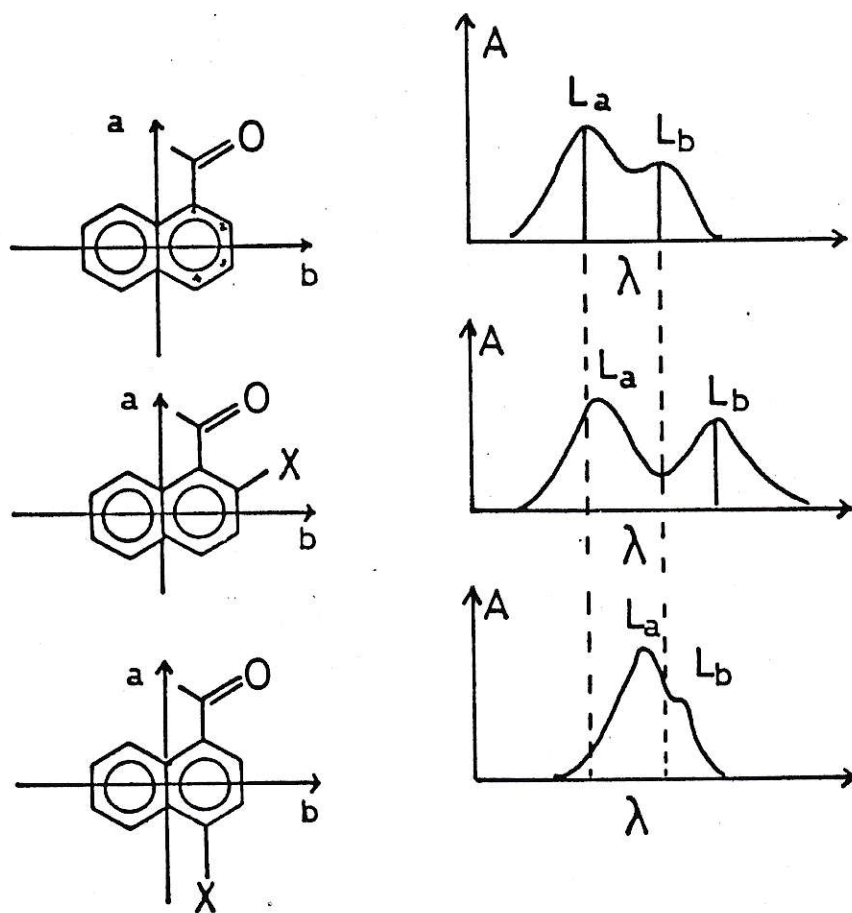


Figura 5.4 Efecto del sustituyente en las transiciones electrónicas  $A \rightarrow {}^1L_b$  y  $A \rightarrow {}^1L_a$  de 1-naftaldehído.

En forma análoga, el segundo estado electrónico  $\pi, \pi^*$  de mayor energía es caracterizado, en una aproximación de orden cero, como  $^1L_2$ , puesto que el sustituyente en posición 4 estabiliza este estado en  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el estado  $^1L_b$  la estabilización es menor que  $500 \text{ cm}^{-1}$ , respecto de 1-NA, cuando se analizan las frecuencias de los máximos de absorción.

El efecto del sustituyente en 2-NA puede analizarse de manera análoga a 1-NA; su diagrama de correlación de niveles de energía se ilustra en la Figura 5.6a. En este diagrama notamos que una sustitución en la posición 3 del naftaldehído produce una mayor estabilización en la primera transición electrónica  $\pi, \pi^*$ , correspondiente al estado  $^1L_b$  de 2-NA. Esta estabilización es predicha correctamente por el modelo de Platt, ya que un sustituyente en esta posición afectaría mayormente el estado electrónico  $^1L_b$  de 2-NA por extensión de la conjugación en dicho eje de polarización. Por lo tanto esto nos permite caracterizar la primera transición  $\pi, \pi^*$  en 3,2-MNA y 3,2-HNA como  $^1L_b \leftarrow A$ . La segunda transición presenta una menor estabilización respecto de la primera, asignándose como la transición  $^1L_2 \leftarrow A$ .

A modo de comparación, diagrama de niveles de energías similares a los obtenidos a partir de los resultados experimentales, se presentan en la Figuras 5.5b y 5.6b con las energías de transición provenientes de los

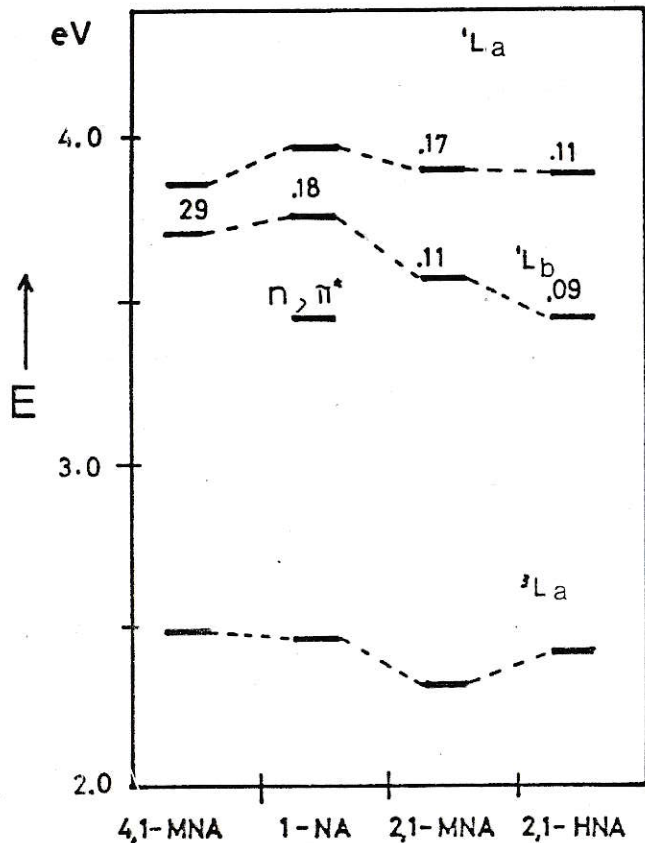
cálculos CNDO/S (Tabla IX))

Del diagrama 5.5b, los estados  $^1L_b$  y  $^1L_a$  CNDO/S, de 1-NA y derivados, siguen la misma tendencia experimental, aun cuando los estados  $^1L_a$  en 2,1-MNA y 2,1-HNA se desestabilizan ligeramente. En los compuestos de 2-NA y derivados, también se observa un buen acuerdo (Figura 5.6b); los niveles de energía siguen una tendencia al aumento de la diferencia de energía entre los estados electrónicos  $^1L_a$  y  $^1L_b$  en la serie 2-NA, 3,2-MNA y 3,2-HNA.

Además de este análisis comparativo con los cálculos CNDO/S realizados, en base al efecto del sustituyente sobre los estados electrónicos  $^1L_a$  y  $^1L_b$ , otras observaciones son pertinentes destacar:

a. Una comparación de los valores de energía calculados con la frecuencia de los máximos en los espectros de absorción en soluciones de ciclohexano, permite apreciar un acuerdo con las transiciones  $\pi, \pi^*$  de los 1-NA, encontrándose una desviación promedio de aproximadamente  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (0.02 eV.). Para los 2-naftaldehídos los valores calculados para la transición al estado  $^1L_b$  difieren en aproximadamente en  $2700 \text{ cm}^{-1}$  respecto de los valores experimentales, en cambio para la segunda transición, los valores calculados prácticamente coinciden con los valores experimentales de frecuencias de los máximos de absorción. Para los estados electrónicos tripletes, las energías CNDO/S-CI del primer estado excitado se encuentra mucho

a) ENERGIAS EXPERIMENTALES



b) ENERGIAS CNDO/S

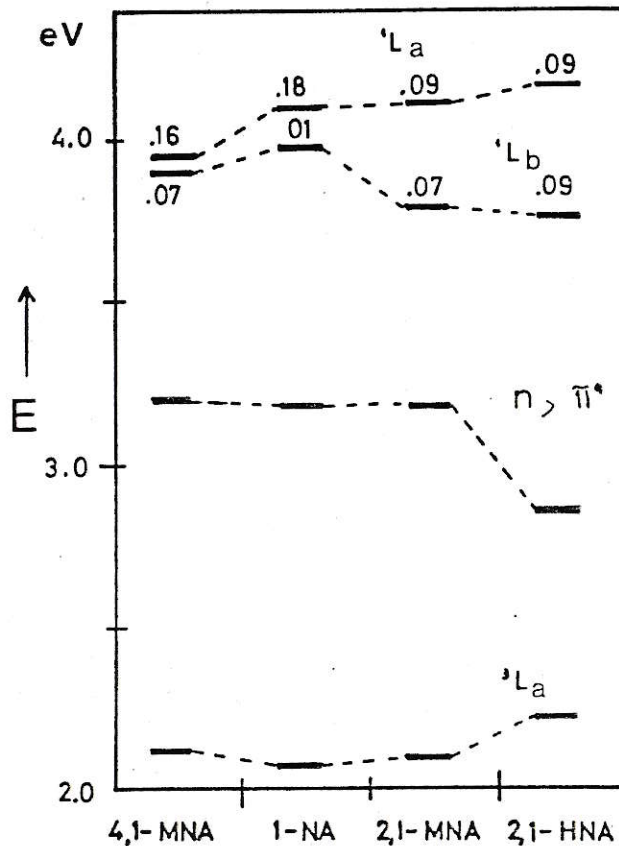
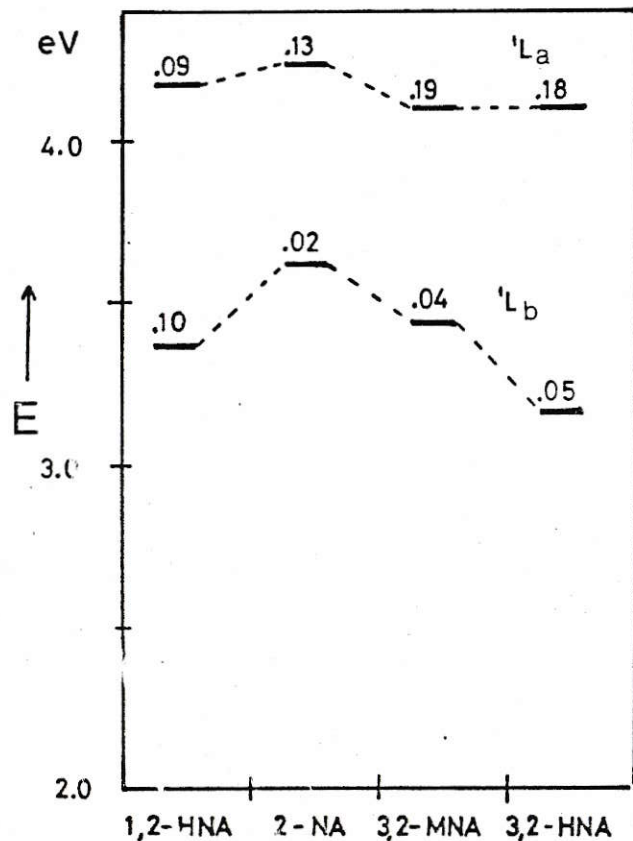


Figura 5.5 Correlación de niveles de energía de estados electrónicos excitados de 1-naftaldehidos y derivados.

a) ENERGIAS EXPERIMENTALES



b) ENERGIAS CNDO/S

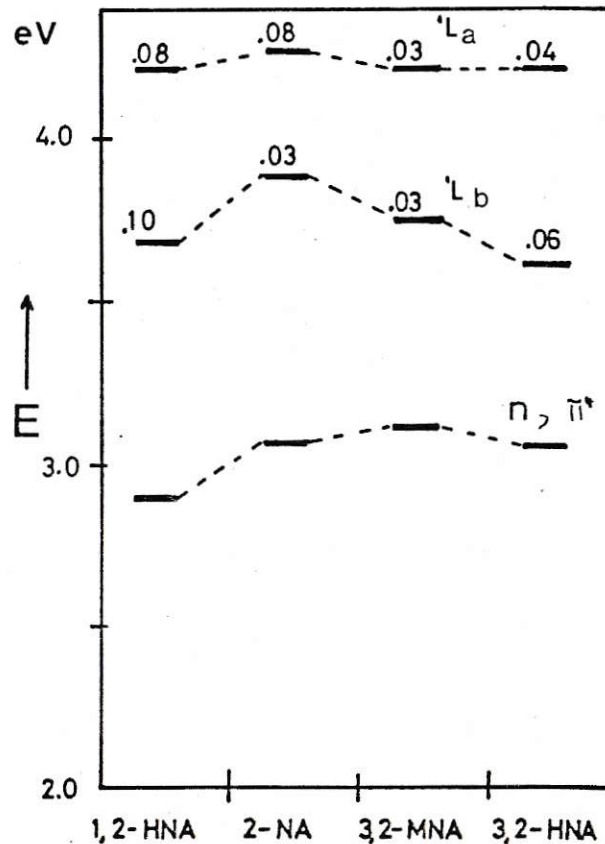


Figura 5.6 Correlación de niveles de energía de estados electrónicos excitados de 2-Naftaldehído y derivados.



más estabilizada respecto de los valores experimentales, y es así que los valores obtenidos se encuentran en promedio  $2300 \text{ cm}^{-1}$  (0.28 eV) por debajo de los experimentales. Ya en otros estudios de especies moleculares diferentes ha sido reportado este hecho [44].

b. En los cálculos CNDO/S de los compuestos 1-NA, 4,1-MNA y 2,1-MNA con el grupo carbonilo fuera del plano, (rotación del enlace carbonilo  $C_{60}-CHO$ , Figura 4.7) la transición electrónica  $S_0 \rightarrow S_1$ , presenta fuerza de oscilador distinta de cero dada la mezcla entre los orbitales moleculares  $n$  y  $\pi$ , producto de la no planaridad sistema molecular. Respecto a las energías de transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  singuletes y tripletes, para estos casos, no se observan cambios muy drásticos, mostrando la escasa incidencia de la variación de la geometría del grupo carbonilo, en este tipo de transiciones.

c. En la Figura 5.7 se muestran las variaciones de las densidades de carga neta (CNDO/S) por grupo molecular en los estados electrónicos  $\pi, \pi^*$  respecto del estado fundamental. De esta Figura se desprende que:

- i. Los grupos sustituyentes  $CH_3$  y  $OH$  presentan un comportamiento similar en las transiciones electrónicas, en el sentido de que entregan la misma cantidad de carga al resto del sistema molecular, aproximadamente 5% de un electrón.
- ii. El comportamiento de transferencia de carga en los compuestos derivados, es similar en ambas transiciones

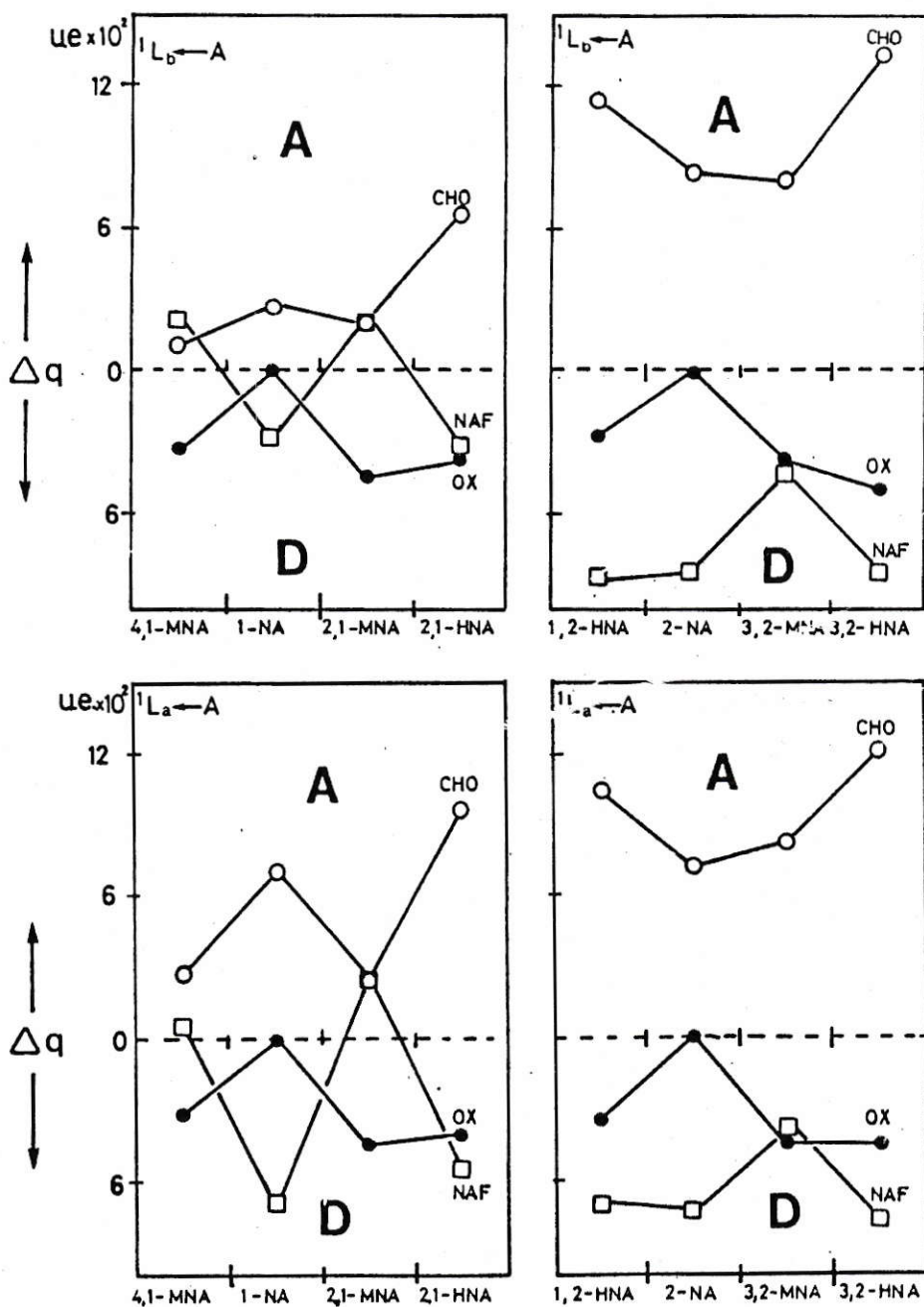


Figura 5.7 Variaciones de carga neta (CNDO/S) por grupo molecular  $\pi$  en las transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  en compuestos naftaldehídicos.

electrónicas, debido a que la composición de configuraciones es la misma en ambas transiciones aun cuando con diferente ponderación.

iii. En los derivados de 2-NA, el sistema aromático actúa como dador de carga hacia el grupo carbonilo, siendo mejor dador que los grupos sustituyentes OH y OMe, aun cuando este último sustituyente, disminuye su efecto como dador respecto de 2-NA. Por el contrario, en los derivados metoxilados de 1-NA el sistema aromático actúa como aceptor de carga.

### 5.2.3 Enlace de hidrógeno intermolecular

El efecto del enlace de hidrógeno intermolecular en los estados electrónicos excitados de los compuestos naftaldehídicos, puede ser analizado a través de una comparación de los espectros de absorción en soluciones de metanol y ciclohexano, y en los cálculos de orbitales moleculares CNDO/S - CI realizados para los "complejos" soluto...agua, mostrados en la Tabla XIV. En la realización de estos cálculos se hicieron dos consideraciones:

1. Desde el punto de vista energético, tanto en los cálculos CNDO/2 y CNDO/S, agua y metanol presentan efectos similares para el estado basal (ver Figura 4.9 ) y

excitados. Esto último se muestra en la Tabla XIII en que las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  no difieren en más de  $80 \text{ cm}^{-1}$  en los complejos 2-NA...agua y 2-NA...metanol. Por esta razón, y junto al menor tiempo computacional empleado en el cálculo para sistemas con menos centros atómicos, hemos considerado el efecto del agua en la realización de este estudio.

2. A fin de apreciar el efecto del enlace de hidrógeno intermolecular sobre las transiciones electrónicas  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ , la molécula de agua se ubica de modo que los enlaces C=O y H-O del agua sean colineales,  $(\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{O}^{\text{H}})$  logrando el mejor grado de interacción.

El análisis experimental del efecto del solvente es realizado considerando la totalidad del espectro, puesto que un estudio basado solamente en las diferencias de las frecuencias de los máximos de absorción podría llevar a conclusiones erróneas ya que existen situaciones de proximidad de bandas con intensidades comparables que producen distorsiones en la posición de los máximos de absorción.

En las Figuras 5.8 y 5.9 se muestran los espectros de absorción de los compuestos estudiados en soluciones de ciclohexano (en línea continua) y en soluciones de metanol (en línea discontinua). Además, junto a los espectros se encuentran su correspondiente diagrama de niveles de energía CNDO/S de los estados  $n, \pi^*$  y  $\pi, \pi^*$  de

los solutos aislados (S), (Tabla XIV) y sus correspondientes estados del complejo soluto...agua (S...a, Tabla XIV).

Respecto a las Figuras 5.8 y 5.9 se observa lo siguiente:

a. En general, los espectros de absorción de 1- y 2-naftaldehído, y sus derivados metoxilados, en soluciones de metanol, se presentan desplazados hacia menores energías respecto a los de ciclohexano. Estos corrimientos batocrómicos son explicados en términos de que la interacción por enlace hidrógeno con el solvente estabiliza mayormente el estado excitado que el fundamental.

b. Los desplazamientos espectrales en los hidroxiderivados no tienen la claridad mostrada en los derivados metoxilados; es así como en 2,1-HNA y 1,2-HNA se observan pequeños desplazamientos de las bandas de absorción hacia el rojo en los espectros en metanol, y en 3,2-HNA se observa un claro desplazamiento al azul en la primera banda y un leve desplazamiento hacia el rojo en la segunda. Los pequeños desplazamientos espectrales producidos por solventes que forman enlace de hidrógeno con solutos que presentan enlace de hidrógeno intramolecular, son explicadas por Dearden y Forbes [45] que estudian este tipo de interacciones en salicilaldehído, en términos de la competencia de los enlaces intra e intermolecular. Esto significa que mientras el enlace intramolecular tiende a

producir corrimientos batocrómicos en las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ , un debilitamiento del enlace de hidrógeno intramolecular por efecto del solvente, tenderá a producir corrimientos hipsocrómicos en estas mismas transiciones. En los compuestos 2,1-HNA y 1,2-HNA la incidencia energética del enlace de hidrógeno intermolecular sobre el intramolecular, se pone de manifiesto en la pérdida de estructura vibracional en soluciones de metanol respecto a las de ciclohexano, lo que los hace muy similar, en uno de ellos (2,1-HNA), en su forma al espectro de 2,1-MNA en solución de metanol (Figura 5.8); junto a este hecho, tenemos que el corrimiento al azul del máximo de absorción de 2,1-HNA en soluciones de metanol respecto a ciclohexano (Tablas XVI y XVII), tiende hacia el máximo de absorción del compuesto metoxilados en metanol, al igual como se observa para el caso de 3,2-HNA. Presentándose, por lo tanto, un cuadro similar al descrito por Dearden y Forbes [45].

c. Dado que el rendimiento cuántico de fluorescencia es dependiente de la diferencia de energía entre los estados  $n, \pi^*$  y  $\pi, \pi^*$ , el análisis de la competencia entre los enlaces de hidrógeno inter e intramolecular, realizado en el punto anterior, puede ser complementado con los datos de rendimiento cuántico de fluorescencia de estos compuestos. En la Tabla XXI, los compuestos que no poseen enlace de hidrógeno intramolecular, 2,1-MNA, 3,2-MNA, presentan aumento en la intensidad de la

fluorescencia cuando se pasa de soluciones de ciclohexano a NNDMFA y metanol. Esto puede ser explicado en términos de la polaridad de la NNDMFA, que aumenta la diferencia de energía entre los estados  $n, \pi^*$  y  $\pi, \pi^*$ , diferencia que se incrementa aun más en soluciones de metanol, producto del enlace de hidrógeno intramolecular, complementario al efecto de polaridad del solvente [46]. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia de los compuestos que presentan enlace de hidrógeno intramolecular (2,1-HNA, 3,2-HNA y 1,2-HNA) son mayores en solución de NNDMFA que en metanol, siendo 1,2-HNA aún mayor en ciclohexano que en metanol. Esto apuntaría que la diferencia de energía entre los estados  $\pi, \pi^*$  y  $n, \pi^*$  en soluciones de metanol sería menor que en NNDMFA. En este caso no se presenta el efecto complementario de polaridad y enlace de hidrógeno intermolecular en los estados electrónicos antes mencionados, dada la competencia entre los enlaces de hidrógeno inter e intramolecular por el oxígeno del grupo carbonilo, debilitándose el enlace de hidrógeno intramolecular. El efecto del debilitamiento de este enlace desestabilizaría el estado electrónico  $\pi, \pi^*$  y estabilizaría el estado electrónico  $n, \pi^*$ , respecto de un solvente que no presenta enlace de hidrógeno intermolecular con el oxígeno del grupo carbonilo, como NNDMFA.

d. Los diagramas de niveles de energía CNDO/S correspondientes a los sistemas soluto...agua muestran, en general, buena correlación cualitativa con los espectros. Así las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  a los estados electrónicos  ${}^1L_a$  y  ${}^1L_b$ , los cálculos muestran un desplazamiento de estas transiciones al rojo. Como caso de excepción se sitúa el 3,2-HNA, que experimentalmente presenta un desplazamiento al azul de la primera banda de absorción, mientras que el cálculo determina un corrimiento hacia el rojo. Esto último, pueda deberse a que el método de cálculo empleado no describe correctamente los enlaces débiles y/o la complejidad de las interacciones entre solvente y soluto no consideradas en la simplicidad del modelo empleado.

e. Los derivados de 2-NA muestran una mayor estabilización en energía de la primera transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  que los derivados de 1-NA, esto guarda relación con el mayor grado de transferencia de carga, preferentemente de los anillos hacia el grupo carbonilo, que presentan los derivados de 2-NA respecto a los 1-NA. Este mayor grado de transferencia de carga haría más favorable la interacción del estado excitado con el solvente produciéndose una mayor estabilización, relativa al estado basal.

f. Respecto de las transiciones electrónicas  $n \rightarrow \pi^*$  en los diagramas de niveles de energía CNDO/S-CI, de las Figuras 5.8 y 5.9, presentan importantes desplazamientos



hipsocrómicos de los complejos S...a respecto de S, debido a que la formación del enlace de hidrógeno intermolecular estabiliza fuertemente el orbital molecular n.

g. Existe una diferencia cuantitativa en los desplazamientos en los estados  $n, \pi^*$  de los 1-NA respecto de los 2-NA, de acuerdo a los cálculos CNDO/S. Mientras los primeros presentan desplazamientos de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  en promedio, los segundos de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  como promedio; esto último guarda directa relación con las propiedades fluorescentes de estos compuestos, aspecto que será discutido en la siguiente sección.

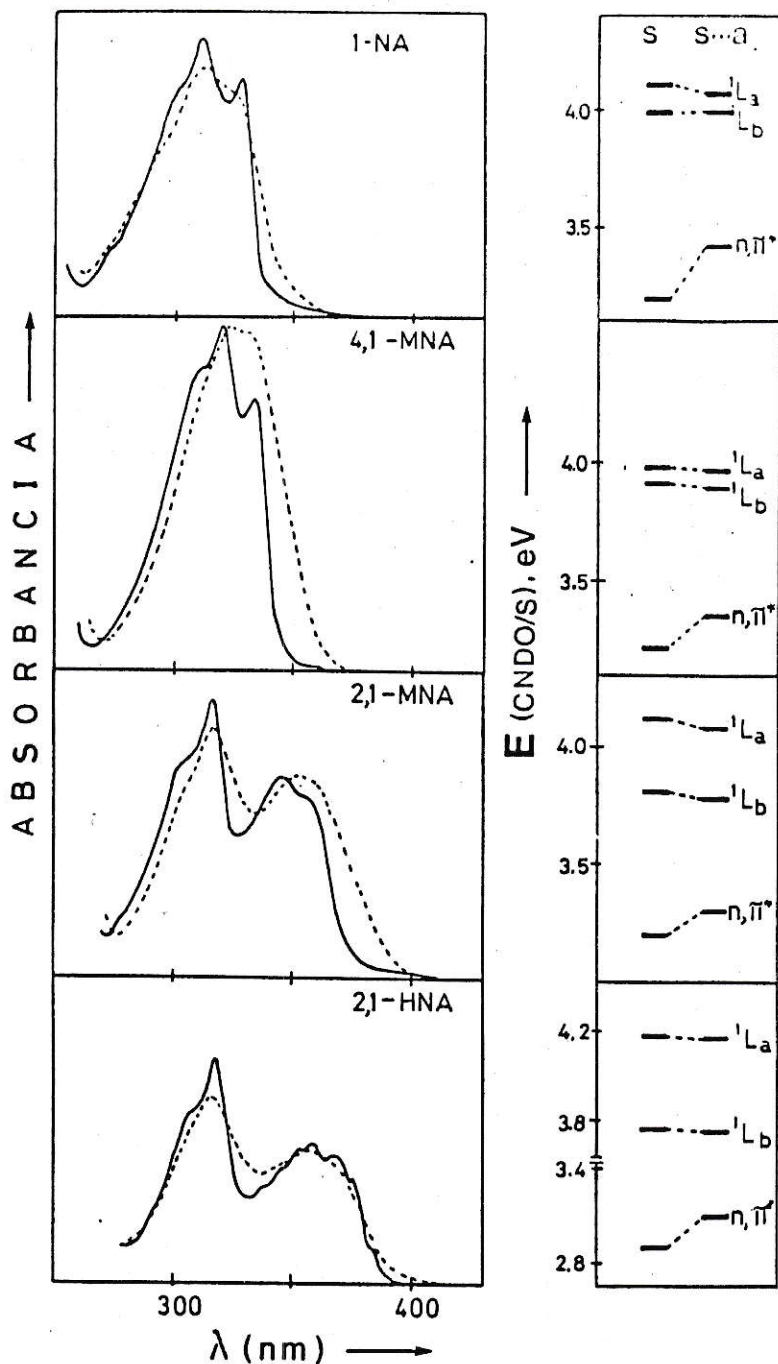


Figura 5.8

Espectros de absorción de 1-NA y derivados en soluciones de ciclohexano (—) y en metanol (- - -) y en metanol (- - -) y diagramas de energías (CNDO/S) solutos (S) y "complejos" soluto...agua (S...a).

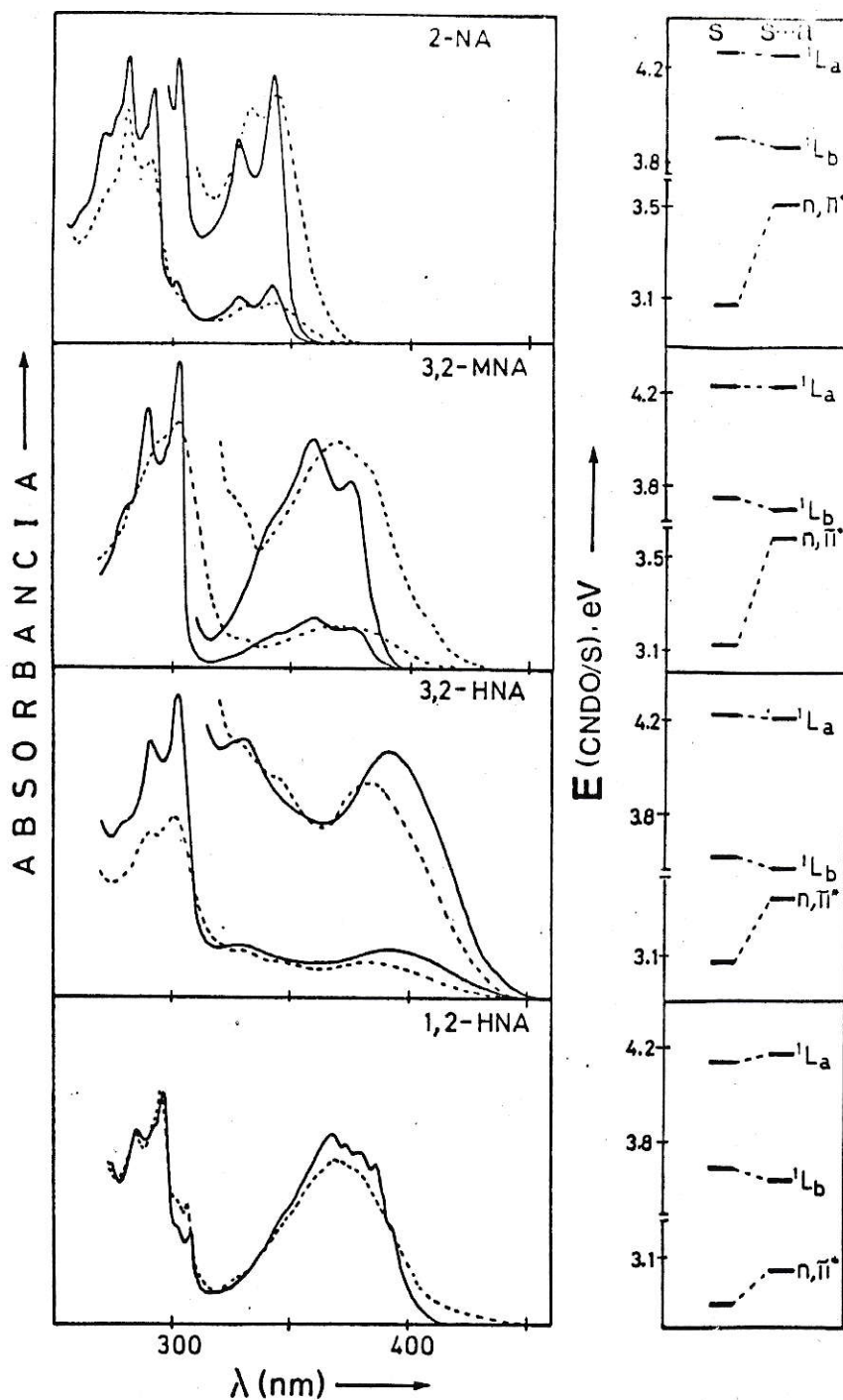


Figura 5.9 Espectros de absorción de 2-NA y derivados en soluciones de ciclohexano (—) y metanol (---) y diagramas energías (CNDO/S) de solutos (S) y "complejos" soluto...agua,(s...a)

### 5.3. PROPIEDADES LUMINISCENTES

#### 5.3.1 Fluorescencia

Con base en los rendimientos cuánticos de fluorescencia de los naftaldehidos que se presentan en la Tabla XXI, se propone una clasificación de estos compuestos en tres grupos en función de la intensidad de fluorescencia que presentan en soluciones de ciclohexano y metanol. Esta son: (a) sistemas no fluorescentes, cuyo rendimiento cuántico es estimado en  $10^{-5}$ , (b) débilmente fluorescentes, cuyos rendimientos cuánticos se encuentran en el rango de  $10^{-5}$  a  $10^{-3}$  y (c) fluorescentes, de rendimientos cuánticos en el rango  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$ . En la Tabla XXVI se muestran los sistemas moleculares que pertenecen a cada uno de estos grupos, junto al rango de rendimientos cuánticos que los identifica además del rango de constantes velocidad de desactivación radiativa del primer singulete excitado ( $k_F^0$ ) y el rango de constantes de velocidad de desactivación no radiativa del primer singulete excitado a algún estado triplete excitado ( $k_{ST}$ ) determinadas mediante la ecuación  $k_{ST} = k_F^0 (1 - \phi_F) / \phi_F$ , dado que la diferencia de energía entre el estado fundamental y excitado esta por sobre las 70 Kcal/mol [47].

TABLA XXVI

Clasificación de los compuestos naftaldehídos según sus rendimientos cuánticos de fluorescencia en solución (a)

NO FLUORESCENTES		
	$k_F^o = 10^6 \text{ s}^{-1}$ (b)	$\phi_F \approx 10^{-5}$ $k_{ST} \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (c)
COMPUESTO	CICLOHEXANO	METANOL
1-NA	X	X
4, 1-MNA	X	X
2, 1-MNA	X	
2-NA	X	
DEBILMENTE FLUORESCENTES		
	$k_F^o = [2 \times 10^7, 5 \times 10^7] \text{ s}^{-1}$	$\phi_F = [10^{-5}, 10^{-3}]$ $k_{ST} = [10^{11}, 10^{10}] \text{ s}^{-1}$
COMPUESTO	CICLOHEXANO	METANOL
2, 1-MNA		X
2, 1-HNA	X	X
2-NA		X
3, 2-MNA	X	
3, 2-HNA	X	
FLUORESCENTES		
	$k_F^o = [6 \times 10^6, 4 \times 10^7] \text{ s}^{-1}$	$\phi_F = [10, 10]$ $k_{ST} = [10^8, 10^{10}] \text{ s}^{-1}$
COMPUESTO	CICLOHEXANO	METANOL
3, 2-MNA		X
3, 2-HNA		X
1, 2-HNA	X	X

a. Indica si pertenece a la clasificación de grupo, de acuerdo a su fluorescencia en el solvente en cuestión.

b. Calculada del espectro absorción de benzaldehído.

c.  $k_{ST} = k_F^o (1 - \phi_F) / \phi_F$

La Tabla XXVI muestra que los compuestos naftaldehídicos pueden ser clasificados de acuerdo a su fluorescencia en uno u otro grupo, dependiendo del solvente en que se encuentre. Ya en otros estudios realizados en este laboratorio (3,5-dimetoxibenzaldehído [46]) se ha observado este cambio en las propiedades fluorescentes inducido por el solvente, siendo atribuidas a la formación de enlace hidrógeno complementado por el efecto estabilizador de la polaridad del solvente. En los sistemas en estudio estos efectos parecieran ser capaces de producir una inversión en los estados electrónicos  $n, \pi^*$  y  $\pi, \pi^*$ , dado que es posible transformar moléculas no fluorescentes en débilmente fluorescente; o aumentar la diferencia de energía entre estos mismos estados para transformar sistemas moleculares débilmente fluorescentes en fluorescentes, de acuerdo a la definición de Tabla XXVI.

De la clasificación de la Tabla XXVI y las frecuencias de los máximos de absorción de la Tabla XVI, se propone un diagrama de niveles de energía y un posible mecanismo de desactivación del primer estado excitado singlete, para cada grupo de moléculas de la clasificación antes mencionada. De esta manera se tiene para:

a) Compuestos no fluorescentes. Dado que el valor de  $k_f^0$  ( $\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) que presentan estos compuestos su primer estado electrónico singlete es de naturaleza  $n, \pi^*$  [48].

El alto valor de  $k_{ST} \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$  nos indica que la desactivación del primer estado excitado singulete es via cruce inter-sistemas hacia un estado excitado triplete  $\pi, \pi^*$ , proceso que es altamente permitido por reglas de selección de El Sayed [49], mediante acoplamiento espín-órbita. Es posible argumentar que el cruce es de la forma  $S_1(n, \pi^*) \rightsquigarrow T_3(\pi, \pi^*)$ , desactivándose via conversión interna  $T_3(\pi, \pi^*) \rightsquigarrow T_2(n, \pi^*) \rightsquigarrow T_1(\pi, \pi^*)$ . Esta proposición difiere de la de Kitamura y Baba [7], quienes sugieren que el cruce se realiza por acoplamiento espín-órbita entre  $S_1(n, \pi^*)$  y  $T_1(\pi, \pi^*)$ . Esto es poco probable puesto que la separación energética de estos estados es de aproximadamente 20 Kcal/mol, lo que haría que  $k_{ST}$ , sea bastante menor que  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Los niveles de energía de los estados electrónicos para este grupo de moléculas es descrito en la Figura 5.10, en donde las líneas continuas representan valores experimentales típicos, y las discontinuas representan valores estimados, respondiendo a las reglas de El Sayed, en consideración a los datos de los cálculos CNDO/S sin CI.

b) **Compuestos débilmente fluorescentes.** Dado los valores de constante de velocidad de desactivación radiativa en este grupo de moléculas, el primer estado electrónico excitado es característico de un estado emisor  $\pi, \pi^*$

[48]. Por tanto, este estado debe encontrarse a energías ligeramente inferiores al estado  $n, \pi^*$ , ya sea por el efecto del sustituyente que estabiliza el estado L, o al efecto del enlace de hidrógeno cuyo efecto principal es la desestabilización del estado electrónico  $n, \pi^*$ .

Puesto que  $k_{ST} \gg k_F^0$ , el cruce de intersistema hacia algún estado triplete sigue siendo el proceso de desactivación predominante, y dado su alto valor, debe corresponder a un proceso permitido por reglas de selección de El Sayed. De esta forma, es probable el cruce  $S_1 (\pi, \pi^*) \rightsquigarrow T_3 (n, \pi^*)$ , ya que en este caso resulta difícil discernir de acuerdo a nuestros datos, si el tercer estado triplete se trata de un estado  $n, \pi^*$  o  $\pi, \pi^*$ , ya que estos estados estarían energéticamente muy cercanos. Los niveles de energía de los estados electrónicos de este grupo de moléculas se describen en la Figura 5.11. Los valores de energía del estado  $S_2 (n, \pi^*)$  se encuentran desestabilizados en  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  (0.15 eV) respecto del mismo estado en los compuestos no fluorescentes, según Figuras 5.10 y 5.11, producto del efecto del enlace de hidrógeno intermolecular en 2,1-MMA y/o del enlace de hidrógeno intramolecular en 2,1-HNA.

c) **Compuestos fluorescentes.** Dado el valor de  $k_F^0$ , el primer estado excitado singulete es de naturaleza  $\pi, \pi^*$ , al igual que en el caso anterior, encontrándose estabilizado en aproximadamente  $1600 \text{ cm}^{-1}$  según datos CNDO/S-CI,



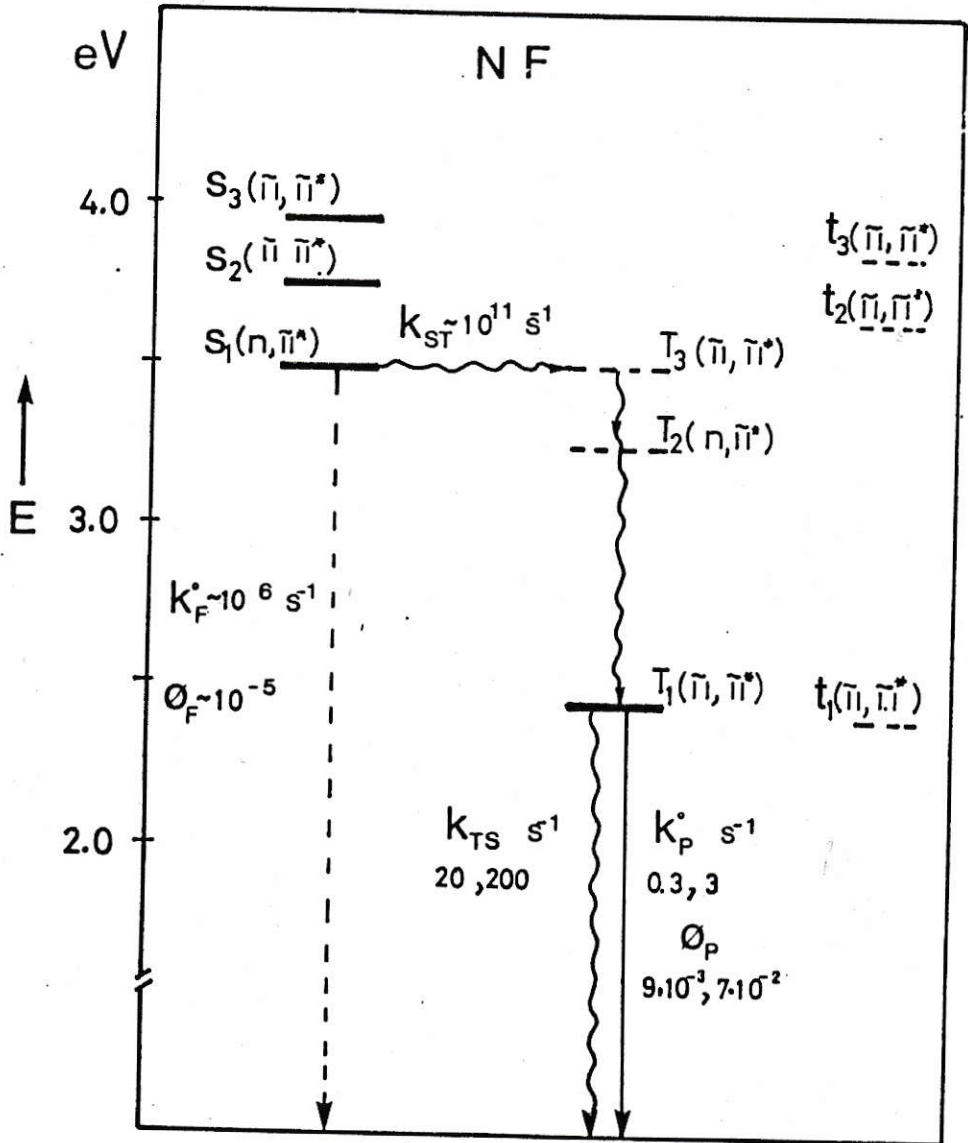


Figura 5.10 Cuadro fotofísico de sistemas moleculares no fluorescentes (NF). Energías típicas experimentales (—). Energías obtenidas con base en las reglas de El Sayed (— —  $\bar{t}_i$ ). Energías CNDO/S sin CI. — —  $\bar{t}_i$

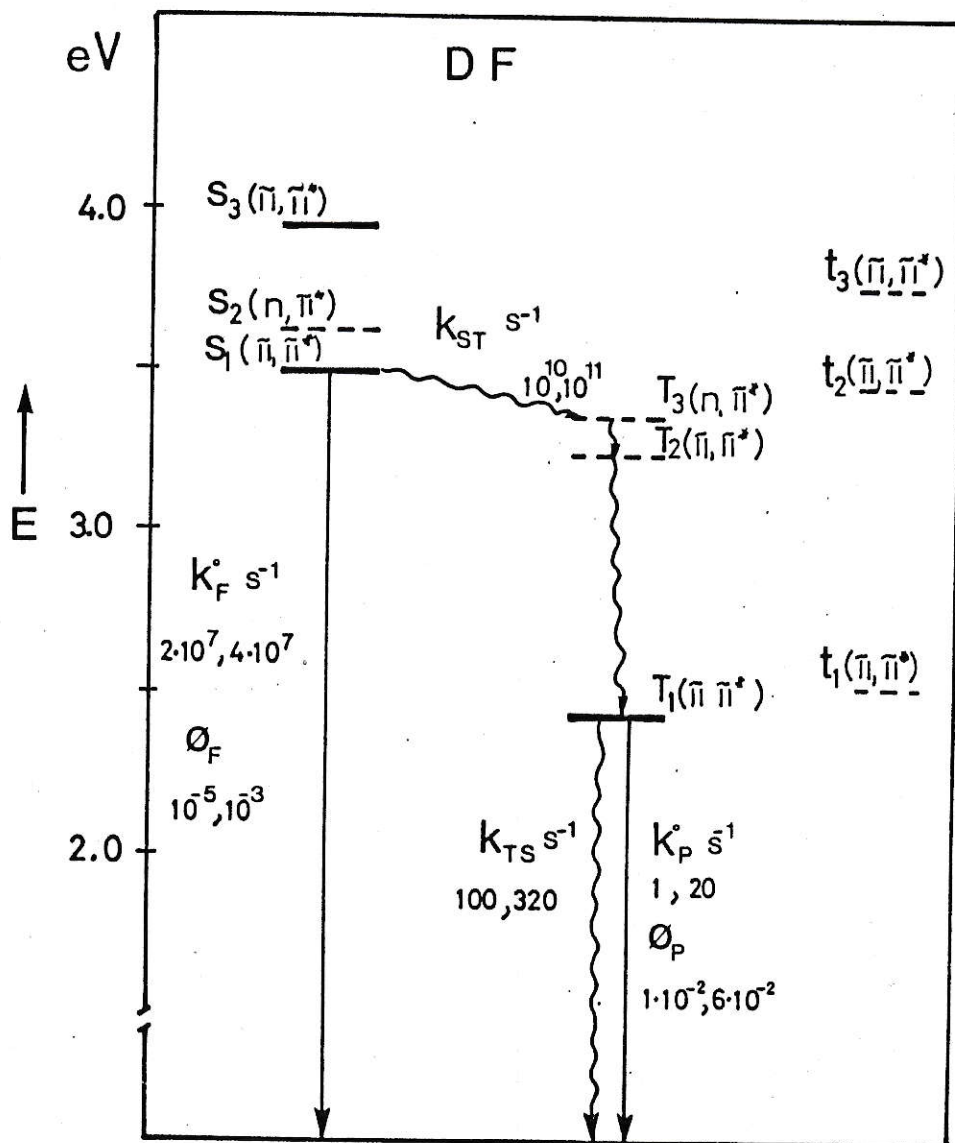


Figura 5.11 Cuadro fotofísico de sistemas moleculares debilmente fluorescentes (D F). Energías típicas experimentales (—). Energías obtenidas con base en las reglas de El Sayed (- - -). Energías CNDO/S sin CI. - - - -  $t_i$

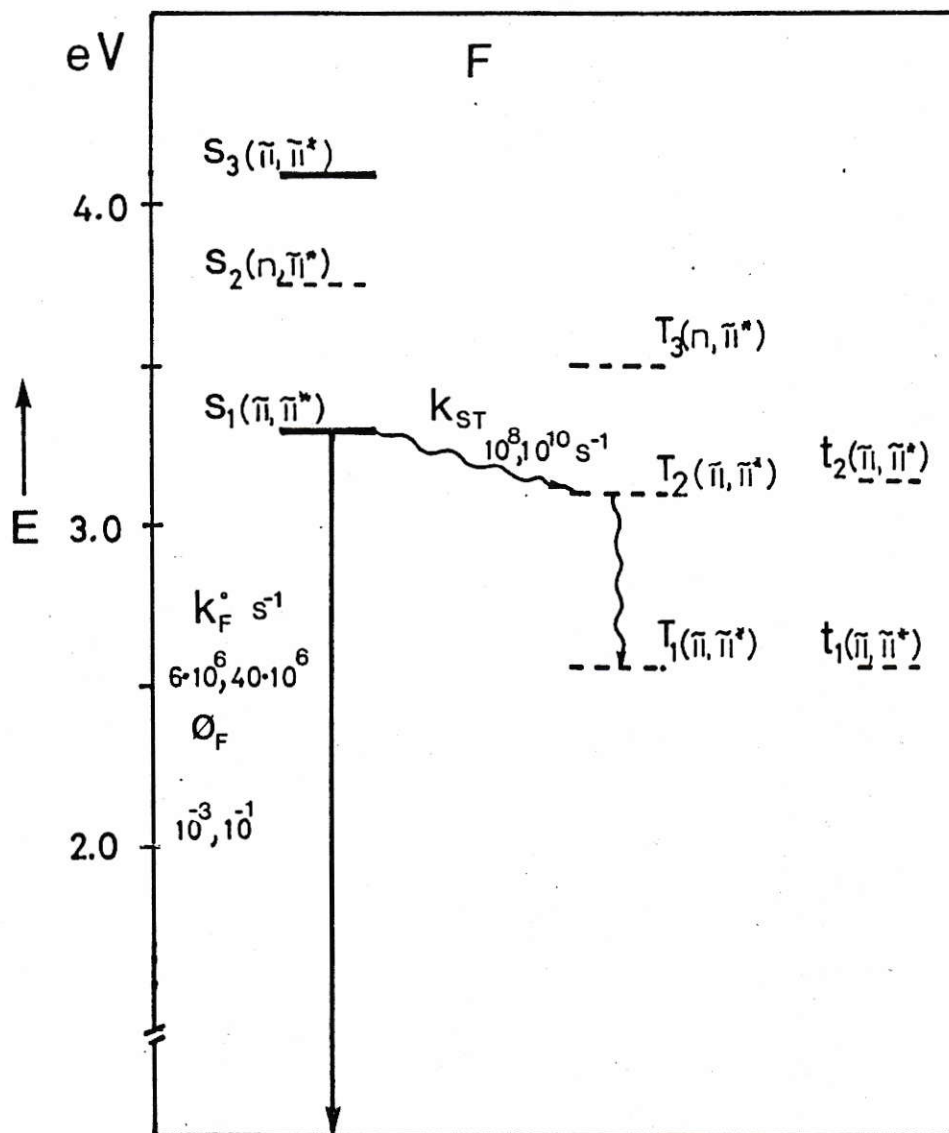


Figura 5.12 Cuadro foto físico de sistemas moleculares fluorescentes ( F ). Energías típicas experimentales ( — ). Energías obtenidas con base en las reglas de El Sayed ( - - -  $T_i$  ). Energías CNDO/S sin CI. - · -  $t_i$

respecto de los compuestos del segundo grupo, debido a que el sustituyente estabiliza preferentemente el estado  $^1L_b$ . Como  $k_{ST} > k_F^0$ , el proceso de desactivación hacia el triplete sigue siendo determinante, sólo que el valor de  $k_{ST}$  disminuye en 2 ó 3 órdenes de magnitud que en los anteriores casos y son característicos de transiciones  $S \rightsquigarrow T$  prohibidas por las reglas de selección de El Sayed, es decir, el cruce de intersistemas sería del tipo  $S_1(\pi, \pi^*) \rightsquigarrow T_2(\pi, \pi^*)$ .

En la Figura 5.12 se encuentra el diagrama de niveles de energías para este grupo de moléculas. El valor de energía del estado  $S_2(n, \pi^*)$ , de acuerdo a los datos CNDO/S, se estima en alrededor  $2500 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 0.30 \text{ eV}$ ), desplazados hacia mayores energías que en los compuestos no fluorescentes.

### 5.3.2 Fosforescentes

Empleando las ecuaciones /2.39/ y /2.40/ es posible determinar parámetros de desactivación del estado triplete como  $k_p^0$ , constante de velocidad radiativa y  $k_{T3}$ ; constante de velocidad no radiativa del triplete al singulete basal. Estas constante de velocidad se encuentran en la Tabla XXVII.

Los rangos de variación de estas constantes de velocidad y de los rendimientos cuánticos de fosforescencia se encuentran completando los cuadros fotofísicos de los compuestos clasificados como no fluorescentes (1-NA, 4,1-MNA y 2,1-MNA en DMBP) y débilmente fluorescentes (2,1-MNA en EPA y 2,1-HNA), mostrados en las Figuras 5.10 y 5.11, respectivamente.

Dado los bajos valores de las constantes de velocidad para el proceso radiativo  $k_p^0$ , el estado triplete emisor de estos compuestos es concordante con un estado del tipo  $\pi, \pi^*$ . Esta asignación está basada en los estudios de polarización de fosforescencia de 1-NA, realizados por Lim y col. [6], y por los cálculos CNDO/S aquí reportados, en donde el estado triplete de menor energía de tipo  $\pi, \pi^*$  corresponde al descrito en la aproximación de orden cero como el estado  $^3L_a$  (Figuras 5.5 y 5.6).

Una asignación de algunas de las bandas vibrónicas que presentan los espectros de fosforescencia de 4,1-MNA, 2,1-MNA y 2,1-HNA, pueden ser propuestas con base en el estudio de Lim y col.[6] en 1-NA. Dado que la estructura vibrónica al pasar desde 1-NA a los derivados 4,1-MNA, 2,1-MNA y 2,1-HNA no experimenta mayores variaciones por efecto del sustituyente (ver Tabla XX) [42], una asignación de estas bandas vibrónicas se presentan en la Tabla XXVIII.

TABLA XXVII

Constantes de velocidad de fosforescencia  $k_p^0$  y de cruce intersistemas  $k_{TS}$  en  $s^{-1}$ , de compuestos 1-NA y derivados en soluciones de DMBP y EPA a 77 K.

COMPUESTO	DMBP		EPA	
	$k_p^0$	$k_{TS}$	$k_p^0$	$k_{TS}$
1-NA	0.34	38	0.63	62
4,1-MNA	2.0	30	1.4	30
2,1-MNA	2.5	198	1.0	99
2,1-HNA	19.3	313	4.0	121

## TABLA XXVIII

Asignación de las bandas vibracionales de los espectros de fosforescencia de 4,1-MNA 2,1-MNA y 2,1-HNA.

MODO VIBRACIONAL	BANDAS VIBRONICAS ( $\text{cm}^{-1}$ )				
		1-NA(a, b)	4,1-MNA	2,1-MNA	2,1-HNA
Vib. aromat. fuera del plano	DMBP EPA	540	580 560	550 560	610 600
Vib. C-H (CHO) fuera del plano	DMBP EPA	980	960 950	920 900	1160 1200
Vib. aromat. de estiramiento.	DMBP EPA	1530	1500 1530	1470 1470	1550 1520
Vib. C-H (CHO) de estiramiento	DMBP EPA		2960 2910	2900 2890	2860 2820

a. Lim y col. [6]

b. EPA.

El mayor desplazamiento al azul de las vibraciones fuera del plano molecular del enlace C-H en el grupo aldehído de 2,1-HNA ( $1200\text{ cm}^{-1}$ ) respecto de 1-NA ( $980\text{ cm}^{-1}$ ), puede ser atribuido al efecto del enlace de hidrógeno intramolecular que presenta este derivado [50].

Debido a que  $k_{T_3} > k_p^0$  (Tabla XXVII) para todos los compuestos estudiados, el proceso de desactivación del estado triplete al estado singulete basal es preferentemente no radiativo. Esto es explicable por medio de que modos vibracionales fuera del plano molecular, que se evidencian de la estructuras vibrónica de los espectros de fosforescencia, producen aumento en los factores de Franck-Condon, cuyo efecto principal es sobre la constante de velocidad del proceso no radiativo [51].

Los espectros de fosforescencia de 1-NA y sus metoxi derivados, en soluciones de DMBP y EPA, presentan la banda 0,0 como la de mayor intensidad. Esto nos indica que no existen cambios sustanciales en las configuraciones nucleares de equilibrio del estado triplete respecto del estado singulete basal. De ahí que en estos compuestos cabe esperar que los factores de Franck-Condon sean principalmente dependientes de la diferencia de energía entre estos estados. Siebrand [52] encuentra



una expresión en la que muestra la dependencia exponencial de los factores de Franck-Condon con la energía del estado triplete de la forma:

$$F(E) = F(0) B^{-E/hw} \quad /5.1/$$

en donde  $F(0)$  y  $B$  son constantes y  $E$ ,  $w$  son la energía del estado triplete y la frecuencia del modo vibracional en el estado final, respectivamente.

La Figura 5.13 presenta un gráfico de  $\log k_{T5}$  de la Tabla XXVII con la energía del estado triplete. Esta relación lineal nos muestra la importancia de los factores de Frank-Condon en el mecanismo de desactivación no radiativa del estado triplete.

Los altos valores de las constantes de  $k_{T5}$  para 2,1-HNA en soluciones de DMBP y EPA cuya dependencia con la energía escapa de la linealidad mostrada en la Figura 5.13, se puede explicar a partir de los espectros de fosforescencia de este compuesto (Figuras 4.18 y 4.19). En estos se aprecia que la transición 0,0 no es la más intensa a diferencia del resto, indicando un cambio mayor en la configuración nuclear de equilibrio del estado triplete respecto del estado basal, y por consiguiente, induciendo un aumento de los factores de Franck-Condon. Esto último acrecentará la constante de velocidad de

desactivación no radiativa del estado triplete de 2,1-HNA, respecto de las constantes de velocidad esperadas para valores de energías de estados tripletes que presentan compuestos sin cambio en sus configuraciones nucleares de equilibrio.

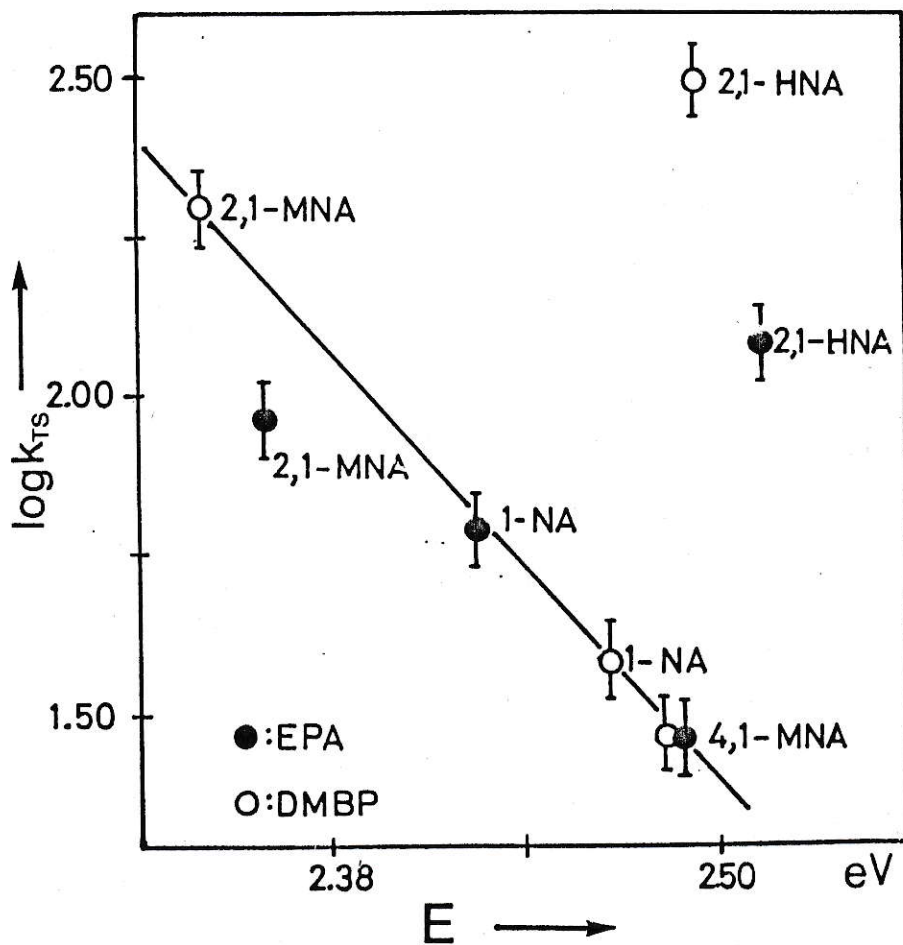


Figura 5.13 Relación entre la constante de velocidad no radiativa y energía del estado triplete.

## C A P I T U L O   V I

### C O N C L U S I O N E S

Del estudio desarrollado en el presente trabajo de tesis, en las serie de compuestos 1-NA, 4,1-MNA, 2,1-MNA y 2,1-HNA y en la serie 2-NA, 3,2-MNA, 3,2-HNA y 1,2-HNA, las siguientes conclusiones pueden ser extraídas:

#### I. Respecto del estado electrónico fundamental.

a) El método de cálculo de orbitales moleculares CNDO/2, describe aproximadamente el efecto que ejerce el sustituyente y el enlace de hidrógeno intramolecular, sobre las distancias de enlace, índices de Wiberg y densidades de carga por centro.

b) Los resultados CNDO/2, determinan que el derivado 3,2-HNA presenta un enlace de hidrógeno intramolecular 10% más débil que en los derivados 2,1-HNA y 1,2-HNA.

c) Se encuentra una buena correlación lineal entre las constantes de fuerza de valencia del enlace C=O (determinadas por la formulación de Kosmus) y sus frecuencias de vibración. Esta correlación lineal proporciona un enfoque

vibracional, en términos de perturbaciones a nivel electrónico que induce el sustituyente.

d) Utilizando la formulación de Kosmus, la banda sensible al efecto del sustituyente ( $C_{gr}-OX$ ), es asignada determinando la constante de fuerza de valencia de este enlace y preservando la mejor correlación lineal con la frecuencia de vibración de las bandas comprendidas en la zona de 1240 a 1340  $cm^{-1}$ .

e) La forma de asignación propuesta, se presenta como una metodología interesante por su relativa simplicidad, que viene a sumarse a las técnicas convencionales de campo de potencial.

## II. Respecto al efecto del sustituyente en los estados electrónicos excitados.

a) Sólo en el espectro de 1-NA, en solución de ciclohexano, se observan en la zona espectral de  $\sim 355$  nm ( $\sim 28170$   $cm^{-1}$ ), absorciones atribuibles a la transición  $n \rightarrow \pi^*$ .

b) Los cálculos CNDO/S de los compuestos 2,1-HNA, 3,2-HNA y 1,2-HNA, considerando el enlace de hidrógeno intramolecular, proporcionan menores energías de

transición  $n \rightarrow \pi^*$ , que los cálculos realizados en estos mismos compuestos sin considerar el enlace de hidrógeno.

c) Considerando que el efecto de los sustituyentes hidroxilo y metoxi sobre los espectros electrónicos siguen un comportamiento dependiente de la posición en el anillo naftalénico, los dos primeros estados electrónicos son asignados, con base en el modelo de Platt, como  $^1L_a$  y  $^1L_b$ . Estos últimos correlacionables con los estados  $^1L_a$  y  $^1L_b$  de 1- y 2-naftaldehído.

d) En ambas series de naftaldehídos, los resultados CNDO/S son concordantes con lo mostrado experimentalmente para las correlación de estados electrónicos  $^1L_a$  y  $^1L_b$ .

e) Los cálculos CNDO/S, determinan diferencias entre la serie de 1-NA, respecto de la serie de 2-NA, al considerar las variaciones de carga neta por grupo molecular, en los estados electrónicos  $^1L_a$  y  $^1L_b$ . Es así, como en la serie de 2-NA, el sistema aromático actúa como buen dador de carga hacia el grupo carbonilo, mientras que en la serie de 1-NA, en los metoxi derivados, el sistema aromático llega a presentar un carácter aceptor de carga.

III. Respecto al efecto del enlace de hidrógeno intermolecular en los estados electrónicos excitados.

a) Desde el punto de vista energético, tanto en cálculos CNDO/2 y CNDO/S de "complejos" soluto...solvente, agua y

metanol presentan efectos similares en los estados electrónicos basal y excitados.

b) Las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de 1-NA, 2-NA y metoxi derivados, presentan corrimientos batocrómicos en soluciones de metanol respecto a las de ciclohexano. Estos corrimientos, son explicados en términos de que el enlace de hidrógeno intermolecular estabiliza más el estado electrónico excitado que el fundamental, al pasar de soluciones de ciclohexano a metanol.

c) los desplazamientos batocrómicos, que experimentan las transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los derivados 2,1-HNA y 1,2-HNA, en soluciones de metanol respecto a ciclohexano, son pequeñas ( $< 200 \text{ cm}^{-1}$ ), respecto de lo que se espera por efecto de la formación de enlace de hidrógeno intermolecular. Por otra parte, 3,2-HNA muestra un desplazamiento al azul en sus transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ , al pasar de soluciones de ciclohexano a metanol.

d) El comportamiento del efecto del solvente en los hidroxi-derivados son explicados en términos de la incidencia del enlace de hidrógeno intermolecular sobre el intramolecular.

e) Los resultados CNDO/S para los "complejos" soluto...agua, presentan desplazamientos hacia menores energías en los estados electrónicos  $^1L_a$  y  $^1L_b$ , respecto

de cálculos CNDO/S para solutos aislados. Estos resultados presentan en general, un buen acuerdo con lo mostrado experimentalmente.

f) La excepción que presenta el derivado 3,2-HNA, en que sus resultados experimentales y calculados apuntan en sentidos opuestos, ponen de manifiesto que el método CNDO/S no describe correctamente enlaces débiles y/o el considerar el modelo soluto con una molécula de agua para explicar corrimientos espectrales de los hidroxí derivados, es insuficiente para describir a cabalmente las múltiples interacciones soluto-solvente.

g) Al comparar los resultados CNDO/S para los "complejos" soluto...agua y solutos aislados, dos diferencias se destacan, al comparar ambas series de naftaldehídos.

i. Los derivados de la serie de 2-NA presentan mayor estabilización del estado  $^1L_b$ , respecto de la misma transición en la serie de 1-NA.

ii. El estado electrónico  $n, \pi^*$ , en los derivados de 2-NA, presentan mayores desplazamientos hacia mayores energías, que en los derivados de 1-NA.

h) Las diferencias enunciadas en el punto g), están en acuerdo con los resultados experimentales, al comparar las variaciones de los rendimientos cuánticos de fluorescencia en soluciones de ciclohexano y metanol para ambas series de naftaldehídos.



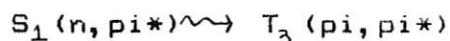
IV. Respecto de las propiedades fluorescentes.

a) Los rendimientos cuánticos de fluorescencia en soluciones de ciclohexano y metanol, permiten clasificar a estos compuestos, en tres grupos de moléculas. Estos son:

- i. Moléculas no fluorescentes;  $\phi \sim 10^{-5}$
- ii. Moléculas débilmente fluorescentes;  $\phi = [10^{-5}, 10^{-3}]$
- iii. Moléculas fluorescentes;  $\phi = [10^{-3}, 10^{-1}]$ .

b) El estado emisor de cada uno de los grupos de moléculas y su probable mecanismo de desactivación son:

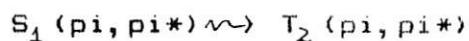
- i. No fluorescentes  $(n, \pi^*)$



- ii. Débilmente fluorescentes  $^1(\pi, \pi^*)$



- iii. Fluorescentes  $^1(\pi, \pi^*)$



c) Para cada grupo del sistema molecular se contruyeron diagramas de niveles de energías, en consideración con las reglas de selección para los acoplamiento espín-órbita de El Sayed y de cálculos CNDO/S sin CI, para la estimación de las energías de los estados tripletes.

d) Los enlaces de hidrógeno inter e intramolecular, afectan la disposición energética de los estados electrónicos  $^1(n, \pi^*)$  y  $^1(\pi, \pi^*)$ , produciendo, una inversión de estados electrónicos o un aumento de la diferencia de energía de estos, determinando así la característica fluorescente para cada compuesto en estudio.

V. Respecto de la fosforescencia de 1-NA y derivados.

a) Se determina que el estado electrónico triplete emisor, es de tipo  $^3(\pi, \pi^*)$  y corresponde en la aproximación de orden cero, al estado electrónico  $^3L_a$ .

b) De los espectros de fosforescencia se realiza una asignación tentativa de los siguientes modos normales de vibración:

- i. Vibraciones aromáticas fuera del plano molecular.
- ii. Vibraciones C-H del grupo carbonilo fuera del plano.
- iii. Vibraciones de estiramiento del sistema aromático.
- iv. Vibraciones de estiramiento C-H del grupo carbonilo.

c) los valores de las constantes de desactivación no radiativa  $k_{T5}$ , son superiores a las constantes de desactivación radiativa  $k_p^0$ . Esto determina que la desactivación del estado triplete de menor energía, es preferentemente no radiativa.

d) Se propone que el mecanismo de desactivación del estado electrónico triplete, es vía recubrimiento Frank-Condon. Esta afirmación tiene como base la correlación lineal de la energía del estado triplete emisor y el  $\log k_{T5}$ , para los compuestos 1-NA, 4,1-MNA y 2,1-MNA en soluciones de DMBP y en EPA.

e) Los espectros de fosforescencia, determinan que el derivado 2,1-HNA en soluciones de DMBP y EPA, presenta cambio en sus configuraciones nucleares de equilibrio del triplete respecto del singulete basal.

# Valence Force Constants of Carbonyl Bonds in Naphthaldehydic Compounds as Chemical Binding Correlation Parameters

Victor Vargas, Ernesto Clavijo, and Raul G. E. Morales\*

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Chile, Santiago, Chile

Z. Naturforsch. 40 a, 1181-1184 (1985); received June 4, 1985

Valence force constants of carbonyl bonds in naphthaldehydic compounds were estimated by means of a point-charge model using a CNDO calculation. Experimental frequencies, in a solution of carbon tetrachloride, were analyzed in terms of the substituent effect. Vibrational assignments of bands which are sensitive to the substituents are proposed.

## Introduction

The relative stabilities of various conformations of substituted naphthalenes and aromatic aldehydes have been deduced from several semiempirical and experimental methods [1-5]. However, to our knowledge, normal coordinate analysis, or the characterization of the vibrational potential function of these large molecules, have not been published up to now.

In order to analyze the substituent effect on the carbonyl bond in naphthaldehydic compounds, we have used a point-charge model developed by Kosmus [6]. The valence force constants of the carbonyl bond are studied by means of the substituent effect across the aromatic system.

The Kosmus formulation, a simple method to discuss bond properties at the equilibrium position, allows us to estimate the electronic contributions to the force constants. These valence force constants calculated from computational CNDO/2 data have been shown to be appropriate to describe various molecular systems [7].

The valence force constants,  $f(OC)$ , of a bond O-C according to Kosmus's work (6) is given by the equation

$$f(OC) = \frac{(Z_O - 2)(2Z_O - Q_O)}{Z_O R^3} (8B(OC) - q_C),$$

\* Visiting Professor at the Universidad Autonoma de Madrid, October-December 1984.

Reprint requests to Dr. R. G. E. Morales, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Casilla 653, Santiago, Chile.

where  $Z_O$  is the charge on O used in the CNDO/2 calculation,  $Q_O$  is the gross charge on O,  $q_C$  is the net charge on the aromatic carbon atom,  $R$  is the C-O bonding length and  $B(OC)$  is the bond index calculated from the Wiberg bond index ( $W(OC)$ ). The bond index  $B(OC)$  for single bonds is equal to  $W(OC)$ , whereas for double bonds (i.e., for carbonyl bond) is given by:

$$B(OC) = W(OC) + (1/2) \{W_\pi(OC)\}^{1/2}.$$

Whereas a lot of data exists for the simplest aldehydic systems, only few works have been reported for naphthaldehydic compounds. In this paper, we report vibrational force constants for these compounds calculated by means of the CNDO/2 quantum chemical method. An assignment of a vibrational frequency mode, sensitive to the substituent effect, is also proposed.

## Experimental

1-Naphthaldehyde (1-NA); 4-methoxy,1-naphthaldehyde (4,1-MNA); 2-methoxy,1-naphthaldehyde (2,1-MNA); 2-naphthaldehyde (2-NA) and 3-methoxy,2-naphthaldehyde (3,2-MNA) were obtained from Aldrich Chem. Co. 2-Hydroxy,1-naphthaldehyde (2,1-HNA); 3-hydroxy,2-naphthaldehyde (3,2-HNA) and 1-hydroxy,2-naphthaldehyde (1,2-HNA) were synthesized by Professor A. Alvarado at Academia Superior de Ciencias Pedagógicas de Santiago de Chile.

All compounds were purified by distillation or fractional sublimation before their use.

0340-4811 / 85 / 0700-0000 \$ 01.30/0. - Please order a reprint rather than making your own copy.

Infrared spectra were registered in a Perkin Elmer 621 spectrophotometer, using cells with sodium chloride windows and a path length of about 0.015 mm for the pure liquids. Samples of the naphthaldehydes in a solution of carbon tetrachloride (path length 0.5 mm) were prepared at room temperature, and the KBr disk technique was used with the solid samples. Carbon tetrachloride was Merck, Uvasol, spectroscopic grade.

### Computational Method

A CNDO/2 computational programme [8] was employed and standard geometries were obtained from the literature [1, 2, 8]. Angle and bond length optimizations for C=O and substituent groups were carried out [9].

An intramolecular hydrogen bond was assumed to exist in the hydroxynaphthaldehyde compounds, and all molecular structures were considered to be planar.

### Results and Discussion

Table 1 shows both the calculated gross and net charge on the O and C, and the Wiberg bond indices in these carbonyl compounds. The calculated Kosmus force constants  $f(OC)$  and experimental values  $f'(OC)$  can be compared in Table 2. In the latter the carbonyl bond is considered as a pseudo-diatomic system ( $f'(OC) = 4.040 \cdot 10^{-6} \nu^2$  (mdyn/Å)). Obviously, this rough calculation has been considered as a simple approach, assuming a negligible coupling between the vibrations of the C=O group and the other vibrations of the molecule. Therefore these values of force constants should be considered as upper values which arise from normal coordinate analysis, due to the electronic conjugation between the double bond and the substituted aromatic ring. A good agreement can be found between these two sets of force constants, where  $f(OC)$  is about 10% lower than  $f'(OC)$ .

A relationship between the square root of  $f(OC)$ , for these carbonyl compounds, and the C=O stretching frequency would permit us to obtain information about the effect of the substituent on the  $\pi$ -nature of the carbonyl bond. Figure 1 shows a good linear correlation between these experimental fre-

Table 1. Length, charge and Wiberg indices of the carbonyl bond in the naphthaldehydic compounds.

Compound	R (Å)	$Q_O$	$q_C$	$W_\sigma(OC)$	$W_\pi(OC)$
1-NA	1.265	6.254	0.220	1.030	0.840
4,1-MNA	1.265	6.268	0.226	1.031	0.826
2,1-MNA	1.265	6.270	0.233	1.031	0.823
2,1-HNA	1.275	6.299	0.253	1.026	0.775
2-NA	1.265	6.246	0.216	1.030	0.855
3,2-MNA	1.265	6.255	0.232	1.039	0.846
3,2-HNA	1.270	6.272	0.248	1.027	0.811
1,2-HNA	1.270	6.297	0.258	1.028	0.782

Table 2. Frequencies, valence force constants ( $f$ ) and approximate diatomic force constants ( $f'$ ) of the carbonyl bonds in naphthaldehydic compounds.

Compound	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$f(OC)$	$f'(OC)$
1-NA	1699	10.48	11.66
4,1-MNA	1690	10.39	11.54
2,1-MNA	1681	10.37	11.42
2,1-HNA	1642	9.808	10.89
2-NA	1702	10.57	11.70
3,2-MNA	1693	10.55	11.58
3,2-HNA	1667	10.15	11.23
1,2-HNA	1648	9.966	10.97

$f'(OC) = 4.040 \cdot 10^{-6} \nu^2$  (mdyn/Å).  
 $\nu$  in solution of carbon tetrachloride.

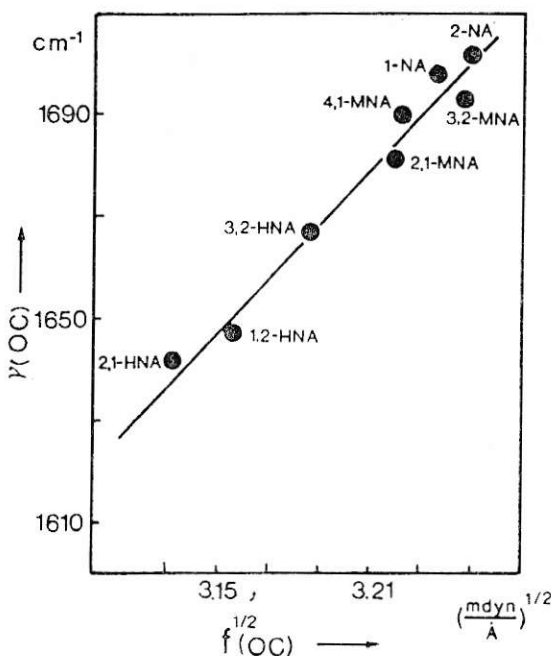


Fig. 1. Relation between force constant and stretching frequency for CO bonds in the naphthaldehydic compounds.

Table 3.  $2p(z)$  Orbital coefficients from density matrix CNDO/2.

Compound	Atomic Center*						
	1	2	3	4	5	6	7
1-NA	1.037	0.961	1.014	0.969	0.829	1.234	
4,1-MNA	1.082	0.931	1.094	0.917	0.822	1.256	1.886
2,1-MNA	1.107	0.914	1.066	0.940	0.821	1.259	1.891
2,1-HNA	1.240	0.864	1.069	0.929	0.779	1.329	1.901
2-NA	0.980	1.015	0.982	1.101	0.838	1.213	
3,2-MNA	0.945	1.060	0.941	1.092	0.826	1.232	1.895
3,2-HNA	0.937	1.081	0.905	1.106	0.790	1.290	1.915
1,2-HNA	0.866	1.127	0.951	1.076	0.778	1.326	1.896

\* Cf. Figure 2.

Table 4. Length, charge, Wiberg indices, and force constants of the carbon-oxygen bond between the aromatic carbon and the oxygen of the substituent ( $f(\text{OCar})$ ) in naphthaldehydic compounds.  $f(\text{OCar})$  in  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ .

Compounds	$R(\text{\AA})$	$Q_{\text{O}}$	$q_{\text{C}}$	$W_{\sigma}(\text{OC})$	$W_{\pi}(\text{OC})$	$f(\text{OCar})$
4,1-MNA	1.366	6.208	0.201	0.925	0.083	5.038
2,1-MNA	1.368	6.212	0.206	0.925	0.079	4.992
2,1-HNA	1.356	6.296	0.232	0.965	0.109	5.375
3,2-MNA	1.368	6.213	0.193	0.926	0.073	4.984
3,2-HNA	1.361	6.294	0.207	0.965	0.090	5.244
1,2-HNA	1.357	6.295	0.224	0.966	0.113	5.371

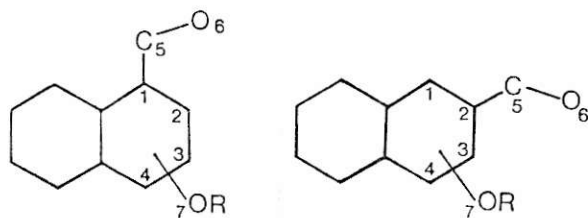


Fig. 2. Atomic center numeration in the two naphthaldehyde series under study (see Table III).

quencies in solution of carbon tetrachloride and the square root of the Kosmus force constant. The slope is  $523.2 ((\text{mdyn}/\text{\AA})^{-1/2}/\text{cm}^{-1})$ .

Other force constant studies based on semiempirical correlations [10] could be used in the present work in order to appreciate the accuracy of these  $f(\text{OC})$  values. However, our main interest rests in the expectation of the CNDO/2 calculation of the spectral shifts description due to the electronic distribution change induced by the substituent. Therefore, from the density matrix, the electronic correla-

tion between the electron-donor and the electron-acceptor groups through to the  $2p(z)$  atomic orbitals permits us to observe the charge transfer which the substituent induces on the carbonyl bond, specifically on the oxygen atom (Table 3) [9]. In this way, the perturbation which the substituent introduces on the carbonyl bond frequency can be appreciated by means of the Wiberg bond indices, as well as charge densities (Tables I and 4). These two parameters were involved in the valence force constant calculation.

As can be seen from Figure 1, the two sets of naphthaldehyde compounds, the hydroxy- and the methoxy-derivatives series, are localized in two different spectral ranges. A good agreement was found between experimental and computational results. The additional increase of charge density on the oxygen atom of the  $\text{C}=\text{O}$  group in the hydroxy-derivative series is due to the charge transfer from the hydrogen of the hydroxyl group. At the same time, the decrease in covalent character of the  $\text{C}=\text{O}$  bond is in good agreement with the diminution of the observed vibrational frequency. When the intramolecular hydrogen-bond was disrupted by a new conformation, with the hydroxyl group rotated 180 degrees, these computational results showed a similar behavior for hydroxy- and methoxy-substituents.

It is interesting to remark that the linear correlation in Fig. 1 is not dependent on the localization of the carbonyl and the substituent groups in the aromatic ring. Therefore the perturbation on the  $\text{C}=\text{O}$  stretching essentially appears as an effect of the  $\pi$ -delocalization induced by the substituent on the aromatic ring, notwithstanding the 1-naphthaldehyde series localizes more charge on the oxygen atom of the  $\text{C}=\text{O}$  group than the 2-naphthaldehyde series.

A good correlation was found between the valence force constants of the carbonyl bond,  $f(\text{OC})$ , and the carbon-oxygen bond for the substituted naphthaldehydes,  $f(\text{OCar})$ , as can be seen in Figure 3. Thus, by means of this relationship, the substituent can be considered as a charge regulator of the carbonyl bond.

Spectral band assignments of aromatic compounds are very difficult. At the same time, there is a lack of this type of assignments in the literature. However, ring spectral bands sensitive to substituent effect in this naphthaldehyde series could be tentatively assigned, considering the good linear corre-

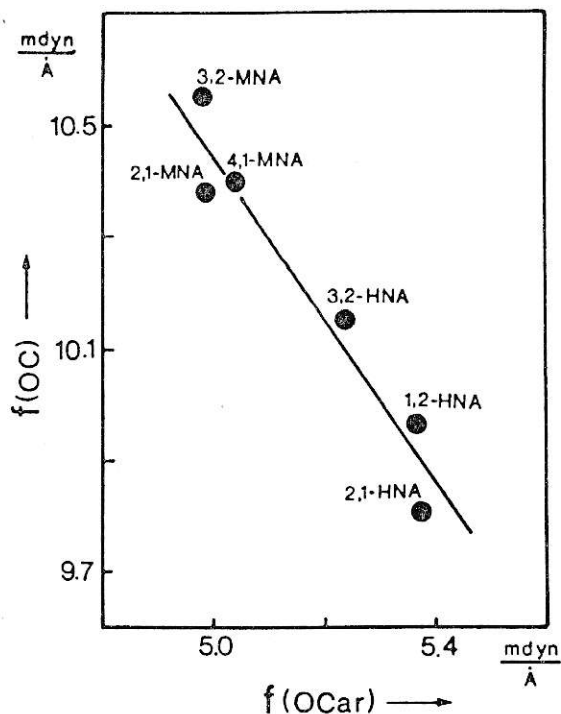


Fig. 3. Relation between force constant of the carbonyl bond  $f(\text{OC})$  and the aromatic carbon-oxygen of the substituent bond  $f(\text{OCar})$  for naphthaldehydic compounds.

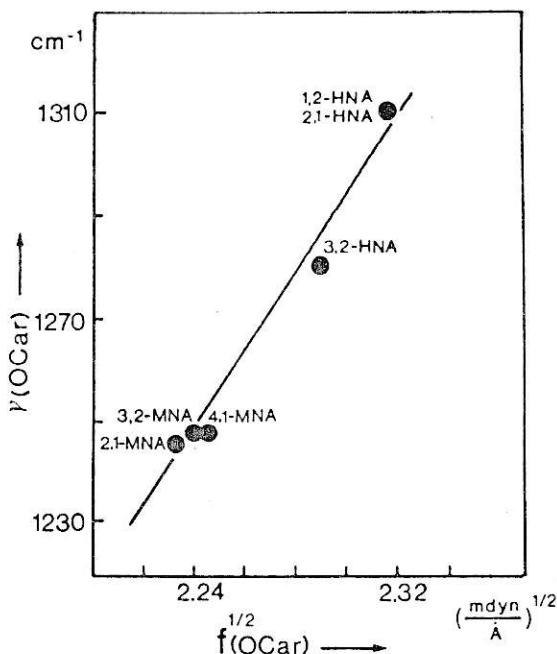


Fig. 4. Relation between force constant  $f(\text{OCar})$  and ring band frequency sensitive to substituent for naphthaldehydic compounds.

Compounds <sup>a</sup>	$\nu$ , ( $\text{cm}^{-1}$ )
4,1-MNA <sup>b</sup>	1248
2,1-MNA	1246
2,1-HNA	1310
3,2-MNA	1248
3,2-HNA	1280
1,2-HNA	1310

Table 5. Ring band sensitive to substituent in the naphthaldehydic compounds.

<sup>a</sup> Solid samples.  
<sup>b</sup> Liquid sample.

lation between the  $f(\text{OC})$  and  $f(\text{OCar})$  shown in Figure 3. Experimental frequencies of the ring bands sensitive to the substituent have been chosen in order to preserve a good linear relationship with the  $f(\text{OCar})$  values, in a similar way as shown in Fig. 1 (see Table 5). Thus, the semiempirical method developed in order to obtain this linear correlation (Fig. 4) has permitted us to give an additional criterium for assigning the experimental band data, such as the region and the shape of the spectral band in this kind of aromatic compound.

Finally, we have found that this methodology is suitable to describe the substituent effect and the

ring spectral band sensitive in benzaldehyde compounds [11]. At present, we are interested in extending these studies to other kinds of molecular systems involving charge transfer between electron-acceptor and electron-donor groups in aromatic rings (A-Ar-D).

#### Acknowledgements

This work has been supported by the Departamento de Desarrollo de la Investigación de la Universidad de Chile. We extend our acknowledgements to the Centro de Computación de la Universidad de Chile for generous amounts of free computer time.

One of us (R.G.E.M.) would like to express his thanks to the Ministerio de Educación y Ciencia de España for the fellowship awarded as Visiting Professor at the Universidad Autónoma de Madrid and the facilities and stimulating environment during the redaction of the present work. We also appreciate helpful comments and critical reading of the manuscript from Professors M. Campos and F. Uribe.

- [1] R. Benassi, D. Iarossi, U. Folli, L. Schetti, and F. Taddei, *J. Chem. Sci. Perkin II*, 228 (1981).
- [2] S. R. Salman, *Spectrochim. Acta* **39A**, 1073 (1983); **40A**, 229 (1984).
- [3] T. Schaefer, S. R. Salman, and T. A. Wildman, *Can. J. Chem.* **58**, 2364 (1980).
- [4] F. A. L. Anet and M. Ghiaci, *J. Chem. Sci., Chem. Comm.* **1979**, 588.
- [5] C. L. Cheng, R. J. W. Le Fevre, L. D. Ritchie, P. A. Goodman, and P. H. Gore, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 1198.
- [6] W. Kosmus, *Z. Naturforsch.* **33a**, 1056 (1978).
- [7] G. Diaz Fleming, W. Kosmus, and K. Kalcher, *Z. Naturforsch.* **36a**, 759 (1981).
- [8] J. A. Pople and D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw Hill, New York 1970.
- [9] V. Vargas, Thesis, Universidad de Chile (1985).
- [10] J. A. Ladd, W. J. Orville Thomas, and B. C. Cox, *Spectrochim. Acta* **20A**, 1771 (1964).
- [11] R. G. E. Morales, V. Vargas, and E. Clavijo, *Acta sud Amer. Quim.* (to be published).



# APENDICE B

## PROGRAMA FOTI

```

20 ' UTILIZA LA EC. DE STRIKLER Y BERG PARA CALCULAR
TIEMPO DE VIDA RADIATIVO
30 ' SE UTILIZA EL MET. DE SIMPSON DISCRETO PARA CALCULAR
LAS INTEGRALES
40 CLS
50 PRINT "RECUERDE QUE DEBE ENTRAR UN NUMERO PAR DE DATOS"
60 PRINT "Y QUE DEBEN EMPEZAR POR 1.0"
70 PRINT:PRINT
80 INPUT "NUMERO DE DATOS DE ABSORCION =";N1
90 DIM Y(N1-1), T(N1-1),LL(N1-1),L(N1-1),LO(N1-1),LA(N1-
1),L4(N1-1),A4(N1-1)
100 FOR J =1 TO N1-1 : Y(J)=0 :NEXT
110 INPUT "NOMBRE DEL COMPUESTO"; COMP$
120 INPUT "SOLVENTE"; SOLV$
130 INPUT "CONCENTRACION"; CO
140 IN=0:TE=0:ST=0
150 INPUT"LONG. DE ONDA MENOR, MAYOR, INTERVALO";IN,TE,ST
160 FOR J =0 TO N1-1: READ Y(J):NEXT
170 INPUT "QUIERE LISTADO";LI$: IF LI$ ="SI" THEN 180:ELSE
330
180                                LPRINT                                TAB(10)
CHR$(14);CHR$(27);CHR$(45);CHR$(1);CHR$(27);CHR$(69);"DATOS
DEL ESPECTRO DE ABSORCION";CHR$(27);CHR$(45);CHR$(0)
200 LPRINT CHR$(27);CHR$(70):LPRINT TAB(29) COMP$:LPRINT
CHR$(27);CHR$(45);CHR$(0)
230 LPRINT TAB(0) CHR$(27);CHR$(45);CHR$(1);" J
NUM. DE ONDA(CM-1) LONG. ONDA(NM) ABSORCION
COEF. EX. "CHR$(27);CHR$(45);CHR$(0)
250 LA=0:NU=0
260 FOR J =1 TO N1-1:L(J)=(J-1)*ST
270 LA =TE-L(J):NU=1/LA*10^7
280 AB=0
290 C9=.43429
300 AB=Y(J):EE=Y(J)/CO
310 LPRINT TAB(5) J TAB(16) NU TAB(37) LA TAB(53) AB
TAB(67) EE
320 NEXT J
321 LPRINT TAB(0) CHR$(27);CHR$(45);CHR$(1);"
"CHR$(27);CHR$(45);CHR$(0)
322 LPRINT:LPRINT
330 INPUT " DESEA FUERZA DEL OSCILADOR?";FO$: IF FO$="SI"
THEN 340:ELSE 600
340 INPUT "ES LA PRIM., SEG.,..., ETC. BANDA ELECT.?" ;B$
350 S4=0:S2=0:B4=0:B2=0
360 FOR J=2 TO N1-1 STEP 2 :L(J)=(J-1)*ST
370 LA=TE-L(J):L4=4*Y(J)*LA^-2:A4= 4*Y(J)*LA^-1

```

```

380 S4=S4+L4 :B4=B4+A4: NEXT
390 FOR J=3 TO N1-2 STEP 2: L(J)= (J-1)*ST
400 LA =TE-L(J):L2=2*Y(J)*LA^-2: A2=2*Y(J)*LA^-1
410 S2 =S2+L2 : B2=B2+A2 :NEXT
420 L1 =Y(1)*TE^-2:L5=Y(N1-1)*IN^-2:A1=Y1(1)/TE:A5=Y(N1-1)/IN
430 LT=(ST*(L1+L5+S2+S4))/3: AT=(ST*(A1+A5+B2+B4))/3
440 KO=4.39*10^-2
450 OS=KO*LT*CO^-1
460 CLS:PRINT"LA FUERZA DEL OSCILADOR ES"
470 PRINT OS
480 INPUT "DESEA IMPRIMIR"; FO$: IF FO$="SI" THEN 490:
ELSE 800
490 LPRINT TAB(13)
CHR$(14);CHR$(27);CHR$(45);CHR$(1);CHR$(27);CHR$(69);"FUERZA
DEL OSCILADOR"
500 LPRINT CHR$(27);CHR$(45);CHR$(0):LPRINT
CHR$(27);CHR$(70)
520 LPRINT TAB(19) "COMPUESTO:" TAB(39) COMP$
530 LPRINT TAB(19) "SOLVENTE:" TAB(39) SOLV$
540 LPRINT TAB(19) "CONCENTRACION:"TAB(38) CO
550 LPRINT TAB(19) "BANDA:" TAB(39) B$
560 LPRINT CHR$(27);CHR$(69);TAB(20)"F. DEL
OSCILADOR:";CHR$(27);CHR$(70);TAB(40) OS
570 LPRINT CHR$(27);CHR$(45);CHR$(1):LPRINT
CHR$(27);CHR$(45);CHR$(0)
600 REM"DATOS PARA EL CALCULO DE LA F. DEL OSCILADOR"
99"
800 INPUT"DESEA CALCULAR TIEMPO DE VIDA"; T$: IF T$ ="SI"
THEN 810 : ELSE 1450
810 N1=0
820 INPUT "NUMERO DE DATOS DE FLUORESCENCIA=" ; N1
830 FOR I=1 TO N1-1 : T(I)=0 : NEXT
840 INPUT "INDICE DE REFRACTION DEL SOLVENTE "; N
850 INPUT "LONG. DE ONDA MENOR , MAYOR, INTERVALO
";IN,TE,ST
860 FOR I=0 TO N1-1 :READ T(I):NEXT
870 INPUT "QUIERE LISTADO DE DATOS DE FLUORESCENCIA"; LI$:
IF LI$="SI" THEN 880:ELSE 1200
880 LPRINT TAB(6)
CHR$(14);CHR$(27);CHR$(45);CHR$(1);CHR$(27);CHR$(69);"DATOS
DEL ESPECTRO DE FLUORESCENCIA";CHR$(27);CHR$(45);CHR$(0)
891 LPRINT CHR$(27);CHR$(70):LPRINT TAB(29) COMP$:LPRINT
CHR$(27);CHR$(45);CHR$(0)
920 LPRINT TAB(0) CHR$(27);CHR$(45);CHR$(1);" J
LONG. DE ONDA(NM) NUM. DE ONDA(CM-1) INT. DE FLUOR.
"CHR$(27);CHR$(45);CHR$(0)
940 LA =0: NU=0
950 FOR I=1 TO N1-1:LL(I)=(I-1)*ST
960 LA =TE-LL(I):NU=1/LA*10^7
970 II=0:II=T(I)
980 LPRINT TAB(6) I TAB(19) LA TAB(35) NU TAB(60) II: NEXT

```

```

981      LPRINT      TAB(0)      CHR$(27);CHR$(45);CHR$(1);"
                                "CHR$(27);CHR$(45);CHR$(0)
982 LPRINT:LPRINT
1000  REM"DATOS PARA EL CALCULO DEL TIEMPO DE VIDA
RADIATIVO"
1200 H2=0: H4=0:D2=0:D4=0
1210 FOR I=2 TO N1-1 STEP 2:LL(I)=(I-1)*ST
1220 LA=TE-LL(I):N4=4*T(I)*LA^-2:R4=4*T(I)*LA
1230 H4=H4+N4:D4=D4+R4:NEXT
1240 FOR I =3 TO N1-2 STEP 2:LL(I)=(I-1)*ST
1250 LA=TE-LL(I): N2=2*T(I)*LA^-2:R2=2*T(I)*LA
1260 H2=H2+N2:D2=D2+R2:NEXT
1270      NO=T(1)*TE^-2:N5=T(N1-1)*IN^-2:R1=T(I)*TE:R5=T(N1-
1)*IN
1280 HT=(ST*(NO+N5+H2+H4))/3: DT=(ST*(R1+R5+D2+D4))/3
1290 CT=HT/DT:NN=(N^2)/CO:C1=2.88*1E+12
1300 TI=C1*CT*NN*AT:TI=TI^-1
1310 CLS
1320 PRINT "EL TIEMPO DE VIDA DE FLUORESCENCIA ES="
1330 PRINT TI
1340  INPUT"QUIERE RESULTADOS EN IMPRESORA",TI$: IF
TI$="SI" THEN 1350: ELSE END
1350      LPRINT      TAB(17)
CHR$(14);CHR$(27);CHR$(45);CHR$(1);CHR$(27);CHR$(69);"TIEMPO
DE VIDA RADIATIVO"
1360      LPRINT      CHR$(27);CHR$(45);CHR$(0):LPRINT
CHR$(27);CHR$(70)
1380 LPRINT TAB(17) "COMPUESTO:" TAB(42) COMP$
1390 LPRINT TAB(17) "SOLVENTE:" TAB(42) SOLV$
1400 LPRINT TAB(17) "CONCENTRACION:" TAB(41) CO
1410 LPRINT TAB(17) "INDICE REFRAC. SOLV.:" TAB(41) N
1420  LPRINT  CHR$(27);CHR$(69);TAB(18) "T. DE VIDA
RADIATIVO:";CHR$(27);CHR$(70);TAB(43) TI
1430      LPRINT      CHR$(27);CHR$(45);CHR$(1):LPRINT
CHR$(27);CHR$(45);CHR$(0)
1450 END

```

## PROGRAMA DENCAR

```

4 'CALCULA DENS. ELEC. DE CARGA Y MOMENTO DIPOLARES EN
ESTADOS BASAL Y EXCITADOS
5 'DATAS I 400-690 D. ELEC., NUM. DE ELECTRONES, Z
6 'DATAS II 800-950 COEF. AL CUADRADO DE LAS FUNC. DE
ONDA
7 'DATAS III 2500-2900 COORDENADAS
10 OI=0:NO=0:T=0:CO=0:II=0:SS=0:PO=0
30 CLS
31 INPUT "NOMBRE DEL COMPUESTO";NM$
35 INPUT "NUMERO DE ATOMOS";NT
40 INPUT "NUM. DE ORB. INVOLUCRADOS EN LAS TRANS.
ELECTRONICAS";NO
50 INPUT "NUMERO DE TRANSICIONES ELECTRONICAS=";TE
60 FOR T =1 TO TE:CLS
70 INPUT "ES LA PRIM.,SEG.,... TRANS. ELECTRONICA";EE$(T)
80 INPUT "TIPO DE BANDA";TB$(T)
90 INPUT "NUMERO DE CONFIG. QUE INTERVIENEN EN LA
TRANSICION";CO
95 FOR C=1 TO CO :PRINT"CONFIGURACION NUMERO"C
100 INPUT "ORB. INFERIOR, SUPERIOR Y PORCENTAGE";
II(T,C),SS(T,C),PO(T,C)
120 NEXT C,T
122 DIM DF(NT),NE(NT),IZ(NT),DC(NT)
124 DIM C2(NT,NO),DE(TE,CO,NT),D1(TE,NT),C1(TE,NT),
DIFER(TE,NT),QDIB(TE,NT)
126 DIM XX(NT),YY(NT),ZZ(NT),X(NT),Y(NT),Z(NT),XO(TE,NT),
YO(TE,NT),ZO(TE,NT)
128 DIM X1(TE),Y1(TE),Z1(TE)
130 FOR I=1 TO NT: READ DF(I),NE(I),IZ(I): NEXT
152 CLS: PRINT"DENSIDADES ELECTRONICAS Y DE CARGA
(CNDD/S)"
154 PRINT TAB(30) NM$
155 PRINT"DENSIDAD ELEC. Y DE CARGA EN ESTADO BASAL"
157 PRINT"# ATOMO D. ELEC. D. CARGA"
170 FOR I=1 TO NT: DC(I)=NE(I)-DF(I):
DC(I)=CINT(DC(I)*10000)/10000 :NEXT
171 FOR I=1 TO NT :GOSUB 5000
180 PRINT I, B$, DF(I), DC(I): NEXT
185 INPUT"QUIERE LISTADO DE LA IMPRESORA";L$: IF L$="SI"
THEN 200:ELSE 390
200 LPRINT CHR$(27);CHR$(87);CHR$(1):LPRINT
CHR$(27);CHR$(45);CHR$(1);
202 LPRINT "DENS. ELECTRONICAS Y DE CARGA (CNDDOS)
203 LPRINT CHR$(138)
204 LPRINT NM$

```

```

205 LPRINT CHR$(138)
206 LPRINT " ESTADO BASAL"
210 LPRINT CHR$(138)
215 LPRINT CHR$(27);CHR$(87);CHR$(0)
240 LPRINT "          #          ATOMO          D. ELEC.
D. CARGA"
245 LPRINT CHR$(27);CHR$(45);CHR$(0)
270 FOR I=1 TO NT: GOSUB 5000
280 LPRINT TAB(10)I;TAB(20)B$;TAB(30)DF(I);TAB(50)DC(I)
290 NEXT
295 GOSUB 3000
390 "DATOS DE DEN. ELEC. Y DE CARGA ENTRE 400 Y 650 CADA
5"
700 FOR I=1 TO NT: FOR O=1 TO NO: READ C2(I,O): NEXT O,I
1000 CLS
1005 PRINT "CONFIG. Y POND. QUE INTERVIENEN EN CADA
TRANSICION"
1007 PRINT "TRANS. CONF. O. INF O. SUP. POND."
1008 FOR T=1 TO TE: FOR C=1 TO CO
1010 PRINT
T;TAB(10)C;TAB(20)II(T,C);TAB(30)SS(T,C);TAB(40)PO(T,C):NEXT
C,T
1030 FOR T =1 TO TE: FOR C=1 TO CO: FOR I =1 TO NT
1040 DE(T,C,I)=0:NEXT I,C,T
1041 FOR T=1 TO TE: FOR I =1 TO NT: D1(T,I)=0: NEXT I,T
1060 INPUT"DESEA IMPRIMIR";L$: IF L$= "SI" THEN 1071: ELSE
1080
1071 LPRINT "CONF. Y POND. QUE INTERVIENEN EN CADA
TRANSICION"
1072 LPRINT CHR$(138)
1073 LPRINT" TRANS. CONF. O. INF. O.
SUP. POND"
1074 FOR T =1 TO TE:LPRINT CHR$(138): FOR C =1 TO CO
1075 LPRINT
TAB(7)T;TAB(17)C;TAB(28)II(T,C);TAB(38)SS(T,C);TAB(47)PO(T,C)
1076 NEXT C,T:GOSUB 3000
1080 FOR T =1 TO TE: FOR C=1 TO CO: FOR I=1 TO NT
1082 DE(T,C,I)=(DF(I)+(C2(I,SS(T,C))-C2(I,II(T,C))))
1084 DE (T,C,I)=DE(T,C,I)*PO(T,C)
1086 NEXT I,C,T
1115 FOR T=1 TO TE:FOR C=1 TO CO: FOR I =1 TO NT
1130 D1(T,I)=D1(T,I)+DE(T,C,I)
1140 NEXT I,C,T
1142 PRINT "DENS. ELECT. Y DE CARGA EN ESTADOS EXCITADOS"
1146 PRINT"# ATOMO D. ELEC. D. CARGA"
1150 FOR T=1 TO TE: FOR I =1 TO NT
1160 C1(T,I)=NE(I)-D1(T,I):DIFER(T,I)=C1(T,I)-DC(I)
1165 C1(T,I)=CINT(C1(T,I)*10000)/10000
1167 D1(T,I)= INT(D1(T,I)*10000+.5)/10000
1168 DIFER(T,I)=CINT(DIFER(T,I)*10000)/10000 :NEXT I,T
1170 FOR T =1 TO TE: PRINT TE$(T),TB$(T) :FOR I =1 TO NT:
GOSUB 5000

```

```

1180                                                    PRINT
I;TAB(10)B$;TAB(18)D1(T,I);TAB(30)C1(T,I);TAB(45)DIFER(T,I)
1190 NEXT I,T
1200 INPUT "DESEA IMPRIMIR RESULTADOS";L$: IF L$="SI" THEN
1300:ELSE 2000
1300 LPRINT TAB(20)NM$: LPRINT CHR$(138)
1310 LPRINT TAB(20)"DENSIDADES DE CARGA EN ESTADOS
EXCITADOS":LPRINT CHR$(138)
1320 LPRINT "# ATOMO D. ELEC. EXC. D. CAR. EXC
DIFER":LPRINT CHR$(138)
1340 FOR T=1 TO TE:GOSUB 3000 :LPRINT EE$(T),TB$(T):FOR
I=1 TO NT:GOSUB 5000
1360                                                    LPRINT
TAB(1)I;TAB(7)B$;TAB(25)D1(T,I);TAB(35)C1(T,I);TAB(45)DIFER(T,
1377 NEXT I,T :GOSUB 3000
1990 INPUT"CALCULO DE MOMENTOS DIPOLARES???" ;LS$ :IF
LS$="SI" THEN 2000: ELSE END
2000 'CALCULO DE MOMENTO DIPOLARES EN ESTADAO BASAL Y
EXCITADOS"
2005 FOR I=1 TO NT:XX(I)=0:YY(I)=0:ZZ(I)=0:NEXT
2020 FOR I=1 TO NT:READ X(I),Y(I),Z(I): NEXT I
2025 'MOMENTO DIPOLAR ESTADO BASAL
2040 K=4.80324
2045 FOR I =1 TO NT
2050
XX(I)=X(I)*DC(I)*K:YY(I)=Y(I)*DC(I)*K:ZZ(I)=Z(I)*DC(I)*K
2055 NEXT I
2060 FOR I=1 TO NT
2065 MX=MX+XX(I):MY=MY+YY(I):MZ=MZ+ZZ(I)
2070 NEXT I
2075 CLS:PRINT "COMP. DEL MOMENTO DIPOLAR EN EL ESTADO
BASAL"
2080 PRINT " MX MY MZ"
2085 PRINT TAB(5)MX;TAB(15)MY;TAB(25)MZ
2090 MU=SQR(MX^2+MY^2+MZ^2)
2095 PRINT "MOMENTO DIPOLAR EN EL ESTADO BASAL"
2100 PRINT TAB(15)MU;TAB(25) "DEBYE"
2150 'CALCULO DE MOMENTOS DIP. EN ESTADOS EXCITADOS"
2155 FOR T=1 TO TE: FOR I=1 TO NT
: X0(T,I)=0:Y0(T,I)=0:Z0(T,I)=0:NEXT I,T
2160 FOR T=1 TO TE: FOR I=1 TO NT
2165 X0(T,I)=X(I)*C1(T,I)*K
2170 Y0(T,I)=Y(I)*C1(T,I)*K
2175 Z0(T,I)=Z(I)*C1(T,I)*K
2180 NEXT I,T
2183 FOR T=1 TO TE:FOR I=1 TO NT
2185 X1(T) =X1(T)+X0(T,I)
2190 Y1(T) =Y1(T)+Y0(T,I)
2195 Z1(T) =Z1(T)+Z0(T,I)
2205 NEXT I,T
2207 CLS
2210 FOR T=1 TO TE

```

```

2215 PRINT "COMP. DEL MOM. DIPOLAR DEL ESTADO " T
2220 PRINT "      MX      MY      MZ"
2225 PRINT TAB(8) X1(T); TAB(18)Y1(T);TAB(25)Z1(T)
2230 NEXT T
2235 FOR T=1 TO TE
2240 M1(T)=SQR(X1(T)^2+Y1(T)^2+Z1(T)^2): NEXT T
2245 FOR T=1 TO TE
2250 PRINT"MOMENTO DIPOLAR DEL ESTADO" T
2255 PRINT TAB(10)M1(T);TAB(20)"DEBYE"
2260 NEXT T
2262 INPUT "DESEA IMPRIMIR RESULTADOS";L$: IF L$="SI" THEN
2265: ELSE END
2265 LPRINT "M O M E N T O S      D I P O L A R E S":LPRINT
CHR$(138)
2270 LPRINT "MOMENTO DIPOLAR DEL ESTADO FUNDAMENTAL"
2275 LPRINT CHR$(138)
2280 LPRINT "      MX      MY      MZ":LPRINT
CHR$(138)
2285 LPRINT TAB(5)MX;TAB(20)MY;TAB(35)MZ
2290 LPRINT CHR$(138)
2295 LPRINT TAB(20)MU;TAB(30)"D E B Y E"
2300 LPRINT "MOMENTOS      DIPOLARES      DE      ESTADOS
EXCITADOS":LPRINT CHR$(138)
2305 FOR T =1 TO TE
2310 LPRINT "MOMENTO      DIPOLAR      DEL      ESTADO      "T;
TAB(30)"EXCITADO"
2315 LPRINT CHR$(138)
2325 LPRINT "      MX      MY      MZ":LPRINT
CHR$(138)
2330 LPRINT TAB(7)X1(T);TAB(20)Y1(T);TAB(30)Z1(T)
2335 LPRINT CHR$(138)
2340 LPRINT TAB(10)M1(T);TAB(20)"D E B Y E "
2345 NEXT T : GOSUB 3000
2900 END
3000 FOR KK=1 TO 3:LPRINT CHR$(138) :NEXT
3010 RETURN
5000 IF IZ(I)=1 THEN B$="H"
5010 IF IZ(I)=6 THEN B$="C"
5020 IF IZ(I)=7 THEN B$="N"
5030 IF IZ(I)=8 THEN B$="O"
5040 RETURN

```

## B I B L I O G R A F I A

- 1.- N.J. Turro  
"Modern Molecular Photochemistry"  
Benjamin/Cumming Pub. Co. Inc. 1978
- 2.- C. J. Seliskar, O. S. Khalil y S. P. McGlynn  
"Excited States" Editado por E. C. Lim  
Ac. Press. Inc. 1974  
Vol. I, pág. 231-294
- 3.- R. Shimada y L. Goodman,  
J. Chem. Phys., 43, 2027 (1965)
- 4.- A. A. Lamola,  
J. Chem Phys., 47, 4810 (1967)
- 5.- S. K. Chakrabarti,  
Molecular Physics, 16, 467 (1969)
- 6.- E. C. Lim, Y. H. Li y R. Li,  
J. Chem. Phys., 53, 2443 (1970)
- 7.- M. Kitamura y H. Baba,  
Bull. Chem. Soc. of Japan, 48, 1191 (1975)
- 8.- S. Susuki, T. Fujii y T. Ishikawa,  
J. Mol. Spectroscopy, 57, 490, (1975)
- 9.- R. Benassi, D. Iarossi y otros,  
J. Chem. Soc. Perkin II, 228 (1981)
- 10.- S. R. Salman,  
Spectrochimica Acta, 40A, 229 (1984)
- 11.- R. G. E. Morales y M. Toporowicz,  
Spectrochimica Acta, 37A, 11 (1981)
- 12.- R. G. E. Morales,  
Bull. Soc. Chim. Belg., 89, 515 (1980)
- 13.- I. N. Levine,  
"Quantum Mechanics and Molecular Electronic Structure"  
Vol. I, pág. 340
- 14.- J. A. Pople y G. A. Segal,  
J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966)



- 15.- C. C. J. Roothan,  
J. Chem. Phys., 19, 1445 (1951)
- 16.- R. S. Mulliken, C. A. Rieke y D. Orloff,  
J. Chem. Phys., 1248 (1949)
- 17.- J. A. Pople y M. Gordon,  
J. Am. Chem. Soc., 89 4263 (1967)
- 18.- G. A. Sagal,  
J. Chem. Phys., 47, 1876 (1967)
- 19.- J. Del Bene y H. H. Jaffe  
J. Chem. Phys., 48, 1807 (1968)  
J. Chem. Phys., 49, 1221 (1968)
- 20.- R. PariserJ,  
J. Chem. Phys., 24, 250 (1956)
- 21.- N. Mataga y K. Nishimoto,  
Z. Physik. Chem., 12, 35 (1957)  
Z. Physik. Chem., 13, 140 (1957)
- 22.- "Electronic Structure Calculation"  
Editado por G. A. Sagal  
Plenum Press.  
Pag 43 y 47
- 23.- J. Del Bene Y H. H. Jaffe,  
J. Chem. Phys., 48, 4050 (1968)  
J. Chem. Phys., 50, 1126 (1969)
- 24.- W. Kosmus,  
Z. Naturforsch, 33a, 1056 (1978)
- 25.- G. Diaz, W. Kosmus y K. Kalcher  
Z. Naturforsch, 36a, 759 (1981)
- 26.- G. M. Barrow,  
"Introduction to Molecular Spectroscopy"  
Mc Graw-Hill Co., Inc. 1966  
Pag 80-81
- 27.- S. J. Strickler y R. Berg,  
J. Chem. Phys., 37, 814 (1962)
- 28.- J. Platt,  
J. Chem. Phys., 17, 484 (1949)

- 29.- S. P. McGlynn, T. Azumi y M. Kimoshita,  
"Molecurar Spectroscopy of The Triplet State"  
Prentice-Hall, Inc. 1960  
P&g. 83-84
- 30.- J. A. Pople, D. P. Santry y G. A. Sagal,  
J. Chem. Phys., 43, S129 (1965)  
J. Chem. Phys., 43, S136 (1965)
- 31.- R. Constanciel  
Teoret. Chim. Acta (Berl.), 54, 123 (1980)
- 32.- I. N. Levine, op-cit.  
P&g. 403-404
- 33.- Manual Texas Instruments,  
"TI Programable 58/59", 1977, p&g 31
- 34.- V. Vargas, A. Alvarado, G. Mena y R. G. E. Morales,  
Bol. Soc. Chil. Quim., 27(1), 50 (1982)
- 35.- C. A. Parker,  
"Photoluminescence of Solutions"  
Elsevier Pub. Comp. 1968  
P&g. 239-241
- 36.- J. V. Morris, M. A. Mahaney y R. Huber  
J. Phys. Chem., 80(9), 9, (1976)
- 37.- I. B. Berlman,  
"Hand-book of de fluorescence spectra of aromatic  
molecules",  
Ed. Wiley and Sons, 1971  
P&g. 365
- 38.- "Photomultiplier tubes",  
Cat&logo Emi.  
P&g. 35
- 39.- C. A. Parker, op-cit.  
P&g. 275 y 276
- 40.- H. Susuki,  
"Electronic Absortion Spectra and Geometry of Organic  
molecules"  
Ac. Press 1969  
P&g. 185
- 41.- P. Schuster,  
Int. J. Quantum Chem., 80, 969 (1976)

- 42.- V. Vargas, E. Clavijo y R. G. E. Morales,  
Z. Naturforsch, (aceptado, Julio 1985)
- 43.- M. Remko y J. Polcin,  
Chem. Zvesti, 31, 171 (1977)
- 44.- Fresia Parrini J.  
Tesis, Magister en Ciencias Físicas  
Universidad de Chile (1985)
- 45.- Dearden y W. F. Forbes,  
Can. J. Chemistry, 38, 1837 (1960)
- 46.- V. Vargas, P. Jara y R. G. E. Morales,  
Acta Sud. Am. de Química, 3, 77 (1983)
- 47.- N. J. Turro, op-cit.  
Pág. 183
- 48.- N. J. Turro, op-cit.  
Pág. 111
- 49.- N. J. Turro, op-cit.  
Pág. 168
- 50.- E. Clavijo,  
Comunicación personal.
- 51.- J. B. Birks,  
"Photophysics of Aromatic Molecules",  
Ed. Wiley Int., 1970  
Pág. 151
- 52.- J. B. Birks, op-cit.  
Pág. 147-158.