

VCH-FC  
DOC-Q  
M828e  
c1

ESTUDIO SOBRE LA DETERMINACION DE PROPIEDADES  
MOLECULARES EN ESTADOS ELECTRONICOS EXCITADOS  
MEDIANTE SOLVATOCROMISMO

TESIS entregada a la Universidad  
de Chile en cumplimiento parcial  
de los requisitos para optar  
al grado de Doctor en Ciencias  
con Mención en Química.

POR

RAUL G.E. MORALES SEGURA

FACULTAD DE CIENCIAS, Enero de 1981.

01-0208197

Patrocinante: Dr. Gabriel Traverso R.



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS

INFORME DE APROBACION

TESIS DE DOCTORADO

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

RAUL GERARDO EUSEBIO MORALES SEGURA

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de tesis para el grado de Doctor en Ciencias con mención en Química, en el Examen de Defensa de Tesis rendido el día 20 de Abril de 1981.

Dr. Gabriel Traverso R.  
Patrocinante de Tesis

Dr. Martín Contreras S.  
Comisión Informante de Tesis

Dr. Guillermo González M.  
Comisión Informante de Tesis

Dr. Eduardo Lissi G.  
Comisión Informante de Tesis

Dr. Eduardo Quiroz R.  
Comisión Informante de Tesis

Dr. Patricio Sotomayor  
Comisión Informante de Tesis

The right side of the document features six horizontal lines, each with a handwritten signature in blue ink. The signatures correspond to the names listed on the left: Gabriel Traverso R., Martín Contreras S., Guillermo González M., Eduardo Lissi G., Eduardo Quiroz R., and Patricio Sotomayor. The signatures are written in a cursive style.



*A la memoria de mi abuelo*

GERARDO SEGURA

*En la hora final de esta obra, deseo expresar mis mas sinceros agradecimientos a mi familia y amigos, quienes dieron un ambiente grato y renovador a mi trabajo.*

*Así mismo, lo hago extensivo al Servicio de Desarrollo Científico, Artístico y de Cooperación Internacional de esta Universidad por su apoyo financiero a través del proyecto Q-621-791.*



*Gracias Señor por hacerme sentir tu sol,  
llenar mi vista con tu plácido mar,  
sentir sobre mi piel el frescor de tu brisa  
y preguntarle a la vida, ¡quién soy yo!*

*Gracias por hacerme esperar más de la vida,  
de lo que la vida espera de mí.*

*Gracias por hacerme sentir tu tibieza  
y la mano de tu naturaleza creadora,  
sobre las frías profundidades de mi ignorancia.*

*Nuevamente, gracias  
por dejarme contemplar tu belleza  
y así, un día más,  
reforzar las cansadas alforjas de mis esperanzas.*



## I N D I C E

	Pág.
RESUMEN	xvii
CAPITULO I	
Aspectos generales del tema y objetivos de la tesis.	
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos del trabajo	6
CAPITULO II	
Materiales y Métodos	
2.1. Generalidades de los Modelos Solvatocrómicos	11
2.1.1. Modelo de Abe	13
2.1.2. Modelo de Mc Rae	17
2.1.3. Modelo modificado de Mc Rae	20
2.1.4. Modelo de Suppan	22
2.2. Entalpías de solvatación en estados electrónicos	26
de Franck-Condon	26
2.3. Modelo termodinámico de solvatación preferencial	
de Frankel et al.	31
2.4. Métodos de asignación espectral seguidos en este trabajo	35
2.5. Registro de espectros electrónicos	38
2.6. Reactivos y solventes	40

## CAPITULO III

## RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Frecuencias de transiciones electrónicas en moléculas no polares	42
3.1.1. Frecuencias de transiciones electrónicas en solución	43
3.1.2. Frecuencias de transiciones electrónicas en fase vapor	43
3.1.3. Asignación espectral de rubiceno	52
3.2. Frecuencias de transiciones electrónicas en moléculas polares	58
3.2.1. Frecuencias de transiciones electrónicas en solución	59
3.2.2. Frecuencias de transiciones electrónicas en fase vapor	66
3.2.3. Corrimiento espectral de la primera banda $\pi-\pi^*$ de benzaldehído por efecto del solvente	68
3.2.4. Asignación espectral de transiciones electrónicas en compuestos derivados de benzaldehído	75
3.2.5. Asignación espectral de las bandas $\pi-\pi^*$ de 3-metoxi, 4-metoxi y 3,4-dimetoxibenzaldehído	77
3.3. Polarizabilidades en estados electrónicos excitados de moléculas no polares	84
3.4. Polarizabilidades mínimas en estados electrónicos excitados por efecto Stark del solvente	100

3.5. Determinación de momentos dipolares y polarizabilidades en estados electrónicos excitados de moléculas polares.	108
3.6. Consideraciones en el empleo del Modelo de Abe.	127
3.7. Entalpías de solvatación en estados electrónicos excitados de Franck-Condon.	139
3.8. Solvatación preferencial. Un enfoque espectroscópico.	146
3.8.1. Modelo de solvatación preferencial en mezclas binarias de solventes.	147
3.8.2. Un modelo experimental.	149
3.8.3. Solvatación preferencial en estado excitado.	158
CONCLUSIONES	164
APENDICE A	
Parámetros moleculares y macroscópicos de solutos y solventes.	167
APENDICE B	
Programas computacionales diseñados para determinar momentos dipolares y polarizabilidades en estados electrónicos excitados.	171
REFERENCIAS	184
INDICE DE TABLAS	ix
INDICE DE FIGURAS	xii
GLOSARIO DE TERMINOS	xvi





## INDICE DE TABLAS

		Pág.
I	Frecuencias de absorción de Antraceno y derivados en solución. Banda $1A-1L_a$ .	44
II	Frecuencias de absorción de Antraceno y derivados en solución. Banda $1A-1B_b$ .	45
III	Frecuencias de máximos de absorción de Coroneno, Trifenileno, 1, 2, 5, 6-dibenzantraceno y Rubiceno en solución.	46
IV	Frecuencias de absorción de la transición $0'-0'$ en fase vapor de Antraceno y derivados.	48
V	Frecuencias en fase vapor de la transición electrónica $0''-0'$ de antraceno y derivados, obtenidas por el método de Nicol y Baur modificado, por correlación del índice de refracción del solvente y estimación experimental a temperatura ambiente.	51
VI	Estimación de frecuencias de absorción en fase vapor a temperatura ambiente de hidrocarburos aromáticos no volátiles.	53
VII	Frecuencias de absorción de compuestos orgánicos polares de la banda $n-\pi^*$ , en solución.	60
VIII	Frecuencias de absorción de compuestos orgánicos polares de bandas $\pi-\pi^*$ , en solución.	62
IX	Frecuencias de absorción en fase vapor de compuestos orgánicos polares.	67
X	Espectro de absorción de Benzaldehído en fase vapor. Banda $1A-1L_b$ .	71
XI	Frecuencias de máximos de absorción de bandas gaussianas pseudo-vibracionales de benzaldehído. Banda $1A-1L_b$ .	74
XII	Rango del corrimiento espectral al rojo de metoxibenzaldehídos en solución de hidrocarburos respecto a la fase vapor.	80
XIII	Determinación experimental y teórica de transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ de benzaldehído, 3-metoxi y 4-metoxibenzaldehído.	81

XIV	Polarizabilidades en estados electrónicos ( $\bar{\pi}, \bar{\pi}^*$ ), determinadas por el modelo de Abe.	86
XV	Resultados del modelo de Nicol y Baur en moléculas no polares (Modelo modificado de Mc Rae).	89
XVI	Polarizabilidades electrónicas excitadas de moléculas no polares determinadas por el método de Suppan.	91
XVII	Polarizabilidades electrónicas excitadas de moléculas no polares, determinadas por los métodos de Abe, Mc Rae modificado y Suppan.	94
XVIII	Polarizabilidades en estados electrónicos excitados ( $\bar{\pi}, \bar{\pi}^*$ ) determinadas por método electrocrómico y cálculo semiempírico.	99
XIX	Polarizabilidades mínimas en estado excitado de naftaleno, clorobenceno, p-benzoquinona y m-dinitrobenceno.	105
XX	Momentos dipolares y polarizabilidades en estados electrónicos de moléculas polares determinados por el modelo de Abe. Banda ( $m-\bar{\pi}^*$ ).	110
XXI	Momentos dipolares y polarizabilidades en estados electrónicos ( $\bar{\pi}, \bar{\pi}^*$ ) de moléculas polares, determinados por el modelo de Abe.	111
XXII	Momentos dipolares y polarizabilidades en estados electrónicos ( $n, \bar{\pi}^*$ ) de moléculas polares, determinados por el método de Mc Rae y su versión modificada.	113
XXIII	Momentos dipolares y polarizabilidades en estados electrónicos ( $\bar{\pi}, \bar{\pi}^*$ ) de moléculas polares, determinados por el método de Mc Rae y su versión modificada.	114
XXIV	Momentos dipolares en estados electrónicos ( $n, \bar{\pi}^*$ ) determinados por el método de Suppan.	115
XXV	Momentos dipolares en estados electrónicos ( $\bar{\pi}, \bar{\pi}^*$ ) determinados por el método de Suppan.	115
XXVI	Cuadro resumen de momentos dipolares en estados electrónicos ( $n, \bar{\pi}^*$ ) de moléculas polares.	116
XXVII	Cuadro resumen de polarizabilidades en estado ( $n, \bar{\pi}^*$ ) de moléculas polares.	119
XXVIII	Cuadro resumen de momentos dipolares en estados electrónicos excitados ( $\bar{\pi}, \bar{\pi}^*$ ) de moléculas polares.	123

XXIX	Cuadro resumen de polarizabilidades excitadas ( $\overline{\pi}, \overline{\pi}^*$ ) de moléculas polares.	126
XXX	Reproducción de cálculos de Abe por método de cuadrados mínimos, informando errores típicos.	129
XXXI	Entalpías de transferencia vapor-solución de compuestos carbonílicos alifáticos en estados excitados ( $n-\overline{\pi}^*$ ) de Franck-Condon y en estado fundamental.	141
XXXII	Entalpías de transferencia de un solvente a otro de anilinas en estados excitados de Franck-Condon y en estado fundamental.	144
XXXIII	Entalpía de transferencia desde metanol a NNDMFA de acetofenona, anisol y nitrobenzeno en estados excitados de Franck-Condon y en estado fundamental.	145
XXXIV	Frecuencias de absorción ( $\overline{\pi}, \overline{\pi}^*$ ) de trifenileno en solución de t-butanol/ $\text{CCl}_4$ .	150
XXXV	Frecuencias de emisión fluorescente desde el estado ${}^1L_b$ de trifenileno en solución de t-butanol/ $\text{CCl}_4$ .	150
APENDICE A		
A.I.	Parámetros de moléculas de solutos estudiados.	168
A.II.	Constantes físicas de solventes utilizados.	170



## INDICE DE FIGURAS

	Pág.
1. Diagrama de energía de dos estados electrónicos de un compuesto en dos solventes (1 y 2).	28
2. Parámetros del cálculo P.P.P.	37
3. Polarización de las transiciones electrónicas en derivados de benzaldehído.	37
4. Porta-celda metálico con ventanas de cuarzo diseñado para registrar espectros a temperaturas altas.	41
5. Sistema utilizado en el registro de espectros a la temperatura de N <sub>2</sub> líquido(77°K).	41
6. Espectro electrónico de rubiceno y su asignación de bandas que se desprende del cálculo de O.M. semiempírico P.P.P.	55
7. Series de compuestos utilizados en la asignación espectral de rubiceno a partir de correlaciones con parámetros obtenidos desde cálculos P.P.P.	56
8. Diagrama de cálculos P.P.P.	57
9. Espectro electrónico de benzaldehído en fase vapor y en solución.	69
10. Espectros electrónicos de benzaldehído en solución de una mezcla de 2,2-dimetilbutano/n-pentano(8:3) a diferentes temperaturas.	69
11. Simulación gaussiana de bandas vibrónicas que conforman el espectro electrónico de Benzaldehído en la transición al estado <sup>1</sup> L <sub>b</sub> .	73
12. Espectros electrónicos de la banda n-π* en solución de ciclohexano	76

13. Espectros electrónicos de las bandas  ${}^1A-{}^1L_b$  y  ${}^1A-{}^1L_a$  de benzaldehído y sus metoxiderivados en solución de ciclohexano. 76
14. Espectros electrónicos de las bandas  ${}^1A-{}^1B_a$  y  ${}^1A-{}^1B_b$  de benzaldehído y metoxiderivados en solución de ciclohexano. 83
15. Cuadro resumen de la asignación espectral propuesta a las bandas electrónicas de los metoxibenzaldehídos. 83
16. Gráfico de  $F(R)=(R/\ln(R/a))^2$  versus R, radio de interacción definido en el modelo de McRae modificado. 103
17. Polarizabilidades en estados electrónicos excitados en función del radio de interacción de acuerdo al modelo modificado de McRae. 106
18. Gráficos del cambio de polarizabilidad en el estado  ${}^1L_a$  de Antraceno y Trifenileno en función de la frecuencia en fase vapor, obtenidas desde el modelo de Abe. 130
19. Gráficos del cambio de polarizabilidad en el estado  ${}^1L_a$  de Antraceno y Trifenileno en función del radio de cavidad, obtenidas desde el modelo de Abe. 131
20. Gráficos del cambio de polarizabilidad y momento dipolar en el estado  $n-\pi^*$  de acetaldehído y benzaldehído en función de la frecuencia en fase vapor, obtenidas desde el modelo de Abe. 132
21. Gráficos del cambio de polarizabilidad y momento dipolar en el estado  $n-\pi^*$  de acetaldehído y benzaldehído en función del radio de cavidad, obtenidas desde el modelo de Abe. 133
22. Gráficos del cambio de polarizabilidad y momento dipolar en los estados  ${}^1L_b$  y  ${}^1L_a$  de N,N-dimetilanilina en función de la frecuencia en fase vapor, obtenidas desde el modelo de Abe. 134



23. Gráficos del cambio de polarizabilidad y momento dipolar en los estados  ${}^1L_b$  y  ${}^1L_a$  de N,N-dimetilanilina en función del radio de cavidad, obtenidos desde el modelo de Abe. 135
24. Gráficos del cambio de polarizabilidad y momento dipolar en el estado  $\bar{\pi}^*-\bar{\pi}^*$  de p-nitroanilina en función de la frecuencia en fase vapor, obtenidos desde el modelo de Abe. 136
25. Gráficos del cambio de polarizabilidad y momento dipolar en el estado  $\bar{\pi}^*-\bar{\pi}^*$  de benzofenona en función de la frecuencia en fase vapor, obtenidos desde el modelo de Abe. 136
26. Gráficos del cambio de polarizabilidad y momento dipolar en el estado  $\bar{\pi}^*-\bar{\pi}^*$  de benzofenona y p-nitroanilina en función del radio de cavidad, obtenidos desde el modelo de Abe. 137
27. Diagrama de energías de solvatación de acetaldehído en cuatro solventes de diferente polaridad. 143
28. Corrimiento espectral de la banda de absorción de trifenileno en solución de n-butanol/ $\text{CCl}_4$ . 151
29. Corrimiento espectral de la fluorescencia en función de la composición del solvente para el mismo sistema Trifenileno en n-butanol/ $\text{CCl}_4$ . 153
30. Corrimiento espectral de la banda de absorción de trifenileno en solución de cloroformo/metanol. 154
31. Corrimiento espectral de la banda de absorción de trifenileno en solución de cloroformo/isooctano. 155
32. y 33. Gráficos del cociente de fracciones molares en la esfera de solvatación versus el cociente de las fracciones molares en el seno de la solución de trifenileno. Soluciones de cloroformo/metanol y cloroformo/isooctano. 157
34. Corrimiento espectral de la fluorescencia en función de la composición del solvente ( metanol/agua y etanol/agua) para 3-pirenaldehído. 159

35. Corrimiento espectral de la fluorescencia en función de la composición del solvente (t-butanol/agua) para 3-pirenaldehído. 160
36. Gráfico del cociente de fracciones molares de solvente en la esfera de solvatación versus el cociente de fracciones molares en el seno de la solución del sistema 3-pirenaldehído en Metanol/agua. 161
37. Gráficos de cocientes de fracciones molares que muestran rangos de solvatación preferencial para 3-pirenaldehído en etanol/agua y t-butanol/agua. 162



## GLOSARIO DE TERMINOS

$\mu$	Momento dipolar
$\alpha$	Polarizabilidad
I	Potencial de ionización
u	Molécula de soluto
v	Moléculas de solventes
$\epsilon$	Constante dieléctrica
$\epsilon'$	Constante dieléctrica efectiva
a	Radio de cavidad de Onsager
R	Radio de interacción soluto-solvente de la solución
h	Constante de Planck
k	Constante de Boltzmann
c	Velocidad de la luz
$\nu$	Frecuencia en $\text{cm}^{-1}$ o número de onda
T	Temperatura
n	Índice de refracción del solvente
$\Delta H_s$	Calor de solución
$\Delta H_v$	Calor de vaporización
$\Delta H_{cav}$	Calor de formación de la cavidad de la molécula de soluto
$\Delta H_{int}$	Calor de interacción soluto-solvente
$Y_A$	Fracción molar o fracción de volumen del solvente A en la esfera de solvatación
$Y_A$	Fracción molar o fracción de volumen del solvente A en el seno de la solución

## RESUMEN

Un estudio sistemático del efecto del solvente sobre los espectros electrónicos de absorción en un conjunto de moléculas aromáticas polares y no polares, y alifáticas polares, ha sido llevado a cabo con el objeto de establecer valores de momentos dipolares y polarizabilidades en estados electrónicos excitados. Estos, han sido determinados a partir de los modelos de Abe, Suppan, McRae y una versión corregida de este último, en el afán de discernir en una forma cuantitativa y sistemática la validez de estos modelos solvatocrómicos.

Los espectros de absorción han sido registrados tanto en fase vapor como en solución, para una amplia gama de solventes. Las frecuencias de absorción en fase vapor de especies aromáticas no polares poco volátiles, se han estimado a partir de métodos semiempíricos, y las asignaciones espectrales de rubiceno y de metoxibenzaldehidos se reportan previo al análisis solvatocrómico, empleándose el método de cálculo de Pariser, Parr y Pople, junto a la aplicación del modelo de Platt en el caso de estas últimas.

Este estudio solvatocrómico, para algunos sistemas moleculares, es extendido hacia la obtención de entalpías de transferencia entre soluciones de diferentes clases de solventes, a modo de esclarecer el rol que desempeñan los distintos términos de interacción soluto-solvente en estados excitados; y hacia el estudio de sistemas con solvatación preferencial, a través de la proposición de un modelo espectroscópico que de cuenta de dicho efecto en especies cromóforas disueltas en soluciones binarias de solventes.

## CAPITULO I

## ASPECTOS GENERALES DEL TEMA Y OBJETIVOS DE LA TESIS

## 1.1. Introducción

El desarrollo cuantitativo de la fotoquímica y el estudio de nuevos métodos de cálculos teóricos apropiados a moléculas en estados electrónicos excitados, entre otras disciplinas, han estimulado fuertemente la búsqueda de técnicas experimentales conducentes a evaluar parámetros moleculares relacionados con distribuciones de cargas en estados electrónicos excitados (1,2).

El conocimiento de estos parámetros moleculares, tales como los momentos dipolares y las polarizabilidades dipolares eléctricas, permite llegar a establecer en forma más cuantitativa el desarrollo de los procesos involucrados en una reacción, como por ejemplo, la determinación de sitios de ataque por agentes nucleofílicos o electrofílicos en algunas reacciones fotoquímicas. Asimismo ofrece la posibilidad de comprobar la calidad de las funciones de onda que emanan desde diferentes métodos de cálculos mecanocuánticos.

La determinación experimental de estos parámetros ha estado basada, principalmente en estas últimas décadas, en modelos que describen el efecto producido por



campos eléctricos externos (electrocromismo)(3) o internos (solvatocromismo)(4) en las bandas espectrales de absorción o de emisión.

Generalmente se acepta que los métodos electro-ópticos, tales como polarización eléctrica de fluorescencia, efecto Stark en niveles rotacionales o en transiciones electrónicas, etc., son más exactos que los métodos solvatocrómicos, es decir, aquellos basados en el efecto del solvente.

Sin embargo, las investigaciones en torno al corrimiento en los espectros electrónicos que produce el solvente respecto a su fase vapor, son considerablemente más simples de efectuar dado que no requieren de la sofisticación experimental de los métodos electrocrómicos(5). Más aún, estos últimos métodos, muchas veces están limitados a moléculas relativamente simples o al conocimiento de la estructura de red cristalina, o de otro tipo, en que es necesario situar la molécula bajo estudio.

Es por eso que los métodos solvatocrómicos han gozado de una mayor popularidad entre los experimentalistas, desde que Onsager diera las primeras bases en su desarrollo de las interacciones soluto-solvente en términos del campo de reacción (6). Este trabajo clásico se ha mantenido actual, aplicándose a diferentes modelos desarrollados hasta el presente, debido al escaso conocimiento que aún se tiene sobre teoría de fluidos densos. De ahí que las diferentes teorías que han relacionado el corrimiento espectral con las fuerzas intermoleculares se han visto obligadas a parametrizar el



corrimiento espectral en función de propiedades macroscópicas, como índices de refracción y constantes dieléctricas del solvente (7, 8, 9, 10, 11), a costa de una mayor rigurosidad.

Este, sin duda, es el factor limitante de todos los métodos solvatocrómicos, sean los más simples o aquellas reformulaciones posteriores que aproximan más exactamente las cantidades fundamentales que gobiernan las interacciones de una molécula aislada con el campo eléctrico que conforma su envoltura molecular.

En general, los diferentes modelos que describen el corrimiento espectral en función del efecto del solvente, se sitúan dentro del mismo esquema de interacciones moleculares. Así, ellos son descritos por los fenómenos de interacción dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión. No obstante, los fenómenos propios de interacciones específicas como enlaces de hidrógeno, complejos de transferencia de carga, interacciones soluto-soluto, etc., son dejados fuera del tratamiento general.

Por otro lado, si bien los enfoques teóricos se han situado tanto dentro de esquemas mecano-cuánticos como clásicos, se ha dado en distinguir dos líneas fundamentales: los modelos que siguen el esquema de campos de reacción de Onsager (Mc Rae(7), Suppan(8), Liptay(4), etc.) y un modelo basado en el desarrollo de fuerzas de interacción de van der Waals, introducido por Abe (12).

En una forma sistemática, estos modelos se asientan en la idea de posiciones y orientaciones fijas de las moléculas de solvente en torno a una molécula de soluto. Los resultados de la teoría de perturbación en los procedimientos que usan el campo de reacción, se hacen corresponder al campo eléctrico que experimentan las moléculas de soluto debido a los dipolos de cada molécula de solvente. El campo eléctrico verdadero a que se somete el soluto, puede ser obtenido mediante la teoría electrostática clásica al obtenerse el valor medio que surge de promediar todas las configuraciones de líquidos posibles por mecánica estadística.

Si bien este método conduce a desarrollar la expresión del campo de reacción en más de una forma, de ahí la diversificación de modelos, los resultados que se obtienen a través de estos no son significativamente diferentes.

De éstos, el modelo de McRae(7) resulta ser el más apto para una confrontación con el modelo de Abe(12), tal como lo demostraron Amos y Burrows(11) en un análisis teórico de estos modelos. Estos autores, plantean que la similitud en los resultados a que pueden llegar ambos modelos, es notable cuando se emplea la aproximación de desprestigiar las interacciones de dispersión. En tales condiciones, los momentos dipolares de estados electrónicos excitados podrían ser determinados en forma satisfactoria a pesar de que los planteamientos efectuados no son óptimos.

Sin embargo, el análisis da cuenta de una diver-

gencia entre los modelos en cuanto a la determinación de polarizabilidades excitadas. Este problema, sin duda, tiene su origen en la diferente forma funcional con que describen las energías de dispersión. Las cuales, planteadas por primera vez por London(13) para sistemas atómicos sencillos, no han sido tan fáciles de especificar funcionalmente en el caso de sistemas moleculares, optándose por diferentes alternativas de carácter semiempírico (14).

Por otra parte, la mayoría de los trabajos realizados emplean datos experimentales de diversos autores, no comparables entre sí, en circunstancia que, como comentan Fischer-Hjalmar et al.(15), "para realizar medidas significativas de una determinada transición electrónica en diferentes solventes, deberían preferentemente originarse en el mismo laboratorio, pues en diversos trabajos difieren notablemente de un autor a otro".

La discrepancia de los modelos teóricos discutida por diversos autores (8, 11, 16, 17, 18, 19), unida a la falta de estudios experimentales sistemáticos (15, 20), ha impedido establecer una buena confrontación entre los diversos modelos solvatocrómicos frente a datos existentes de técnicas electrocrómicas.

De esta forma, un estudio sistemático ofrece la posibilidad de delimitar la actual discusión, y asimismo, establecer nuevos valores numéricos.



## 1.2. Objetivos del Trabajo

Sobre la base de un amplio estudio de moléculas orgánicas en diferentes solventes, se ha planteado una comparación sistemática de cuatro tratamientos teóricos del corrimiento espectral.

A partir de los resultados de dichos tratamientos se busca una conexión en términos de parámetros termodinámicos, en estados excitados de Franck-Condon, involucrados a través de entalpías de transferencia. Además se inicia la búsqueda del rol que estos modelos puedan jugar en el estudio de solvatación preferencial de sistemas moleculares en mezclas de solventes.

Una parte importante de la información buscada corresponde al análisis espectroscópico de las bandas electrónicas de absorción. En primer lugar se requiere determinar los valores de corrimiento espectral en una vasta diversidad de solventes, bajo condiciones instrumentales de alta resolución. Además, para algunas de las moléculas, no estudiadas suficientemente por la literatura, se precisa hacer una asignación de los estados electrónicos a que corresponden las bandas espectrales en el rango espectroscópico ultravioleta-visible.

Considerando tanto estudios teóricos como diversos comentarios que han surgido en el desarrollo de esta disciplina (8, 11, 16, 17, 18, 19, 20), se ha escogido aplicar el estudio experimental de este proyecto a los mode

los de Abe (12), McRae (7) y además a un modelo corregido de este último por diferentes autores (9, 10, 21), y a un modelo desarrollado por Suppan (8) en torno a las ideas clásicas del trabajo de Onsager (6), frecuentemente utilizado por la sencillez con que se puede operar.

Los sistemas moleculares a estudiar, se han clasificado en dos tipos:

Grupo I. No polares: antraceno y sus derivados 9,10-dicloro-; 9,10-dibromo-; 9,10-dimetil-; 9,10-difenil-; coroneno; rubiceno; trifenileno; 1,2,5,6-dibenzantraceno y naftaleno.

Grupo II. Polares : acetona; acetaldehído; ciclohexanona; anisol; acetofenona; benzofenona; nitrobenzeneo; N,N-dimetilanilina; p-nitroanilina; benzaldehído y sus derivados p-bromo-; p-metil-; p-metoxi-.

Para llevar a cabo este estudio, el proyecto se dividió en tres etapas:

#### 1. Información Espectroscópica.

Esta etapa involucra la determinación experimental de las frecuencias de absorción, tanto en fase vapor como en solución, de las moléculas antes mencionadas. Además se realiza la asignación espectral de los estados electrónicos de una serie de compuestos derivados de benzaldehído(22).

Parte de estos estudios experimentales fueron desarrollados en otros trabajos de este laboratorio (23, 24,

25, 26) que conforman aspectos importantes que se unifican en el tema general de la presente Tesis.

La asignación espectral de las restantes moléculas se encuentran en la literatura, con la excepción de rubiceno. Por tanto, para esta molécula se formula una asignación electrónica en base a un análisis teórico de una serie de moléculas aromáticas a partir del método de cálculo de Pariser, Parr y Pople(27).

En el caso de moléculas no polares poco volátiles, para las cuales no es posible registrar sus espectros de absorción en fase vapor, la frecuencia correspondiente a sus transiciones electrónicas en dicha fase, han sido estimadas por correlaciones semiempíricas (28, 29).

## 2. Aplicación de los modelos solvatocrómicos

En esta etapa, se estiman los momentos dipolares en estados electrónicos excitados y sus polarizabilidades excitadas isotrópicas medias para los dos conjuntos de moléculas estudiadas (I y II), a partir de los modelos solvatocrómicos antes mencionados y de las energías de transición en solución y en vapor, junto a una colección de datos estandar de parámetros moleculares y macroscópicos.

Para determinar estos parámetros bajo estudio, se ha debido escoger previamente un valor optimizado de las distancias de interacción soluto-solvente, **especialmente** en el modelo corregido de McRae (9, 10, 21).



Finalmente se hace un análisis de los resultados obtenidos, comparándolos con valores que se desprenden de técnicas electrocrómicas y cálculos teóricos.

### 3. Entalpías de Solvatación y Estados de Franck-Condon

En esta última etapa del trabajo se vinculan los resultados anteriores, para algunas moléculas seleccionadas, a la información termodinámica del estado excitado de Franck-Condon que es factible desprender a partir de datos calorimétricos del estado fundamental y de las energías de las transiciones electrónicas involucradas.

Este tipo de estudio, iniciado por Haberfield (30, 31, 32, 33) en el afán de interpretar desde un punto de vista termodinámico la estabilidad relativa de los estados electrónicos excitados en diferentes solventes, abre la posibilidad de pasar desde los sistemas de solventes puros hacia la formulación de un modelo espectroscópico de solvatación preferencial en mezclas binarias de solventes.

El modelo propuesto en esta Tesis, se ha basado en el desarrollo termodinámico efectuado por Frankel et al. (34) para interpretar los estudios de solvatación preferencial, mediante técnicas de resonancia magnética nuclear, de un par de complejos inorgánicos en su estado electrónico fundamental en mezclas binarias de solventes.

Este modelo, a diferencia del método propuesto por Frankel et al. (34), ofrece la posibilidad de extender

los estudios de solvatación preferencial a moléculas en su primer estado electrónico excitado, empleando técnicas de emisión fluorescente.

Así, a través de esta Tesis, se busca contribuir al esclarecimiento de algunos de los problemas involucrados en las determinaciones de polarizabilidades electrónicas excitadas por técnicas solvatocrómicas, como asimismo, iniciar un nuevo tópico en la aplicación de la espectroscopía electrónica a los fenómenos de solvatación preferencial.

## CAPITULO II

## MATERIALES Y METODOS

Los diferentes tratamientos teóricos que están vinculados al desarrollo de las etapas anteriormente propuestas, se reseñan en las secciones siguientes. Estos tratamientos, dado la amplitud de los mismos (7, 9, 10, 12), y de los diversos análisis de que han sido objeto en traba-jos anteriores (4, 11, 25, 26), son aquí descritos sólo con el objeto de establecer la metodología seguida. Posteriormente se reseña el método experimental empleado.

## 2.1. Generalidades de los Modelos Solvatocrómicos

Los modelos solvatocrómicos a emplear, basados en el esquema del corrimiento espectral de bandas de absorción, se sitúan en la consideración de que la forma general del espectro se preserva, vale decir, la unidad molecular que causa la absorción o la emisión en solución es la misma responsable de la absorción o emisión en fase vapor. Por lo tanto, todas las interacciones específicas son excluídas de estos tratamientos solvatocrómicos.

Para una molécula de soluto en su estado elec -



trónico fundamental en equilibrio con las moléculas de solvente que conforman su caja de solvatación, su energía de solvatación queda definida por un factor de tensión y uno de orientación (36). El primero, el cual fundamentalmente está dado por la geometría que conforman las moléculas de soluto y de solvente, probablemente es el menos importante en muchos espectros de solutos orgánicos dado el escaso cambio de tamaño que experimentan al pasar al estado excitado. En cambio el segundo factor, depende del grado de interacción que por la orientación mutua se establece entre la molécula de soluto y las de solvente tanto en su estado electrónico fundamental como excitado.

De acuerdo al principio de Franck-Condon, las transiciones ópticas transcurren en períodos de tiempo que son cortos comparados con los movimientos nucleares ( $10^{-16}$  y  $10^{-12}$  seg. respectivamente). Debido a ésto, los modelos a estudiar consideran que cada molécula de soluto en el estado excitado de Franck-Condon, estará envuelta por la misma caja de solvente que en el estado fundamental.

Estos diferentes grados de interacción que se producen en el estado electrónico fundamental y excitado entre la molécula de soluto y las moléculas de solventes que la rodean, proporcionan la base teórica de los métodos solvato-crómicos. Así, estas débiles energías de interacción frente a lo que son las energías propias de cada sistema molecular, dan la base para considerar el sistema soluto-solvente

como un problema de perturbación al sistema molecular aislado.



### 2.1.1. Modelo de Abe

Este tratamiento de Abe está basado en la aplicación de las ecuaciones de interacciones de van der Waals desarrolladas por Margenau (37) al cálculo de las interacciones entre una molécula de soluto y N moléculas de solvente (12).

Esta fórmula desarrollada por Margenau, para la interacción de largo alcance entre dos moléculas promediada en todas las orientaciones (37), considera tanto los momentos dipolares y polarizabilidades de las moléculas interactuantes como la dependencia de la temperatura que se origina del factor de Boltzmann.

Considerando que el potencial de ionización de la molécula de soluto (u) en el estado excitado i-ésimo ( $I_i^u$ ) puede ser aproximado por:

$$I_i^u = I_0^u - hc\nu_{i0}^0$$

en donde  $\nu_{i0}^0$  corresponde a la frecuencia de absorción desde el estado fundamental al i-ésimo estado excitado en fase vapor, h, a la constante de Planck y c, a la velocidad de la luz; y bajo el supuesto de que las moléculas son esféricas, e idénticas en el caso del solvente, Abe desarrolla

la siguiente ecuación para el corrimiento espectral:

$$\begin{aligned}
 hc(\nu_{i0} - \nu_{i0}^0) = & - \sum_{p=1}^N R_{u,v(p)}^{-6} \left\{ \frac{2}{3} \frac{(\mu_O^v)^2}{kT} ((\mu_i^u)^2 - (\mu_O^u)^2) + \right. \\
 & (\mu_O^v)^2 (\alpha_i^u - \alpha_O^u) + \alpha_O^v ((\mu_i^u)^2 - (\mu_O^u)^2) + \\
 & \left. \frac{3}{2} \cdot (\alpha_O^v) \cdot I_O^v \left\{ \frac{I_i^u}{I_i^u + I_O^v} (\alpha_i^u) - \frac{I_O^u}{I_O^u + I_O^v} (\alpha_O^u) \right\} \right\} \quad (1)
 \end{aligned}$$

En esta ecuación  $u$  y  $v$  denotan al soluto y solvente respectivamente, en tanto que  $\mu$  representa el momento dipolar,  $\alpha$  la polarizabilidad isotrópica media,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $R_{u,v(p)}$  el radio de interacción soluto-solvente.

Posteriormente, la estimación de  $R_{u,v(p)}$  con el número de moléculas de solvente que rodean hasta una tercera capa de solvatación del soluto, determina aproximadamente el factor  $\sum_{p=1}^N R_{u,v(p)}^{-6}$  de acuerdo a:

$$\begin{aligned}
 \sum_{p=1}^N R_{u,v(p)}^{-6} = & \frac{\pi}{(r^v)^2} \left\{ (r^u + r^v)^{-4} + \right. \\
 & \left. (r^u + 3r^v)^{-4} + (r^u + 5r^v)^{-4} \right\} \quad (2)
 \end{aligned}$$



En este estadio del desarrollo del modelo, Abe sugiere la determinación de los radios moleculares de acuerdo a:

$$r = \left\{ \frac{3M}{4\pi A_0 d} \right\}^{1/3} \quad (3)$$

en donde M representa el peso molecular,  $A_0$  el número de Avogadro y d su densidad de líquido.

La determinación de los radios moleculares en función de las densidades de líquidos, ha sido motivo de críticas formuladas por trabajos realizados en este Laboratorio (25, 38, 39), sugiriéndose el uso de radios de van der Waals determinados por incrementos atómicos de volumen, obtenidos por mediciones de rayos X (40, 41).

La expresión general presentada por Abe, ecuación 1, ha sido reescrita de la siguiente forma (42):

$$\{(\mu_i^u)^2 - (\mu_o^u)^2\} + \alpha_i^u A = B \quad (4)$$

en donde

$$A = \left\{ (\mu_o^v)^2 + 1.5\alpha_o^v \frac{I_o^v \cdot I_i^u}{I_o^v + I_i^u} \right\} / C \quad (5a)$$

con

$$C = \left\{ \frac{2}{3kT} (\mu_o^v)^2 + \alpha_o^v \right\}^{-1}$$

$$y$$

$$B = \left\{ \left( \mu_o^v \right)^2 + 1.5 \alpha_o^v \cdot \frac{I_o^v \cdot I_o^u}{I_o^v + I_o^u} \right\} \cdot \alpha_o^u - \left\{ \sum_{p=1}^N R_{u,v(p)}^{-6} \right\}^{-1} hc (v_{io} - v_{io}^o) \} / C$$

Al haber una linealidad de B respecto a A para un conjunto de valores observados, se pueden determinar los parámetros  $(\mu_i^u - \mu_o^u)^2$  y  $\alpha_i^u$  del intercepto y de la pendiente, respectivamente. Por tanto, cada solvente a emplear, permite definir un punto de la recta mencionada, obteniéndose los mejores valores de  $\mu_i^u$  y  $\alpha_i^u$  por medio de un ajuste de cuadrados mínimos.

Dado el caudal de datos moleculares involucrados tanto para especies de soluto como de solventes en el objeto de determinar  $\mu_i^u$  y  $\alpha_i^u$ , es que ha sido necesario e imperativo la construcción de un programa computacional escrito en lenguaje FORTRAN IV denominado SENDAI (43).

### 2.1.2. Modelo de McRae

La contribución más importante que origina el estudio desarrollado por McRae(7), es la derivación mecano-cuántica por teoría de perturbación de una expresión general del corrimiento espectral en función de interacciones dipolares.

El método seguido en dicho tratamiento consiste en la aplicación de teoría de perturbación de segundo orden al cálculo de energía de los estados electrónicos de una molécula de soluto en una solución, que contiene N moléculas de solventes idénticas. Las funciones de orden cero se obtienen a partir del producto de funciones de estado para las moléculas componentes sin perturbar ( $\phi_i$ ).

Con el objeto de obtener una expresión simplificada para el corrimiento espectral, McRae supone que todos los dipolos asociados con las moléculas se sitúan en el mismo punto molecular.

La energía de interacción de las moléculas en solución está representada por la energía clásica de interacción dipolar, la cual, en la aproximación dipolo-puntual está dada por

$$H' = - \sum_{p=1}^N \theta^{u,v(p)} M^u M^{v(p)} - \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \theta^{v(p)} \theta^{v(q)} M^{v(p)} M^{v(q)} \quad (6)$$

en donde  $\theta$  es un factor geométrico dependiente de la orientación mutua y de la separación de dos dipolos, y  $M$  denota

la magnitud instantánea del momento dipolar.

Las energías de interacción obtenidas con esta perturbación se expresan en términos de parámetros macroscópicos, relacionando explícitamente a las contribuciones del campo eléctrico neto que actúa sobre los dipolos de las moléculas de soluto. Promediando estos campos sobre todas las orientaciones moleculares a partir de la estadística de Boltzmann, McRae introduce la expresión para el campo de reacción sobre la base de un dipolo puntual ubicado en el centro de una cavidad esférica de radio  $a$  en un dieléctrico homogéneo (6), de acuerdo a:

$$F = \frac{2(M_{00} + \alpha F)}{a^3} \frac{p' - 1}{2p' + 1} \quad (7)$$

Aquí,  $M_{00}$  representa al elemento matricial del momento dipolar  $\langle \phi_i / M / \phi_i \rangle$ ;  $\alpha$  a la polarizabilidad isotrópica y  $p'$  denota la contribución de los dipolos permanentes a la constante dieléctrica del solvente.

Este desarrollo seguido por McRae a partir de la ecuación 6, permite generar términos de interacción soluto-solvente en forma separada, lo que se traduce por tanto, en varios campos de reacción diferentes a considerar.

De este modo, McRae formula en función de propiedades macroscópicas del solvente, tales como el índice de refracción ( $n$ ) y su constante dieléctrica ( $\epsilon$ ), la siguiente expresión que describe el corrimiento espectral respecto a



la frecuencia de absorción en fase gas ( $\nu_{i0}^{\circ}$ ):

$$\nu_{i0}^{\circ} - \nu_{i0} = (AL_0 + B) \frac{n^2-1}{2n^2+1} + C \left\{ \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right\} + D \left\{ \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right\}^2 \quad (8)$$

En esta ecuación  $L_0$  representa una función que involucra la frecuencia de transición del solvente, denominado por McRae "longitud de onda media promediada a frecuencia cero" y cuyo valor permanece constante para transiciones permitidas del soluto o para frecuencias de absorción del soluto en solución ( $\nu_{i0}$ ) distanciadas del solvente.  $A$  es una constante propia del soluto cuya expresión es altamente compleja y que representa las fuerzas de dispersión en solución, y las constantes  $B$ ,  $C$  y  $D$ , características del soluto, equivalen a los siguientes términos:

$$B = \frac{\{(\mu_i^u)^2 - (\mu_o^u)^2\}}{hca^3} \quad (9)$$

$$C = \frac{2\mu_o^u (\mu_i^u - \mu_o^u)}{hca^3} \quad (10)$$

$$D = \frac{6(\mu_o^u)^2}{hca^6} (\alpha_i^u - \alpha_o^u) \quad (11)$$

La ecuación 8, reescrita en la forma

$$\nu_{oi} = -\nu_{i0}^{\circ} + (AL_0 + B)f^V(n^2) + C f^V(n, \epsilon) + D (f(n, \epsilon))^2 \quad (12)$$

describe una dependencia de la frecuencia de transición en solución en términos de los siguientes parámetros propios del solvente:

$$f^V(n^2), f^V(n, \epsilon) \text{ y } (f(n, \epsilon))^2.$$

Las constantes características del soluto,  $(AL_0+B)$ , C y D, pueden ser determinadas de la resolución de la ecuación 12, para un conjunto de frecuencias de transición de una misma banda electrónica en diferentes solventes. Del ajuste por cuadrados mínimos(44) se puede determinar el mejor conjunto de constantes y a partir de las ecuaciones 9, 10 y 11 se pueden establecer los valores óptimos de  $\mu_i^u$  y  $\alpha_i^u$ . Para este propósito, se diseñó un programa computacional en lenguaje Fortran IV denominado GATO'S(45).

### 2.1.3. Modelo modificado de McRae

En la ecuación 8 aparecen los términos de interacción soluto-solvente claramente diferenciados. Así, el primer término del lado derecho de la ecuación, involucra las fuerzas de dispersión conjuntamente con las interacciones dipolo permanente del soluto y dipolo inducido del solvente. El segundo término representa las interacciones dipolo-dipolo, y el tercero, representa el efecto Stark del solvente sobre las moléculas de soluto de la solución.

Este último término, ha sido objeto de fuertes

críticas por diferentes investigadores. Weingang y Wild(46), investigaron la aplicabilidad de esta expresión desarrollada por McRae, en varias moléculas aromáticas no polares empleadas como solutos, con solventes polares, encontrando escasa concordancia con los resultados experimentales.

Posteriormente Baur y Nicol(9) buscaron una mejor expresión para el corrimiento espectral originado por este tipo de interacciones, en función de las propiedades dieléctricas del solvente. En esta expresión desarrollada por Baur y Nicol, y corregida algo más tarde por Nicol et al. (10), se muestra el efecto que produce la existencia de un campo eléctrico cuadrático medio del solvente sobre una molécula de soluto inmersa en la solución. Este efecto ha sido denominado como "efecto Stark del solvente".

En un trabajo posterior de Lamotte et al. (21), la ecuación de McRae es modificada nuevamente por la introducción de un nuevo valor de constante dieléctrica del solvente, desarrollada por Harris(47),

La nueva expresión, para el corrimiento espectral de una banda de absorción, dentro de los marcos establecidos por McRae, que incluye las modificaciones de Nicol et al. y Lamotte et al., debiera describir en mejor forma el fenómeno mismo, dado que corrige un término de la ecuación original e introduce un parámetro macroscópico del solvente más acorde con la situación microscópica, la constante dieléctrica efectiva ( $\epsilon'$ ) (47, 48).

De esta manera, la ecuación 8 adquiere la siguiente forma:

$$v_{io}^o - v_{io} = (A L_{\circ} + B) \frac{n^2-1}{2n^2+1} + C \frac{\epsilon'-1}{\epsilon'-2} + D' \frac{(2\epsilon'+1)(\epsilon'-1)}{\epsilon'} ; \quad (13)$$

en donde D' está representado por:

$$D' = \frac{12kT(\alpha_i^u - \alpha_o^u)(\ln(R/a))^2}{R^3hc} , \quad (14)$$

con R como radio de interacción del soluto hacia el seno de la solución.

De la misma forma que en la sección anterior, se puede proceder a determinar los parámetros  $\mu_i^u$  y  $\alpha_i^u$  en el i-ésimo estado excitado, empleándose para este efecto el mismo programa computacional GATO'S que considera ambos desarrollos.

#### 2.1.4. Modelo de Suppan

En un trabajo que busca ilustrar de una manera sencilla, aún cuando sea aproximada, el rol que desempeñan las interacciones moleculares soluto-solvente en los corrimientos espectrales de absorción, Suppan (3) deriva expresiones teóricas simples a la luz del modelo de dieléctricos de Onsager(6) partiendo de diferentes correlaciones empíricas.



Este autor muestra empíricamente que la única propiedad de un sistema soluto-solvente que posee un razonable grado de correlación con las energías de transición, es la constante dieléctrica; en donde las funciones del tipo:

$$f(\epsilon) = \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \quad (15)$$

$$g(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (16)$$

muestran un comportamiento lineal con la frecuencia de absorción en el rango dieléctrico de 1.8 a 100 aproximadamente.

En el caso de moléculas no polares, resulta prácticamente equivalente reemplazar en las funciones anteriores  $\epsilon$  por  $n^2$ , o bien, sustituir directamente las funciones por  $n$  o  $n^2$ , debido al rango pequeño en que varía  $n$  (1.3 a 1.6 aproximadamente). De ahí que Suppan no entrega mayor significancia teórica a la naturaleza de estas funciones de  $n$ , mostrando que tanto  $f(\epsilon)$  como  $f(n^2)$  representan situaciones extremas de correlación con las energías de transición. Según se puede desprender de la ecuación 8.

Basándose en el modelo de dieléctricos de Onsager, Suppan en un enfoque clásico intenta una descripción de las correlaciones observadas. Para esto, limita el sistema a interacciones soluto-solvente bien definidas,

interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y de dispersión. Sin embargo, sólo la primera y la última serán comentadas en la presente sección debido a que conducen a expresiones apropiadas para estimar momentos dipolares y polarizabilidades en estados electrónicos excitados, respectivamente.

### Interacciones dipolo-dipolo

Bajo la restricción de moléculas de solvente con dipolos no polarizables, y dado que estas no tienen posibilidad de reorientarse durante el breve lapso de una transición electrónica del soluto, el campo de reacción ( $F$ ) en el estado excitado no cambia respecto al estado fundamental:

$$F = \frac{\mu_o^u}{a^3} f(\epsilon) \quad (17)$$

Por tanto la energía de estabilización  $E_i$  estará dada por

$$E_i = \mu_i^u \cdot F \quad (18)$$

El corrimiento espectral entre un par de solvente 1 y 2, en el supuesto de que posean igual índices de refracción, queda expresado por

$$\Delta\nu_{io}(1-2) = \frac{(\mu_i^u - \mu_o^u) \mu_o^u}{hca^3} \Delta f(\epsilon)(1-2) \quad (19)$$

o en términos de una correlación lineal de  $\nu_{i0}$  versus  $f(\epsilon)$ , el valor de la pendiente determinaría la magnitud de  $(\mu_i^u - \mu_o^u)\mu_o^u/hca^3$ , no correspondiendo la extrapolación a  $f(1)$ .

Los valores de  $\mu_i^u$  estimados a partir de este desarrollo se pueden considerar como valores límites para estos parámetros, debido a las aproximaciones involucradas.

### Interacciones de dispersión

El corrimiento al rojo respecto a la fase vapor observado en soluciones no polares, efecto propio de las interacciones de dispersión, ha sido descrito en varios modelos solvatocrómicos como un efecto cuya magnitud depende entre otras cosas, de la fuerza del oscilador de las bandas de absorción (7,49,50). Sin embargo esta propiedad, a diferencia de  $f(n^2)$ , ha evidenciado una correlación pobre, cuantitativamente, con la observación experimental (51). De ahí, que ignorando toda relación entre las fuerzas del oscilador y los corrimientos espectrales producidos por interacciones de dispersión, al igual que Abe (12), Suppan formula un modelo alternativo a los anteriores (8,51) en término de la expresión original de la teoría de dispersión de London (13) y de la expresión para la refracción molar del solvente, ampliamente usada en diversos trabajos experimentales (52,25).

La ecuación así derivada expresa el corrimiento espectral entre dos soluciones, con solventes 1 y 2, de

acuerdo a:

$$\Delta v_{io}(1-2) = \frac{1.8 \cdot 10^{-11} (\alpha_i^u - \alpha_o^u)}{hca^3} \Delta f(n^2) (1-2) \quad (20)$$

De esta expresión en el sistema de unidades c. g. s., eligiendo a lo menos dos solventes no polares al igual que el soluto, se puede estimar la magnitud de  $\alpha_i^u$ .

## 2.2. Entalpías de solvatación en estados electrónicos de Franck-Condon

Un desarrollo de ecuaciones que conducen a la determinación indirecta de entalpías de solvatación en estados electrónicos de Franck-Condon, a partir de las energías de transiciones electrónicas y de las entalpías de solvatación en el estado electrónico fundamental, se presentan en esta sección.

Los escasos estudios llevados a cabo en este campo, se limitan fundamentalmente a los trabajos de Haberfield et al. (30,31,32,33), quién propuso una expresión para estimar la entalpía de solvatación de transferencia entre los solventes 1 y 2 de una molécula de soluto en el  $i$ -ésimo estado electrónico excitado de Franck-Condon  $\Delta H_{s_i}(1-2)$ , mediante la determinación del corrimiento espectral observado entre ambos solventes ( $\Delta E(1-2)$ ) y su ental-



pía de solvatación de transferencia en los mismos solventes para su estado electrónico fundamental ( $\Delta H_{s_0}(1-2)$ ).

De acuerdo a la figura 1, Haberfield determina la siguiente expresión:

$$\Delta H_{s_i}(1-2) = \Delta H_{s_0}(1-2) + \Delta E(1-2) \quad (21)$$

en donde  $\Delta H_{s_0}(1-2)$  se obtiene de la diferencia entre la entalpía de solución ( $\Delta H_s$ ) o de solvatación ( $\Delta H(v-s)$ ) determinadas calorimétricamente en los solventes 1 y 2, y  $\Delta E(1-2)$  se obtiene de la diferencia entre las energías de transición en los solventes 1 y 2.

El establecer criterios de estabilidad relativa de un mismo estado electrónico de la molécula de soluto en diferentes solventes en términos de interacciones moleculares soluto-solvente a partir de la ecuación 21, indujo a Haberfield a un error interpretativo en el concepto de entalpía de solvatación (53,54).

Fundamentalmente el calor de solución a dilución infinita ( $\Delta H_s$ ), puede ser atribuido a la contribución de tres términos: el calor asociado a la separación de las moléculas de soluto (calor de sublimación para un sólido o calor de vaporización para un líquido) ( $\Delta H_v$ ); el calor asociado a la formación de la cavidad en el solvente ( $\Delta H_{cav}$ ); y el calor de interacción soluto-solvente ( $\Delta H_{int}$ ). De estos tres términos (ecuación 22), el último corresponde a un proceso exotérmico.

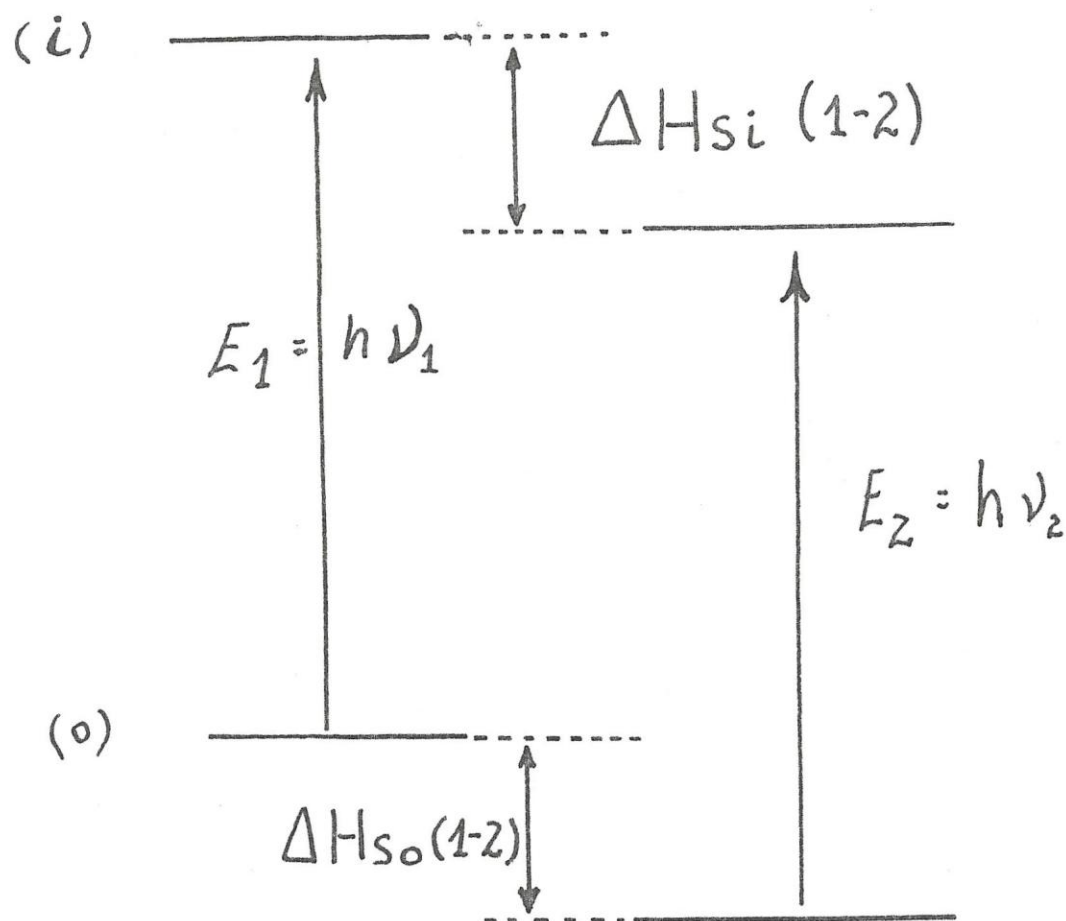


FIGURA 1.

Diagrama de energía de dos estados electrónicos (o e i) de un compuesto, en los solventes 1 y 2.

$$\Delta H_s = \Delta H_v + \Delta H_{cav} + \Delta H_{int} \quad (22)$$

De esta ecuación, fácilmente se deduce que la entalpía de solvatación ( $\Delta H_s - \Delta H_v$ ) para el estado electrónico fundamental puede expresarse por:

$$\Delta H_o(v-s) = \Delta H_o cav + \Delta H_o int \quad (23)$$

Esta expresión puede ser modificada si se considera la nueva distribución electrónica correspondiente al  $i$ -ésimo estado electrónico del soluto y de ese modo expresar la entalpía de solución en dicho estado de Franck-Condon de acuerdo a:

$$\Delta H_i(v-s) = \Delta H_i cav + \Delta H_i int \quad (24)$$

De acuerdo a la ecuación 23, resulta evidente que la entalpía de solvatación de transferencia entre dos solventes, 1 y 2, ( $\Delta H_o(v-s)(1-2)$ ), medida para estimar el cambio en el grado de interacción soluto-solvente ( $\Delta H_o int(1-2)$ ), será una función de la diferencia calórica de formación de la cavidad en ambos solventes ( $\Delta H_o cav(1-2)$ ). De ahí, que en la medida de que  $\Delta H_o cav(1-2)$  sea conocido o sea aproximadamente cero, las entalpías de solvatación permitirían llegar a predecir energías relativas del estado electrónico fundamental en diferentes solventes en términos de las interacciones soluto-solvente de acuerdo a la ecuación 25,

$$\Delta H_o(v-s)(1-2) = \Delta H_o \text{ cav}(1-2) + \Delta H_o \text{ int}(1-2) \quad (25)$$

o equivalentemente desde la ecuación 22,

$$\Delta H_o s(1-2) = \Delta H_o \text{ cav}(1-2) + \Delta H_o \text{ int}(1-2) \quad (26)$$

de donde resulta que  $\Delta H_o s(1-2) = \Delta H_o(v-s)(1-2)$ .

A partir de la ecuación 24, las entalpías de solvatación de transferencia entre los mismo solventes para el i-ésimo estado electrónico quedarían descritas por:

$$\Delta H_i(v-s)(1-2) = \Delta H_i \text{ cav}(1-2) + \Delta H_i \text{ int}(1-2) \quad (27)$$

Al restar la ecuación 25 de la 27 se obtiene que

$$\Delta H_i(v-s)(1-2) = \Delta H_o(v-s)(1-2) + \{\Delta H_i \text{ int}(1-2) - \Delta H_o \text{ int}(1-2)\} \quad (28)$$

en donde  $\Delta H_i \text{ cav}(1-2) = \Delta H_o \text{ cav}(1-2)$  de acuerdo al principio de Franck-Condon. Por tanto, de las ecuaciones 21 y 28 se obtiene finalmente que:

$$\Delta H_i \text{ int}(1-2) = \Delta H_o \text{ int}(1-2) + \Delta E(1-2) \quad (29)$$

Esta expresión, a diferencia de la ecuación 21 desarrollada por Haberfield, conduce inequívocamente a la estimación de energías relativas de estados electrónicos excitados, tanto para diferentes estados en un mismo solvenu



te como para un mismo estado electrónico de la molécula de soluto en diferentes solventes.

### 2.3. Modelo termodinámico de solvatación preferencial de Frankel et al.

Cuando un soluto es disuelto en una mezcla de solventes, la esfera de solvatación de la molécula de soluto no posee necesariamente la composición propia del seno de la solución. Vale decir, puede establecerse una situación de solvatación preferencial por un determinado solvente de la mezcla.

Este fenómeno, propio de un proceso de nivel microscópico, ha sido tentativamente explorado por técnicas termodinámicas, las cuales se centran en las propiedades macroscópicas de la solución más que en la esfera de solvatación en sí (55).

En un estudio mediante la aplicación de técnicas de resonancia magnética nuclear (R.M.N.), Frankel et al. (34) iniciaron un método capaz de evidenciar cuantitativamente este fenómeno para moléculas de soluto en su estado electrónico fundamental. Para esto elaboraron un modelo termodinámico de solvatación preferencial conducente a interpretar los datos experimentales de R.M.N. en sistemas de compuestos inorgánicos que presentan dicho fenómeno(56).

Este modelo, sin embargo, ofrece la posibilidad de ser generalizado para moléculas en estados excitados, interpretando datos de espectroscopía electrónica mediante la elaboración de un modelo espectroscópico óptico. Debido a ésto, se reseñan los aspectos fundamentales del tratamiento de Frankel et al.

Estos autores consideran que en la solución el solvente se distribuye entre dos fases, el seno de la solución y las esferas de solvatación del soluto. Cada esfera está constituida por un número fijo de sitios independientes que siempre permanecen ocupados, y que por simplicidad de la situación, son iguales para cada solvente.

De esta forma, si  $J$  corresponde al número de solvatación, al considerar una solución con  $1/J$  moles de soluto, la fase de las esferas de solvatación contendría un mol de solvente. Por tanto, al adicionarse esta cantidad de soluto a una mezcla de  $N$  moles de solventes A y B, constituida por una fracción molar  $X_A$  de A y  $X_B$  de B, la distribución de moléculas de solventes en cada fase de la solución corresponderá a  $(n_A + n_B = 1)$  moles en la esfera de solvatación y  $(X_A N - n_A)$  moles de A más  $(X_B N - n_B)$  moles de B en el seno de la solución.

El cambio de energía libre que acompaña al proceso de transferir moléculas de solventes desde una fase a la otra está dado por:

$$\Delta G = \Delta G' - T\Delta S_{\text{configuracional}} \quad (30)$$

con

$$\Delta G' = n_A \cdot \Delta G'_A + n_B \cdot \Delta G'_B \quad \text{y} \quad \Delta G'_A = \Delta H_A - T\Delta S_A \text{ térmico}, \quad (31)$$

en donde  $\Delta H$  es el cambio de entalpía molar asociado al proceso de transferencia y  $\Delta S_{\text{térmico}}$  incluye todos los cambios entrópicos para las moléculas A o B, además de los debidos a la composición de las dos fases.

La entropía configuracional es calculada bajo el supuesto de que ambas fases obedecen las leyes de las soluciones regulares de acuerdo a la ecuación 32.

$$S_{\text{configuracional}} = -R \sum_i X_i \cdot \ln X_i \quad (32)$$

Las tres etapas del proceso de transferencia que contribuyen a la entropía configuracional, que se adiciona a la entropía de mezcla de los  $1/J$  moles de soluto en  $(N-1)$  moles de solventes en el seno de la solución, son: (i) el seno de la solución antes del proceso de disolución; (ii) el seno de la solución en el estado final; y (iii) las esferas de solvatación en el estado final.

En condiciones de equilibrio, o sea, cuando el  $\Delta G$  de la ecuación 30 es un mínimo respecto a la composición de la esfera de solvatación, los autores encuentran que

$$\frac{\Delta G^\circ}{R T} = \ln \frac{n_A (X_B^N - n_B)}{n_B (X_A^N - n_A)} \quad (33)$$

en donde

$$\Delta G^\circ = \Delta G_A' - \Delta G_B' \quad (34)$$

De la ecuación 33 se desprende por tanto, que

$$K = \frac{y_A \cdot Y_B}{y_B \cdot Y_A} \quad (35)$$

en donde la constante de equilibrio del proceso (K) queda descrita por las fracciones molares de A y B en el seno de la solución ( $Y_A$  e  $Y_B$ ) y en la esfera de solvatación ( $y_A$  e  $y_B$ ).

Al reordenar la ecuación 35, la pendiente del gráfico de  $y_A/y_B$  versus  $Y_A/Y_B$  representa a la constante de equilibrio.

$$\frac{y_A}{y_B} = K \cdot \frac{Y_A}{Y_B} \quad (36)$$

La fracción  $Y_A/Y_B$  se estima equivalente a  $X_A/X_B$  si la solución es suficientemente diluída, y la fracción  $y_A/y_B$  se obtiene mediante una técnica experimental adecuada.



#### 2.4. Métodos de asignación espectral seguidos en este trabajo

Diversos métodos de asignación de bandas electrónicas de absorción de compuestos orgánicos pueden ser encontrados en la literatura (22,57,58), en los cuales se conjugan tanto técnicas experimentales conducentes a determinar propiedades bien específicas de dichos estados, como métodos de cálculos semiempíricos adecuados a la complejidad de los sistemas moleculares en cuestión (CNDO/2, PPP, Huckel, etc.)

De estos últimos, el método de cálculo semiempírico de Pariser, Parr y Pople (PPP) (59,60,61), ha resultado ser un método muy adecuado en la determinación de energías de transición  $\pi$  de compuestos aromáticos. Esto, junto a correlaciones de estados electrónicos de moléculas de naturaleza similar, permite establecer resultados satisfactorios con un menor grado de dificultad que las técnicas experimentales a desarrollar en estos sistemas. De ahí, que su utilidad en la asignación espectral de bandas electrónicas de absorción de hidrocarburos catacondensados y pericondensados esté tan evidenciada.

La aplicación de este método en el presente trabajo, se ha extendido también a compuestos aromáticos polares (22,26), al igual que en otros estudios de moléculas aromáticas disustituídas (63,64), los cuales en este estudio muestran buen acuerdo con datos obtenidos por CNDO/2 en

especies similares (62). En la aplicación de este método de cálculo semiempírico, basado en el esquema de campo autoconsistente de Hartree-Fock y de cuyas aproximaciones bastante se ha abultado la literatura (65,66), se ha empleado un programa computacional desarrollado por Bloor y Gilson (67). Este programa comienza con el método de Huckel, para posteriormente con los autovectores obtenidos, iniciar el cálculo de los valores autoconsistentes de energía. Otros datos de interés que entrega este programa son la fuerza del oscilador, polarización de las transiciones electrónicas, momentos dipolares  $\mu$  y matrices de orden de enlace-densidad de carga en los diferentes estados electrónicos. Sin embargo, este no es el método más adecuado, fundamentalmente en los dos últimos datos, cuando se aumenta la complejidad del sistema molecular.

Los datos de entrada al programa corresponden a la geometría molecular, las integrales de Huckel  $\beta_{pq}$ , las integrales de repulsión  $\gamma_{pp}$ , los coeficientes  $h$  y  $k$  provenientes de las ecuaciones de Wheeland y Pauling (26,68) y los potenciales de ionización de los centros atómicos que participan con electrones  $\pi$ . Estos parámetros se agrupan en la Figura 2, para los sistemas aquí estudiados.

Para el caso de compuestos aromáticos polares, desde el modelo de Platt(69) surge otro posible método de asignación espectral. Este método basado en la observación experimental del efecto de los sustituyentes sobre la molé-

PARAMETROS DEL CALCULO PPP

$$\beta_{23} = -2.29 \quad I_C = 11.16 \quad \gamma_{CC} = 1108$$

$$\beta_{45} = -2.39 \quad I_O = 17.7 \quad \gamma_{11} = 1523$$

$$\beta_{59}, \beta_{69} = -0.50 \quad \gamma_{99} = 14.00$$

$$\beta_{12}, \beta_{910} = -2.70$$

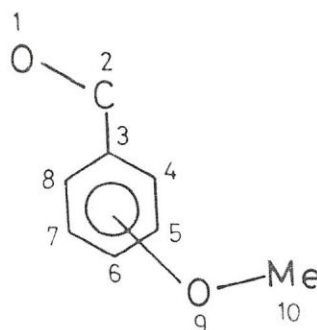


FIGURA 2.

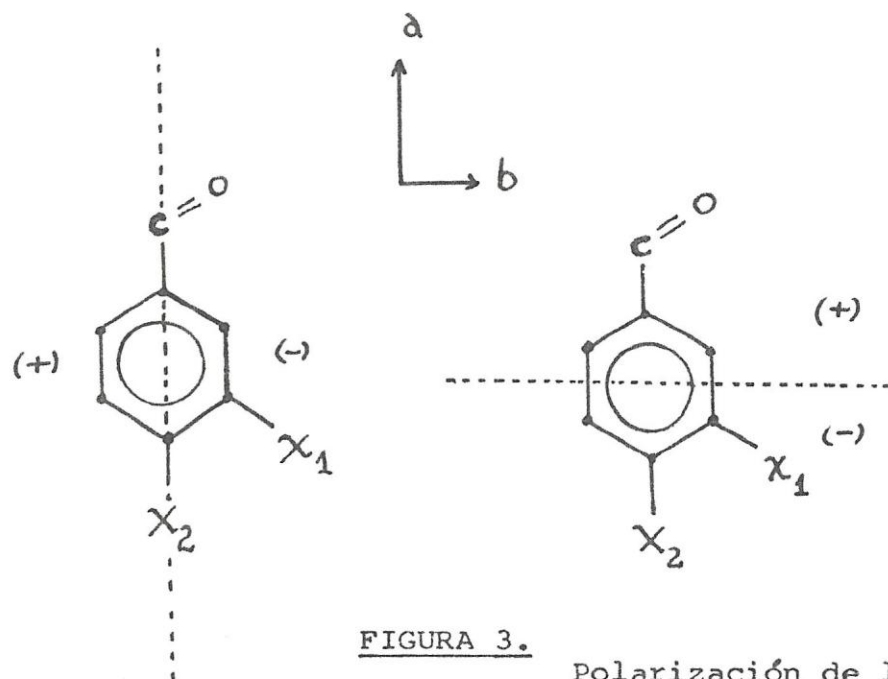


FIGURA 3.

Polarización de las transiciones electrónicas en derivados de Benzaldehído.

cula original, permite verificar algunos de los cambios espectrales que se originan en función del tipo de polarización de la transición electrónica involucrada, de acuerdo a las predicciones del modelo de Platt. Este método tiene aplicabilidad en cuánto los sustituyentes no hagan perder el carácter  $\pi-\pi^*$  de las transiciones propias de la molécula original.

En la figura 3, se observan los dos planos de polarización principales que de acuerdo a este modelo se verán afectados durante la transición electrónica en función de la posición del sustituyente. De esta forma, el incremento de la polarización se traducirá fundamentalmente en un corrimiento espectral al rojo. Estas observaciones junto a los corrimientos espectrales característicos de cada banda electrónica por efectos del solvente y de los resultados del cálculo PPP, permiten formular una asignación espectral consistente en sistemas moleculares complejos.

## 2.5. Registro de espectros electrónicos

Los espectros electrónicos tanto en fase vapor como en solución de las moléculas bajo estudio, han sido registrado en un espectrofotómetro Cary 17, cubriendo la región visible y ultravioleta desde los 6000 a los 2000 Å aproximadamente.

Para determinar la confiabilidad de las mediciones



espectrales, el equipo fué calibrado con un sistema de patrones atómicos cuyas longitudes de ondas de emisión son conocidas (Hg, Ne, Ar, etc.). De esta forma se determinó una reproducibilidad de los datos en  $\pm 0,5 \text{ \AA}$  y una exactitud mejor que  $\pm 2 \text{ \AA}$ .

El registro de espectros a temperatura ambiente se realizó empleándose celdas de cuarzo de 1,2,5 ó 10 cm de paso óptico, dependiendo de la concentración del soluto en el caso de las soluciones o de la presión de vapor de las sustancias volátiles. En general las concentraciones empleadas en los espectros en solución fueron inferiores a  $10^{-3}$  Molar.

Dado que el interés fundamental de este trabajo se centró en la determinación de los corrimientos espectrales, la posición de los máximos o transiciones  $0'-0''$ , se determinaron bajo condiciones de alta resolución y de máximo rendimiento del equipo. De esta manera, las condiciones generales de registro del corrimiento espectral en el equipo mencionado fueron: ancho de banda espectral inferior a  $2 \text{ \AA}$ , velocidad de barrido de  $0.1 \text{ \AA}/\text{seg}$ , tiempo de respuesta del registrador de 1 seg y un espaciamento de registro de  $6 \text{ \AA}/\text{pulgada}$ .

Los espectros en fase gas de sustancias poco volátiles se determinaron mediante el uso de un porta-celda termorregulable en el rango de temperatura de 50 a  $250^{\circ}\text{C}$ . Este porta celda con estabilidad térmica de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , aislado

térmicamente del compartimento de muestra del espectrofotómetro, se diseñó de acuerdo a la Figura 4. La temperatura de registro fué establecida mediante una termocupla de cobre-constantan (70).

Los espectros en solución de una mezcla 2,2-dimetilbutano/n-pentano (8:3) a 77° Kelvin se determinaron por enfriamiento del sistema en nitrógeno líquido de acuerdo a la Figura 5.

## 2.6. Reactivos y solventes

Los reactivos empleados en el presente estudio fueron purificados de acuerdo a la naturaleza de su estado físico.

En general las sustancias no polares (grupo I), sólidos a temperatura ambiente, de procedencia Aldrich y donadas por el Profesor M.M. Malley de la Universidad del Estado de California, San Diego, U.S.A., fueron purificadas por sublimación fraccionada (25,71). El resto de los reactivos comerciales de procedencia Merck y Aldrich, fueron destilados a bajas presiones de acuerdo a normas establecidas para cada uno de ellos (23,72).

Los solventes empleados fueron de calidad espectral Merck-Uvasol.

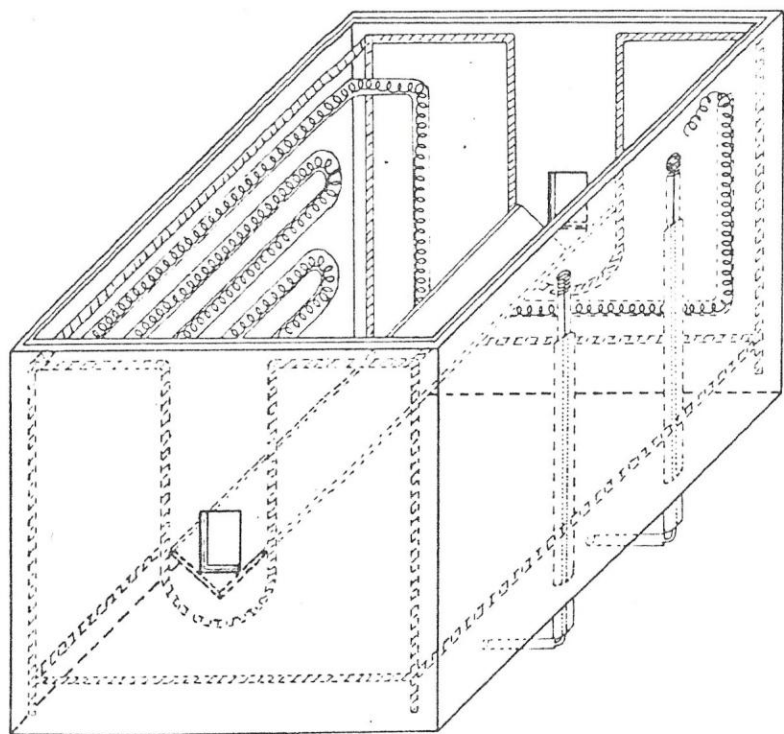


FIGURA 4.

Porta-celda metálico con ventanas de cuarzo, diseñado para registrar espectros a temperaturas altas. Su interior está forrado con aislante térmico y mediante una resistencia constante, se varía la temperatura con una fuente de potencial variable.

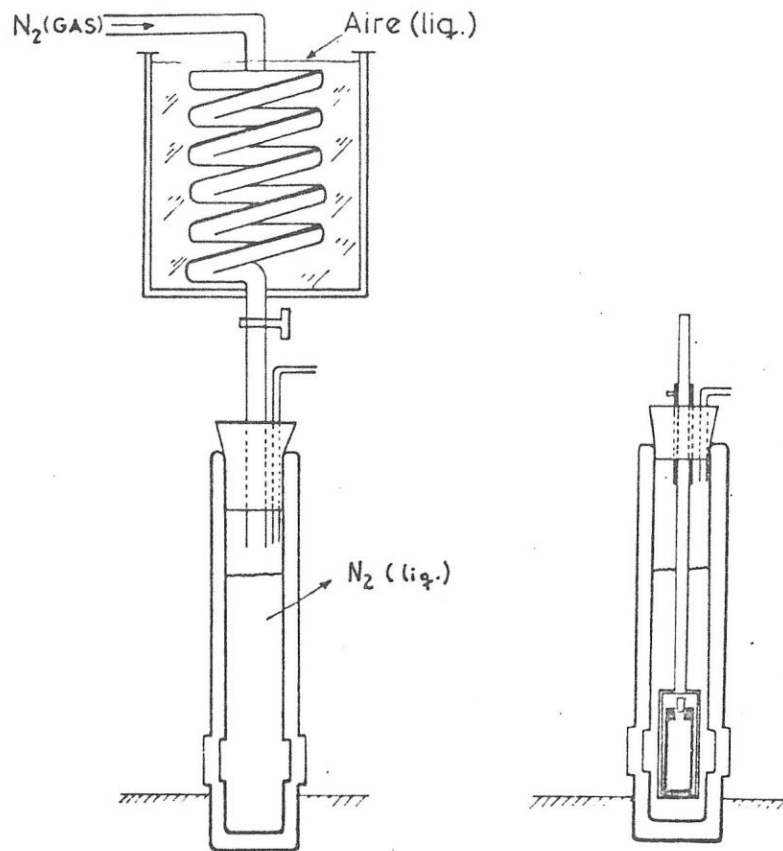


FIGURA 5.

Sistema utilizado en el registro de espectros a la temperatura de N<sub>2</sub> líquido (77°K).

## CAPITULO III

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados aquí expuestos y los comentarios que de estos se sustraen, respecto a los objetivos que se persiguen en el presente trabajo, se desarrollan de acuerdo a la pauta presentada en el primer capítulo.

### 3.1. Frecuencias de transiciones electrónicas en moléculas no polares.

Los hidrocarburos aromáticos no polares y en general los derivados heteroatómicos de antraceno, presentan una estructuración en sus bandas electrónicas ampliamente caracterizadas en el rango de absorción ultravioleta-visible. La asignación espectral de dichas bandas electrónicas  $\pi-\pi^*$  han sido en casi su totalidad determinadas y vastamente difundidas, aún cuando son escasos los valores de frecuencias de transición en fase vapor o en soluciones con solventes de diversa polaridad. De ahí que junto a la identificación de éstas bandas se ha seguido la denominación desarrollada por Platt(69) para las transiciones electrónicas involucradas, haciendo uso de un compendio de estas realizado por Birks(57).



### 3.1.1. Frecuencias de transiciones electrónicas en solución

Las frecuencias de la posición del máximo de absorción en solución o de las correspondientes transiciones  $0'-0''$  en los casos que es factible determinar, se presentan en las Tablas I, II y III para el conjunto de moléculas del grupo I. En esta última tabla, se indican las frecuencias de los máximos de absorción para las transiciones a los estados electrónicos excitados. Parte del conjunto de estas frecuencias se determinaron en un trabajo anterior(25), el cual en la actualidad ha sido corregido a su valor absoluto debido a la calibración instrumental realizada.

Se ha utilizado un número máximo de dieciseis solventes a cuyas soluciones corresponden las frecuencias registradas. Uno de ellos, N,N-dimetilformamida, se ha denominado bajo la sigla NNDMFA.

### 3.1.2. Frecuencias de transición electrónicas en fase vapor

Las frecuencias de transición en fase vapor de antraceno y derivados, Tabla IV, han sido determinadas mediante el registro de sus espectros de absorción a temperaturas mayores que la ambiental, debido a las bajas presiones de vapor que poseen a temperatura ambiente(t.a.). Por tanto, las frecuencias de transición a esta temperatura, se han determinado en forma indirecta a través del comportamiento aproximadamente lineal que se observa entre el corrimiento

TABLA I.

Frecuencias de absorción de antraceno y derivados\*, en  $\text{cm}^{-1}$ .  
I Banda  ${}^1A-{}^1L_a$  ( $0''-0'$ )

Solventes	A	DCA	DBA	DMA	DFA
n-pentano	26720	24994	24907	25214	25576
n-hexano	26685	24904	24891	25164	25536
n-heptano	26670	24931	24866	25135	25510
isooctano	26692	24966	24866	25154	25520
ciclohexano	26613	24891	24805	25091	25439
benceno	26399	24722	24637	24910	25291
dioxano	26469	24820	24722	24991	25355
cloroformo	26406	24777	24698	24897	25253
dietileter	26649	24969	24888	25192	25513
diclorometano	26445	24805	24716	24931	25294
etanol	26624	24956	24873	25138	25504
isopropanol	26638	24975	24891	25151	25514
metanol	26652	25003	24913	25179	25553
acetona	26582	24941	24848	25097	25455
NNDMFA	26403	24777	24667	24947	25304
acetonitrilo	26592	24959	24873	25116	25442

\* Los nombres en las especies de soluto se han abreviado por A: antraceno, DCA: 9,10-dicloroantraceno; DBA: 9,10-dibromoantraceno; DMA: 9,10-dimetilantraceno; DFA: 9,10-difenilantraceno.

TABLA II.

Frecuencias de absorción de antraceno y derivados\*, en  $\text{cm}^{-1}$ .II. Banda  ${}^1A_g-{}^1B_g$  ( $0''-0''$ )

Solventes	A	DCA	DBA	DMA	DFA
n-pentano	39873	38729	38588	38645	38791
n-hexano	39787	38655	38527	38570	38785
n-heptano	39738	38605	38447	38513	38767
isooctano	39785	38676	38558	38573	38709
ciclohexano	39580	38500	38372	38410	38592
benceno †	-	-	-	-	-
dioxano	39459	38397	38289	38318	38496
cloroformo	39222	38218	38045	38063	38222
diétiléter	39825	38726	38592	38603	38856
diclorometano	39339	38334	38190	38161	38311
etanol	39815	38710	38610	38595	38791
isopropanol	39807	38720	38589	38573	38763
metanol	39919	38843	38722	38722	38870
acetona †	-	-	-	-	-
NNDMFA †	-	-	-	-	-
acetonitrilo	39841	38745	38649	38616	38737

\* Ver Tabla I.

† Zona espectral de absorción del solvente (-)

TABLA III.

Frecuencias de máximos de absorción, de Coroneno, Trifenileno, 1,2,5,6-Dibenzantraceno y Rubiceno, en  $\text{cm}^{-1}$ .

Solventes	Coroneno			Trifenileno			1,2,5,6-Dibenzantraceno		
	$^1L_b$	$^1L_a$	$^1B_b$	$^1L_b$	$^1L_a$	$^1B_b$	$^1L_b$	$^1L_a$	$^1B_b$
n-pentano	23881	28381	33239	29918	35214	38941	25452	28781	33778
n-hexano	23875	28341	33195	29904	35168	38880	25356	28740	33710
n-heptano	23864	28329	33145	29885	35112	38858	25426	28715	33704
isooctano	23892	28365	33217	29906	35168	38888	25442	28744	33704
ciclohexano	23858	28289	33102	29877	35075	38760	25410	28662	33585
benceno*	23812	28110	32857	29797	34886	-	25307	28421	33256
dioxano	23858	28217	33009	29864	35014	38677	25371	28551	33506
cloroformo	23827	28145	32906	29789	34922	38484	25313	28490	33328
dietileter	23892	28349	33195	29900	35193	38911	25429	28727	33721
diclorometano	23846	28129	32949	29837	34983	38595	25332	28612	33428
etanol	23886	28317	33162	29972	35205	38880	25410	28694	33462
isopropanol	23898	28337	33168	29909	35187	38888	25465	28707	33704
metanol	23898	28349	33239	29936	35251	38971	25439	28744	33795
acetona*	23881	28293	-	29918	-	-	25407	28686	-
NNDMFA*	23852	28173	32106	29855	34833	-	25336	28495	33434
acetonitrilo							25419	28711	33750

\* Zona espectral de absorción del solvente (-).



(Continuación)

## RUBICENO

Solventes	<sup>1</sup> L <sub>b</sub>	<sup>1</sup> B <sub>b,a</sub>
n-pentano	26567	34147
n-hexano	26536	34101
n-heptano	26550	34046
isooctano	26554	34107
ciclohexano	26543	33999
benceno	26382	33704
dioxano	26487	33939
cloroformo	26462	33824
diétiléter	26550	34112
diclorometano	26487	33921
etanol	26571	34159
isopropanol	26564	34124
metanol	26599	34221
acetona	26613	-
NNDMPA	26445	33937

TABLA IV.

Frecuencias de absorción de la transición  $0''-0'$  en fase vapor de antraceno y derivados.<sup>†</sup>

Compuesto	Banda ${}^1A-{}^1L_a$		Banda ${}^1A-{}^1B_b$	
	vg, (cm <sup>-1</sup> )	T(°C)*	vg, (cm <sup>-1</sup> )	T(°C)*
Antraceno	27534	140	42396	106
	27572	100	42447	65
	27643	t.a.	42497	t.a.
9,10-Dicloro antraceno	25741	195	40958	138
	25800	90	40974	98
	25836	t.a.	41003	t.a.
9,10-Dibromo antraceno	25681	195	40738	142
	25694	155	40861	95
	25736	t.a.	41044	t.a.
9,10-Dimetil antraceno	25962	135-180	40927	132
			40973	104
	25962	t.a.	41103	t.a.
9,10-Difenil antraceno	26097	235	40838	172
	26117	195	40885	120
	26202	t.a.	40971	t.a.

\* t.a., corresponde a valores extrapolados a temperatura ambiente.

† El valor experimental corresponde a la frecuencia del máximo de absorción en donde encubre a la transición  $0''-0'$ .

espectral al rojo y el incremento de temperatura en cada caso estudiado. La extrapolación a temperatura ambiente permite obtener valores de frecuencia con una exactitud semejante a la que se obtendría por medición, dado las pequeñas fluctuaciones que se encuentran.

Para el caso de las restantes moléculas del grupo I, que son aún menos volátiles que las anteriores, sus espectros de absorción no pudieron registrarse ni con aumento de la temperatura dado que no se obtiene una presión mínima para esto (presiones de vapor sobre 0.05 mm de Hg). De ahí que se ha recurrido a métodos indirectos en la determinación de las frecuencias de transición. Estos métodos semiempíricos son dos, el primero está basado en un modelo del corrimiento espectral en términos del efecto Stark del solvente desarrollado por Baur y Nicol(9), y el segundo está basado en la correlación que se observa entre el corrimiento espectral y el índice de refracción del solvente en soluciones de solventes no polares (29).

Este primer método se aplicó utilizándose la ecuación 13, en donde la frecuencia de transición en fase vapor, las constantes de refracción y de Stark son determinadas por medio de un ajuste de cuadrados mínimos para el conjunto de frecuencias en solventes polares y las respectivas funciones que involucran la constante dieléctrica efectiva y el índice de refracción (44). Esta ecuación al aplicarse a solutos no polares se simplifica puesto que las

constantes B y C se hacen cero.

El segundo método está basado en una correlación empírica entre las frecuencias electrónicas de absorción en solución y el índice de refracción del solvente, lo que permite establecer el valor de la frecuencia en fase vapor al extrapolar para el valor de índice de refracción igual a uno. Esta correlación es posible debido al corrimiento espectral al rojo que se observa con el aumento de las fuerzas de dispersión de estos solutos en solventes no polares.

Los valores estimados de frecuencias de absorción de las transiciones  $0'-0''$ , en las especies de antraceno y derivados, son comparados en la Tabla V con los valores experimentales extrapolados a temperatura ambiente.

De esta Tabla se aprecia en general un buen acuerdo entre el segundo método y los resultados experimentales para la banda  ${}^1A-{}^1L_a$ . En el caso de las transiciones  ${}^1A-{}^1B_b$ , los métodos primero y segundo actúan como cota superior a inferior respectivamente, con desviación estándar respecto del valor experimental de  $902\text{ cm}^{-1}$  para el primero y  $812\text{ cm}^{-1}$  para el segundo. De esta misma Tabla se puede observar que la incerteza que arroja el primer método, es muy superior a la del segundo que es del mismo orden que el error en la determinación experimental.

Estos métodos han sido aplicados a moléculas muy poco volátiles-coroneno, rubiceno, trifenileno,



TABLA V.

Frecuencias de absorción en fase vapor de la transición electrónica  $0''-0'$  de antraceno y derivados, obtenidas por el método de Nicol y Baur modificado ( $\nu_I$ ), por correlación del índice de refracción del solvente ( $\nu_{II}$ ) y estimación experimental a temperatura ambiente ( $\nu_{III}$ )\*.

Compuesto	Banda	$\nu_I, (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{II}, (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{III}, (\text{cm}^{-1})$
Antraceno	${}^1A-{}^1L_a$	$28097 \pm 283$	$27589 \pm 47$	27643
	${}^1A-{}^1B_b$	$43566 \pm 676$	$41861 \pm 54$	42497
9,10-Dicloroantraceno	${}^1A-{}^1L_a$	$26069 \pm 158$	$25634 \pm 34$	25836
	${}^1A-{}^1B_b$	$41605 \pm 553$	$40264 \pm 50$	41003
9,10-Dibromoantraceno	${}^1A-{}^1L_a$	$26111 \pm 143$	$25644 \pm 28$	25736
	${}^1A-{}^1B_b$	$41550 \pm 628$	$39995 \pm 51$	41044
9,10-Dimetil antraceno	${}^1A-{}^1L_a$	$26483 \pm 219$	$25977 \pm 47$	25962
	${}^1A-{}^1B_b$	$41922 \pm 615$	$40171 \pm 43$	41103
9,10-Difenil antraceno	${}^1A-{}^1L_a$	$26859 \pm 227$	$26317 \pm 33$	26202
	${}^1A-{}^1B_b$	$42250 \pm 672$	$40357 \pm 44$	40971

\* Ver nota al pie de la Tabla IV.

1,2,5,6-dibenzantraceno-, que carecen de datos experimentales de frecuencias electrónicas en fase vapor. En la Tabla VI se muestran los valores determinados por los dos métodos descritos, encontrándose una buena concordancia entre ambas técnicas. En la transición electrónica  $^1A-^1B_b$ , la diferencia media entre los valores absolutos determinados es de  $830\text{cm}^{-1}$ , lo cual significa, de acuerdo a los resultados de la Tabla V, que el valor experimental esté acotado entre límites con una incerteza de  $415\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.3. Asignación espectral de rubiceno

Si bien son bastante numerosos los trabajos de asignación espectral de hidrocarburos aromáticos publicados hasta la fecha (57), rubiceno se presenta como una excepción producto talvez de su tamaño -veintiseis centros de carbonos con electrón  $\pi$ -, o de la compleja estructuración que presenta su espectro en el rango de absorción que va desde  $6000\text{Å}$  a  $2000\text{Å}$ .

Son escasos los trabajos que han abordado algún estudio molecular de este compuesto. Existe en la literatura una caracterización empírica de sus tres primeras bandas de absorción (73) y un cálculo teórico de su estado electrónico fundamental (74). De ahí que ha sido necesario realizar una asignación mediante un cálculo de Pariser, Parr y Pople, MO-SCF-CI, (ver sección 2.4), con el objeto de establecer la naturaleza de las bandas electrónicas de absorción observadas,

TABLA VI.

Estimación de frecuencias de absorción en fase vapor a temperatura ambiente de hidrocarburos aromáticos no volátiles.

Compuesto	Banda	$\nu_1^*$ , (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{11}^{**}$ , (cm <sup>-1</sup> )
Coroneno	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>b</sub>	24161 ± 52	24067 ± 10
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>a</sub>	29459 ± 196	29089 ± 28
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> B <sub>b</sub>	34916 ± 223	34238 ± 39
Trifenileno	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>b</sub>	30455 ± 103	30222 ± 10
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>a</sub>	36794 ± 199	36036 ± 28
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> B <sub>b</sub>	41432 ± 471	40165 ± 37
1,2,5,6-Dibenz antraceno	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>b</sub>	25962 ± 151	25736 ± 32
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>a</sub>	30163 ± 172	29731 ± 37
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> B <sub>b</sub>	35751 ± 386	35141 ± 32
Rubiceno	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>b</sub>	27350 ± 106	27042 ± 25
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> B <sub>b,a</sub>	35860 ± 183	35289 ± 31

\* Método de Nicol y Baur corregido.

\*\* Método de correlación con el índice de refracción del Solvente.

Figura 6, complementando de esta forma el estudio empírico de Miller Layton(73).

En principio, las energías de transición P.P.P. deberían ser comparadas con el espectro en fase vapor de rubiceno, sin embargo, dado que esta especie molecular corresponde a los compuestos poco volátiles ya mencionados, se ha tenido que recurrir a su espectro en solución de n-pentano. Por esta razón es de esperar que los valores de energías estimados teóricamente aparezcan en el espectro desplazados más al azul.

Esta asignación espectral ha sido complementada con un estudio teórico de otras especies de menor complejidad, a través de una correlación de las energías P.P.P., de las fuerzas del oscilador y de la polarización de las transiciones electrónicas, con la estructura  $\pi$  de estas especies moleculares que se agrupan en dos serie de diferentes complejidad de acuerdo con la Figura 7.

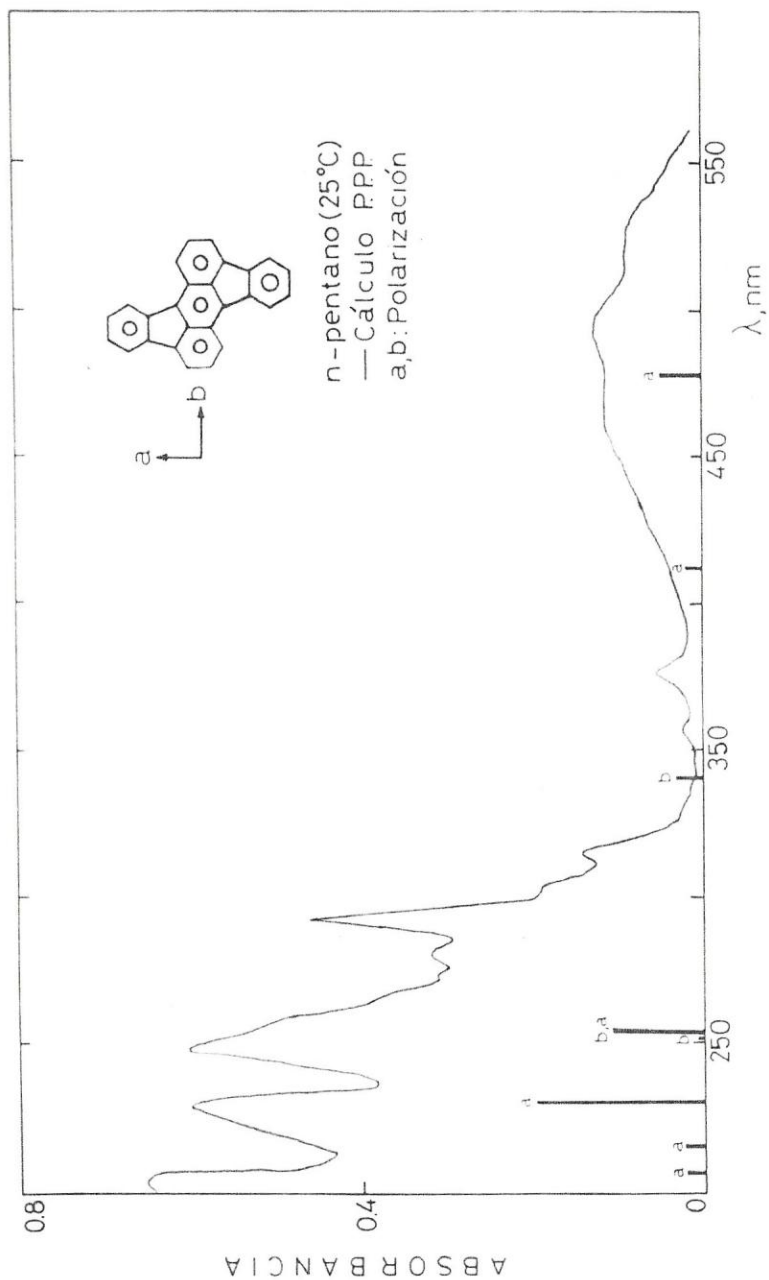
Todos los compuestos, se han considerado con estructuras geométricas planares, traspasando los parámetros moleculares del benceno.

A partir de las energías, fuerza de oscilador y polarizaciones del cálculo P.P.P., se efectúa una correspondencia entre los estados electrónicos de las diferentes moléculas, como se aprecia en la Figura 8. La validez de esta correlación la confirma su consistencia con la asignación experimental de atraceno y difenilantraceno (57).



FIGURA 6.

Espectro electrónico de Rubiceno y su asignación de bandas que se desprende del cálculo de O.M. semiempírico, P.P.P.



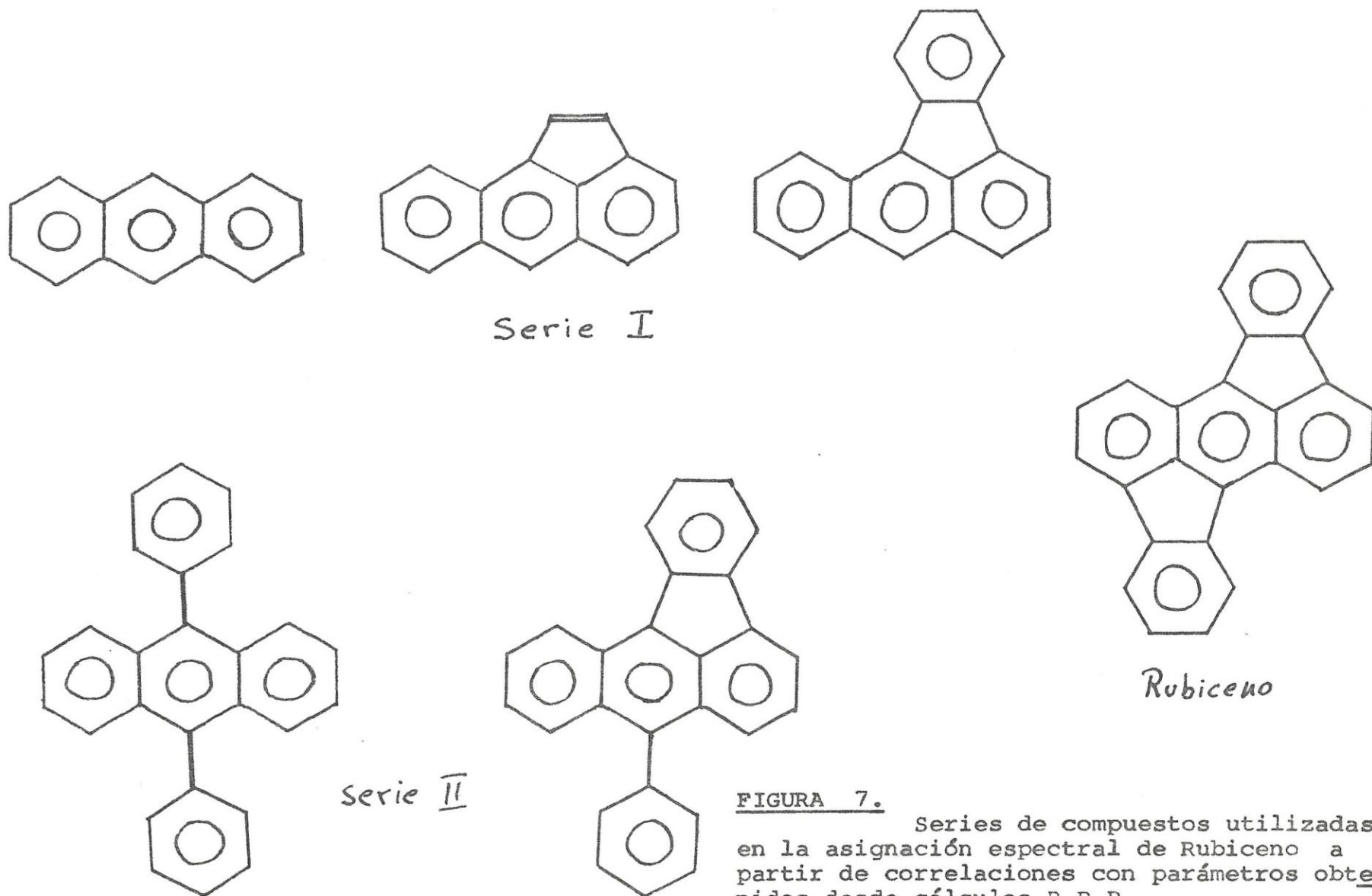


FIGURA 7. Series de compuestos utilizadas en la asignación espectral de Rubiceno a partir de correlaciones con parámetros obtenidos desde cálculos P.P.P.

# TRANSICIONES ELECTRONICAS P.P.P.

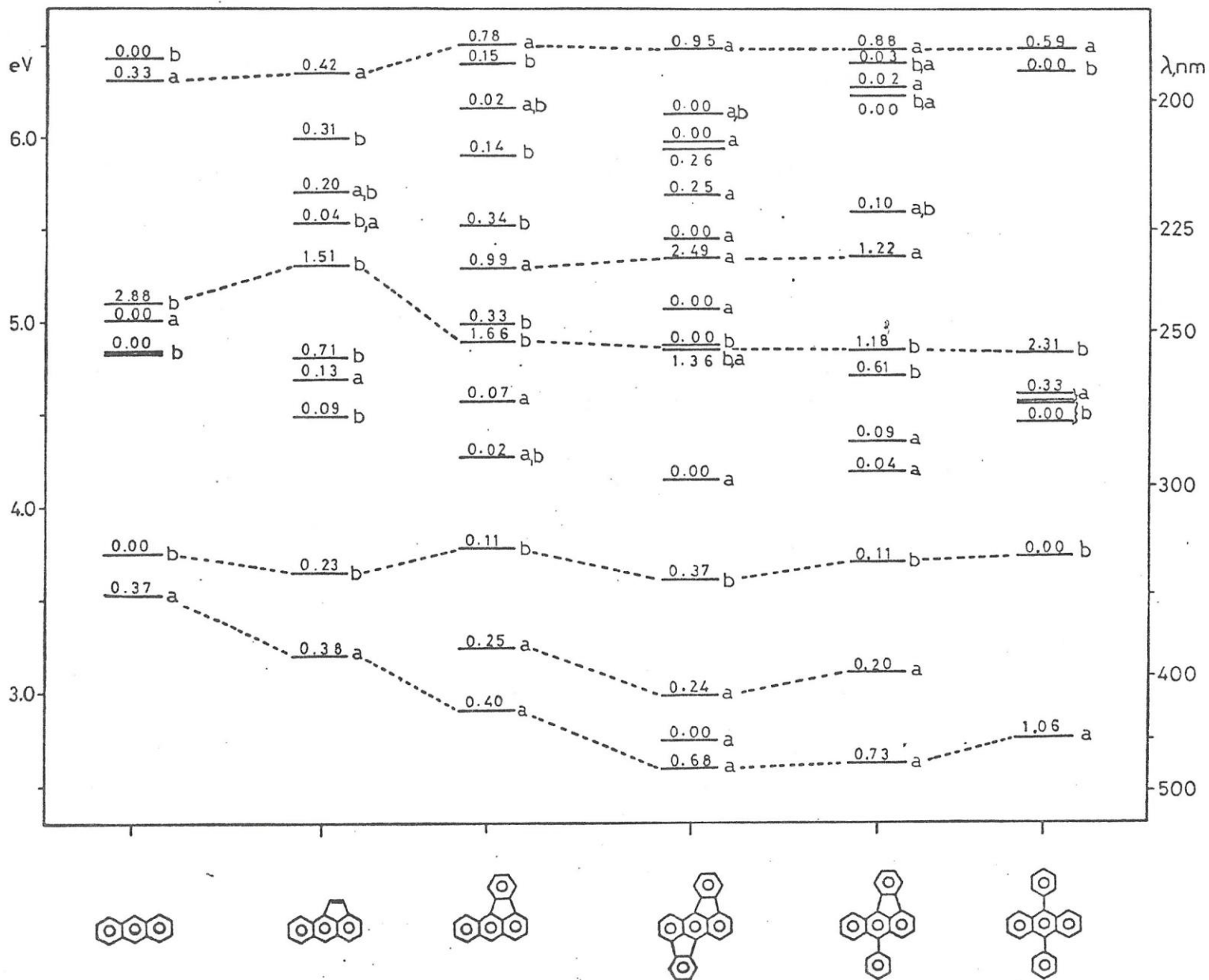


FIGURA 8.

Diagrama de cálculos P.P.P.

Tanto esta correlación teórica como el cálculo P.P.P. de rubiceno, permiten evidenciar en forma concluyente las asignación empírica propuesta por Miller Layton para las dos primeras transiciones ( ${}^1A-{}^1L_a$  y  ${}^1A-{}^1L_b$ ), en tanto que la banda asignada por este autor como  ${}^1A-{}^1B_b$ , se encuentra en el presente estudio con una polarización mezcla y que se ha denominado en el presente trabajo como  ${}^1A-{}^1B_{b,a}$ . Además se prevé la existencia de una banda localizada a  $40.000\text{ cm}^{-1}$  que por su grado y orientación de la polarización ha de corresponder a una banda de tipo  ${}^1A-{}^1B_a$ , siempre dentro de la nomenclatura desarrollada por Platt para compuestos orgánicos catacondensados.

### 3.2. Frecuencias de transición electrónicas en moléculas polares

Los espectros electrónicos de las diferentes especies moleculares que conforman el grupo II, han sido registrados a temperatura ambiente en las condiciones ya especificadas en la sección 2.5. Estos compuestos presentan generalmente transiciones de tipo  $n-\pi^*$  o  $\pi-\pi^*$ , o ambas, en la zona espectral ultravioleta-visible. Sólo para los compuestos aromáticos que no presentan transiciones electrónicas con un marcado carácter de transferencia de carga, se sigue usando la denominación de Platt para sus estados excitados.



### 3.2.1 Frecuencias de transición electrónica en solución.

De los espectros registrados en solución, se han determinado las frecuencias correspondientes a la posición del máximo de absorción, dado que las frecuencias de transición 0'-0" no son factibles de conocer experimentalmente, debido a la pérdida de estructuración vibrónica por efecto del solvente en su generalidad. Estos valores de frecuencia se presentan en las Tablas VII y VIII.

Ante la imposibilidad de registrar las frecuencias de transición 0'-0", esta alternativa del máximo de absorción ha sido ampliamente seguida por los experimentalistas desde bastante tiempo atrás (36), aún cuando persiste la inquietud de su validez al ser comparadas con los valores de energía de transición que se obtienen a partir de métodos de cálculos teóricos.

Sin embargo, este método alternativo no incide significativamente en la determinación del corrimiento espectral, puesto que la incerteza observada en la determinación experimental de las transiciones electrónicas es siempre mayor o del mismo orden de magnitud que los desplazamientos que experimentan las bandas vibracionales por efecto del solvente. Alrededor de  $15 \text{ cm}^{-1}$  para uniones C-O y C-H, y algo menores en uniones C-C (75).

De ahí que sin deterioro del concepto energético que involucra el corrimiento espectral de una banda

TABLA VII

Frecuencias de absorción de compuestos orgánicos polares  
de la banda  $\nu_{\text{C=O}}$  en solución. ( $\text{cm}^{-1}$ )

Solventes	Acetaldehído	Acetona	Ciclohexanona	Benzaldehído	p-Metil Benzaldehído
n-pentano	34532	35960	34354	30378	30493
n-hexano	34530	35895		30368	30480
n-heptano		35893			
isooctano	34544	35882	34472	30384	
ciclohexano	34508	35792	34413	30341	30568
benceno	34747	35960	34532		
dioxano	34821	36418		30648	30856
cloroformo	34808	36325		31095	31433
dietileter	34663	36102	34591	30619	
diclorometano	34954	36352	34802	30999	31318
etanol	34893	36888		i	i
isopropanol	34772	36752		i	i
metanol	34771	36956	35418	i	i
NNDMFA	34893	36391	35046	30761	
acetonitrilo	35040	36514	35107	30998	31313
$\text{CCl}_4$	34603	35762		30608	30714
bromobenceno				30791	30927
clorobenceno				30841	30915
acetato de metilo		36292 <sup>a</sup>			

(Continuación)

	p-Bromo Benzaldehido	Acetofenona	Benzofenona
n-pentano	30109	31366	28892
n-hexano	30098		28853
n-heptano			28873
isooctano			28894
ciclohexano	30104	31355	28852
benceno			29126
dioxano	30520	31889	29232
cloroformo	30851	i	29666
dietileter		31679	29075
diclorometano	30849	i	29513
etanol	i	i	30360
isopropanol	i	i	30019
metanol	i	i	30209
NNDMFA		31835	29318
acetonitrilo	30752	31886	29593
CCl <sub>4</sub>	30275	31576	29075
bromobenceno	30537	31734	
clorobenceno	30526		
acetato de metilo			

---

i, inflexión.

a, de Ref. 86.

-- , zona espectral de absorción del solvente

TABLA VIII

Frecuencias de absorción de compuestos orgánicos polares  
de bandas  $\pi-\pi^*$  en solución

Solventes	Benzaldehido		p-Metilbenzaldehido		p-Bromobenzaldehido	
	$^1A - ^1L_b$	$^1A - ^1L_a$	$^1A - ^1L_b$	$^1A - ^1L_a$	$^1A - ^1L_b$	$^1A - ^1L_a$
n-pentano	35963	41656	36186	40274	34664	39201
n-hexano	35927	41625	36210	40057	34651	39026
n-heptano	35824					
isooctano	35932					
ciclohexano	35871	41410	36131	39925	34609	38865
dioxano	35677	41002	i	39388	34651	38664
cloroformo	35487		i	38822	i	38082
dietileter	35805					
diclorometano	35741	40784	i	38988	i	38374
etanol	35595	40660	i			
isopropanol	35670	40816	i			
metanol	35722	40905	i	39178	i	38716
NNDMFA	35639					
acetonitrilo	35728	41053	i	39297	i	38794
CCl <sub>4</sub>	35670			39049	34507	38644
bromobenceno			35066		34517	
clorobenceno			34546			



(Continuación)

	p-Metoxibenzaldehido		Acetofenona		Anisol	
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>b</sub>	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>a</sub>	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>b</sub>	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>a</sub>	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>b</sub>	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>a</sub>
n-pentano	34737	37719	35971	42124	36956	45662
n-hexano	34757	37635	35912	42037	36948	45540
n-heptano						
isooctano						
ciclohexano	34743	37471	35895	41938	36985	45467
dioxano	i	36923	35952	41732	36860	45393
cloroformo	34466	36240	35770		36820	
dietileter			35994	41996		
diclorometano	i	36379	35853	41471	36828	44110
etanol			35996	41202		
isopropanol			35891	41473		
metanol	i	36418	35903	41595	36940	45644
NNDMFA			35869		36854	
acetonitrilo	i	36753	36005	41784	36931	45552
CCl <sub>4</sub>	34502	37069	35815		36653	
bromobenceno	34110					
clorobenceno	i					

(Continuación)

n	Anilina		N-metilanilina		N,N-dimetilanilina	
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>b</sub>	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>a</sub>	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>b</sub>	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>a</sub>	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>b</sub>	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>a</sub>
n-pentano	34844	43162	34017	41306	33740	39996
n-hexano	34804	42839	34032	41204	33524	40024
n-heptano	34947	42945	34024	41220	33647	39960
isooctano	34771	42824	34050	41260	33655	40016
ciclohexano	34758	42687	34027	41084	33632	39858
dioxano	34348	41809	33591	40444	33375	39274
cloroformo	34835	--	33665	40718	33236	39337
dietileter	34543	42199	33671	40676	33543	39775
diclorometano	34754	42135	33716	40389	33201	39064
etanol	35063	42811	33935	40786	33596	39891
isopropanol	34927	42683	33855	40783	33571	39886
metanol	35079	42769	34113	40793	33521	39829
NNDMFA	33987	--	33323	--	33227	--
acetonitrilo	34592	41958	33760	40490	33461	39682

(Continuación)

	Benzofenona	Nitrobenceno
n-pentano	40512	39986
n-hexano	40430	
n-heptano	40389	
isooctano	40388	40026
ciclohexano	40227	39668
dioxano	39906	
cloroformo	39512	
dietileter	40267	39279
diclorometano	39868	38228
etanol	39585	
isopropanol	39705	
metanol	39682	38671
NNDMFA	--	37371
acetonitrilo	39944	
CCl <sub>4</sub>		39170a

---

a, de ref. 36.

i, inflexión.

-- , zona espectral de absorción del solvente.

electrónica, este puede ser seguido por medio de una posición identificable y característica en dicha banda, a lo largo de todos los solventes empleados.

### 3.2.2. Frecuencias de transiciones electrónicas en fase vapor

Las moléculas del grupo II presentan en general presiones de vapor mucho más grandes que las de los compuestos del grupo I. De ahí que el registro de sus espectros a temperatura ambiente, se realiza con relativa facilidad a excepción de benzofenona, que no se logró registrar ni con incremento en la temperatura.

La Tabla IX contiene las frecuencias de los máximos de absorción en fase vapor que son correspondientes con los máximos de absorción en solución.

Como situación especial en este estudio ha surgido benzaldehído, puesto que el alto estructuramiento de sus bandas vibrónicas correspondientes a la primera transición  $\pi-\pi^*$  ( ${}^1A-{}^1L_b$ ) en fase vapor, se pierde en gran medida el pasar a la solución. Esto produce como consecuencia, que la determinación del corrimiento espectral deba sustentarse previamente en un análisis sistemático de los espectros en solución, en el afán de establecer el máximo vibrónico en fase vapor que corresponde al máximo de absorción



TABLA IX

Frecuencias de absorción en fase vapor  
de compuestos orgánicos polares. ( $\text{cm}^{-1}$ )

Compuesto	Banda	Frecuencia del máximo
Acetaldehído	$n - \bar{\nu}^*$	34544
Acetona	$n - \bar{\nu}^*$	36286
Ciclohexanona	$n - \bar{\nu}^*$	35206
Benzaldehído	$n - \bar{\nu}^*$	30288
	${}^1A - {}^1L_b$	36475
	${}^1A - {}^1L_a$	43090
	$n - \bar{\nu}^*$	30526
	${}^1A - {}^1L_b$	36753
	${}^1A - {}^1L_a$	41821
p-Bromobenzaldehído	$n - \bar{\nu}^*$	30249
	${}^1A - {}^1L_b$	35055
	${}^1A - {}^1L_a$	40583
p-Metoxibenzaldehído	$n - \bar{\nu}^*$	-
	${}^1A - {}^1L_b$	35204
	${}^1A - {}^1L_a$	39204
Anisol	${}^1A - {}^1L_b$	37404
	${}^1A - {}^1L_a$	46346
Acetofenona	$n - \bar{\nu}^*$	31192
	${}^1A - {}^1L_b$	36417
	${}^1A - {}^1L_a$	43464
Benzofenona		-
Nitrobenceno	$\bar{\nu} - \bar{\nu}^*$	41738
Anilina	${}^1A - {}^1L_b$	34839
	${}^1A - {}^1L_a$	43635
N-Metilanilina	${}^1A - {}^1L_b$	34561
	${}^1A - {}^1L_a$	42306
N,N-Dimetilanilina	${}^1A - {}^1L_b$	34569
	${}^1A - {}^1L_a$	41631

(-) Espectro no determinable ni con aumento de temperatura.

de la banda no estructurada, en solución. Este análisis se presenta en la siguiente sección.

### 3.2.3. Corrimiento espectral de la primera banda $\pi-\pi^*$ de benzaldehído por efecto del solvente

La primera banda electrónica  $\pi-\pi^*$  ( ${}^1A-{}^1L_b$ ) de benzaldehído en fase vapor a temperatura ambiente, presenta una alta estructura vibracional en el intervalo de 2900 a 2600 Å. Al registrarse esta banda en solución, la estructura vibrónica se pierde en forma considerable, impidiendo por tanto una correlación directa entre las frecuencias de los máximos vibracionales de ambas fases.

La Figura 9 muestra esta banda electrónica en fase vapor y en soluciones de n-heptano y cloroformo. De estos espectros se puede observar que la determinación del corrimiento espectral en solución referido a la fase vapor no puede ser realizada de acuerdo a las normas usuales, vale decir, establecer una correspondencia de identidad entre ambos espectros basados en una estructura vibracional que mantenga su intensidad relativa, su forma y espaciamiento. Por eso, ha sido necesario establecer qué banda vibrónica en fase vapor se corresponde con el máximo de absorción en solución, por medio de un análisis de los espectros en función de la temperatura. De esta forma, junto a los resultados que surgen de un análisis de simulación espectral por bandas de tipo gaussiano del espectro en solución de n-heptano

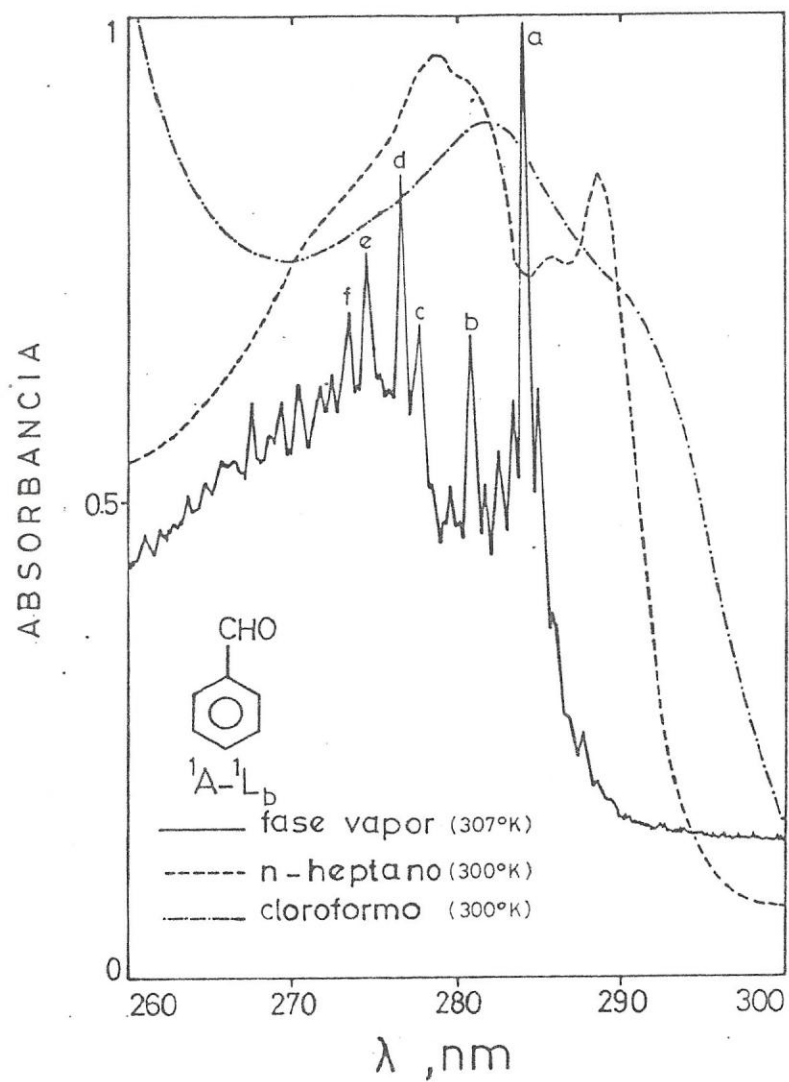


FIGURA 9.

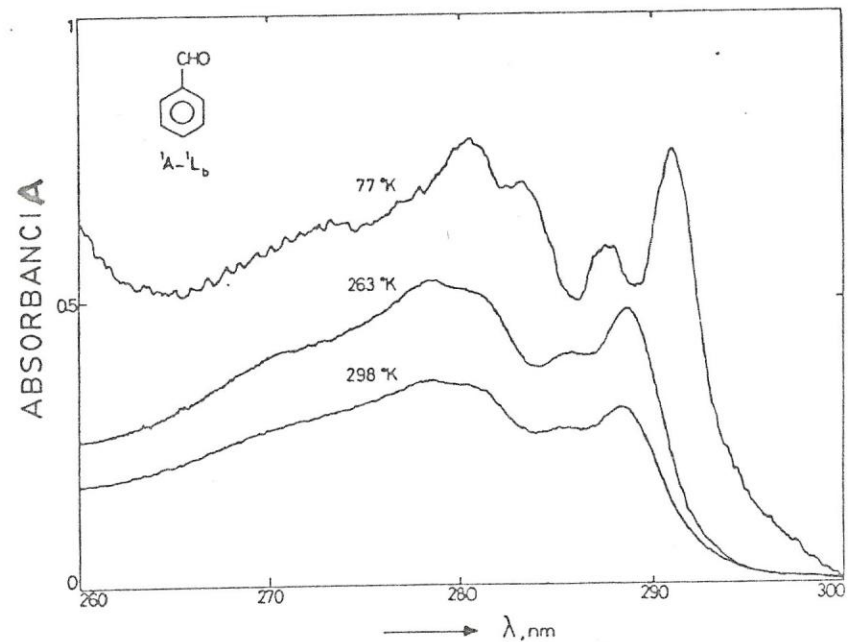


FIGURA 10.

Espectros electrónicos en solución de una mezcla de 2,2-dimetilbutano/n-pentano (8:3).

(24,26), se establece el valor del corrimiento espectral planteado.

Del espectro de benzaldehído en fase vapor (Figura 9) bajo condiciones de alta resolución, se recopilan en la Tabla X las frecuencias de los máximos vibracionales en el estado excitado  $^1L_b$  en fase vapor a  $307^\circ\text{K}$ , junto a una asignación parcial de éstas que son correspondientes con el estado fundamental (76). Esta asignación vibracional muestra en las bandas calientes encontradas, un buen acuerdo en la posición y en las intensidades que se observan, de acuerdo a la distribución de Boltzmann en el estado electrónico fundamental (77) (torsión(CHO) a  $111\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO})$  a  $221\text{ cm}^{-1}$  y 'wag' (CHO) a  $245\text{ cm}^{-1}$ ). Además es consecuente con los resultados parciales de Imanishi (78), en cuanto a la posición de la transición  $0'-0''$  y de algunos máximos intensos.

Puesto que las diferencias relativas entre los desplazamientos de bandas vibracionales por efecto del solvente son despreciables frente al corrimiento espectral del conjunto de la banda electrónica, estando por lo demás dentro del error experimental de la determinación de la frecuencia de transición electrónica (sección 3.2.2), se debería observar, por lo tanto, diferencias de energías aproximadamente constantes entre un máximo vibrónico y su correspondiente transición  $0'-0''$ . De acuerdo con esto, en el espectro a temperatura ambiente en solución, Figura 10,



TABLA X

Espectro de absorción de Benzaldehído en fase  
vapor. Banda  ${}^1A-{}^1L_b$  ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>1</sup>

Estado electrónico excitado ( $L_b$ )	Estado electrónico fundamental ( $A$ ) <sup>2</sup>	Simetría
-428	450	a''
-326		
-225	217, 224	a'', a'
-113	111	a''
0 (a) <sup>3</sup> (0,0)		
88		
202		
297		
412 (b)		
564		
721	740	a''
818 (c) (0,818) <sup>4</sup>	825	a'
975 (d) (0,975) <sup>4</sup>	996	a''
1066	1074	a'
1119		
1230 (e) (0,1230) <sup>4</sup>		
1311	1314	a'
1386 (f)	1387	a'
1526		
1627 (0,2 x 818)		
1787		
1937 (0,2 x 975)		
2068		
2203		
2461 (0,3 x 818)/ (0,2 x 1230)		
2601		
2755		
2890 (0,3 x 975)		
3018		
3150		

1.- Transición  $0'-0'' = 35245 \text{ cm}^{-1}$ , a 307 °K.

2.- Ref. 76.

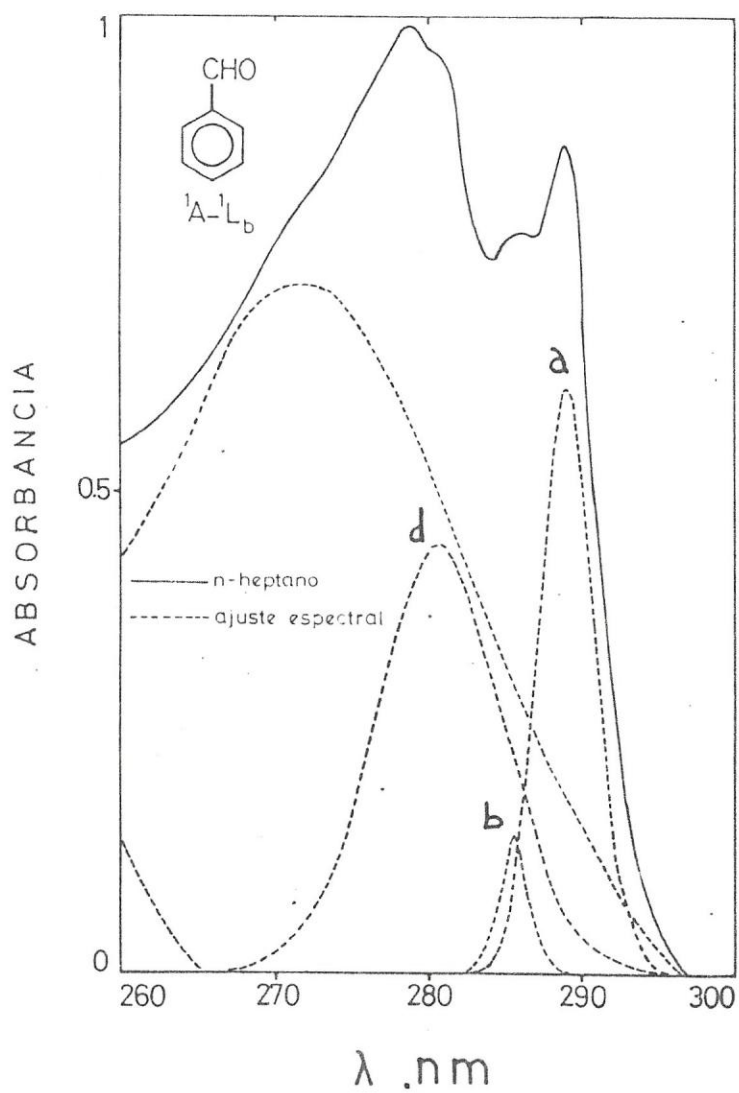
3.- Designación de máximos, Figura 9.

4.- Progresiones de bandas vibrónicas.

se estima que la diferencia de frecuencias entre el máximo de absorción y la transición  $0'-0''$  es de  $1224 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ . Al ser trasladado este valor al espectro en fase vapor, se determina el máximo vibrónico e como correspondiente al máximo en solución.

En estos espectros en solución a diferentes temperaturas, se puede observar que las intensidades correspondientes a la zona espectral de los máximos vibrónicos e y f, son claramente mayores que en la zona de los c y d, lo que no es el caso en fase vapor. Estos resultados estarían sugiriendo, dado el cambio de intensidades relativas al pasar desde la fase vapor a la solución, un cambio en la geometría molecular debido a la organización del solvente en torno de la molécula de soluto. En otras palabras, el cambio de intensidades relativas a la luz del principio de Franck-Condon, nos indica un cambio en el recubrimiento entre funciones de onda vibracionales respecto a algunos de los modos del estado fundamental y excitado al pasar desde la fase vapor a la solución. Esto involucra por tanto, cambios en las superficies de potencial del sistema molecular respecto al modo vibracional en cuestión.

Estas evidencias, junto a una simulación gaussiana de bandas vibrónicas que conforman el espectro de benzaldehído en n-heptano (23,24,26), Figura 11, y cuyas frecuencias teóricas de los máximos se entregan en la Tabla XI, permiten concluir que el máximo en solución corresponde en fase



**FIGURA 11.**

Simulación Gaussiana de bandas vibrónicas que conforman el espectro electrónico de Benzaldehído en la transición al estado  $L_b$ .

TABLA XI

Frecuencias de máximos de absorción de bandas  
Gaussianas pseudo-vibracionales de Benzaldehido.  
Banda  ${}^1A - {}^1L_b$  . ( $\text{cm}^{-1}$ )

Máximo	Banda Gaussiana	Fase vapor	$\nu_{sa}$	valor calculado
a	34583	35245	1241	36486
b	34986	35657	838	36495
d	35604	36220	220	36440

---

$\nu_{sa}$  corresponde a la diferencia de frecuencias  
entre el máximo en solución de n-heptano  
y los máximos de las bandas Gaussianas.

El valor calculado corresponde a la suma de  
 $\nu_{sa}$  y el correspondiente valor de frecuencia  
en fase vapor.



vapor al máximo vibrónico designado como e en la Figura 9.

### 3.2.4. Asignación espectral de transiciones electrónicas en compuestos derivados de benzaldehído

En general, la asignación de bandas  $n-\pi^*$  y  $\pi-\pi^*$  para casi la totalidad de los sistemas moleculares aquí estudiados, ha sido discutida con bastante prolijidad en un sinnúmero de trabajos descritos en la literatura (2,79). Sin embargo, ha sido necesario en este trabajo, identificar los estados electrónicos tanto  $(n, \pi^*)$  como  $(\pi, \pi^*)$  de algunos compuestos derivados de benzaldehído, escasamente estudiados en la literatura (80).

Las bandas electrónicas que involucran estos estados, han sido caracterizadas en término de propiedades como la intensidad, la estructuración vibrónica, la zona espectral y el desplazamiento al rojo o al azul que experimentan por efecto de la polaridad del solvente.

Las bandas  $(n-\pi^*)$  se pueden distinguir de las  $(\pi-\pi^*)$  por su baja intensidad, por una alta estructuración vibracional que reproduce la estructuración de benzaldehído (77), a pesar que se encuentran por lo general muy recubiertas por la banda  $(\pi-\pi^*)$  de menor energía, y por el rango espectral de 2700 a 3300 Å, propio de la naturaleza del grupo carbonilo del cual se originan (22,26) (Figura 12).

La asignación de las bandas  $\pi-\pi^*$  es más comple-

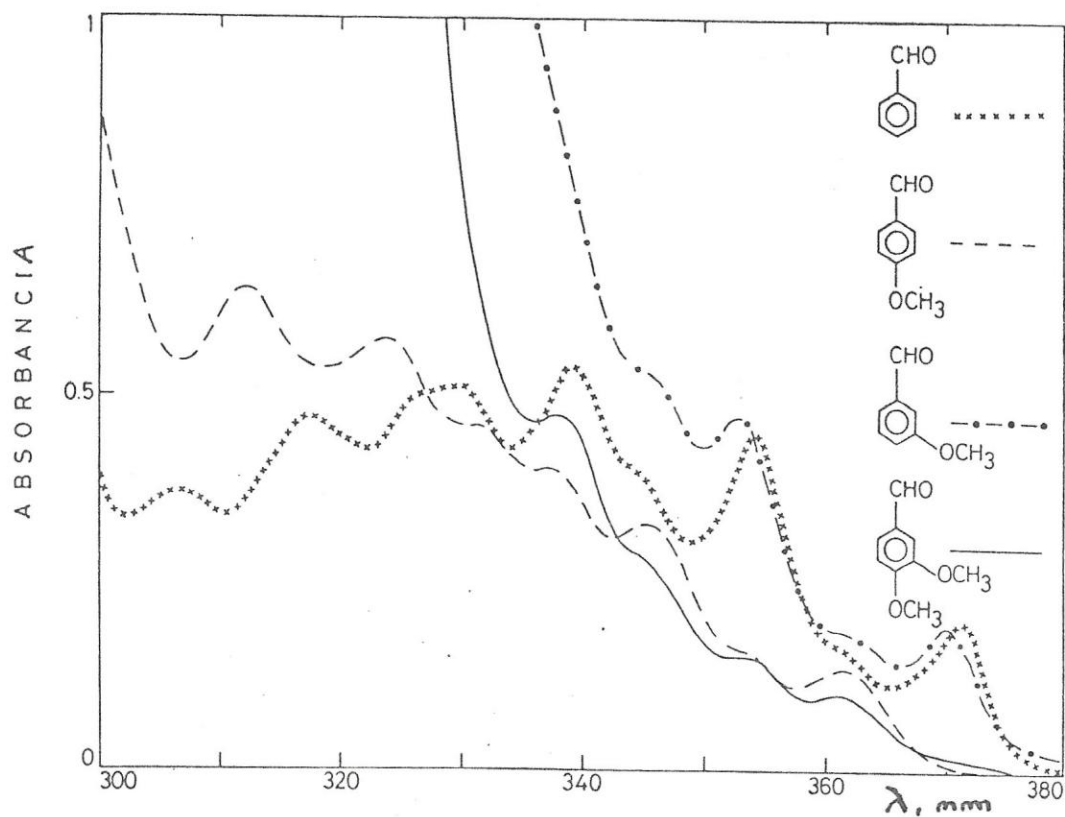


FIGURA 12.

Espectros electrónicos de la banda  $n-\pi^*$ , en solución de ciclohexano.

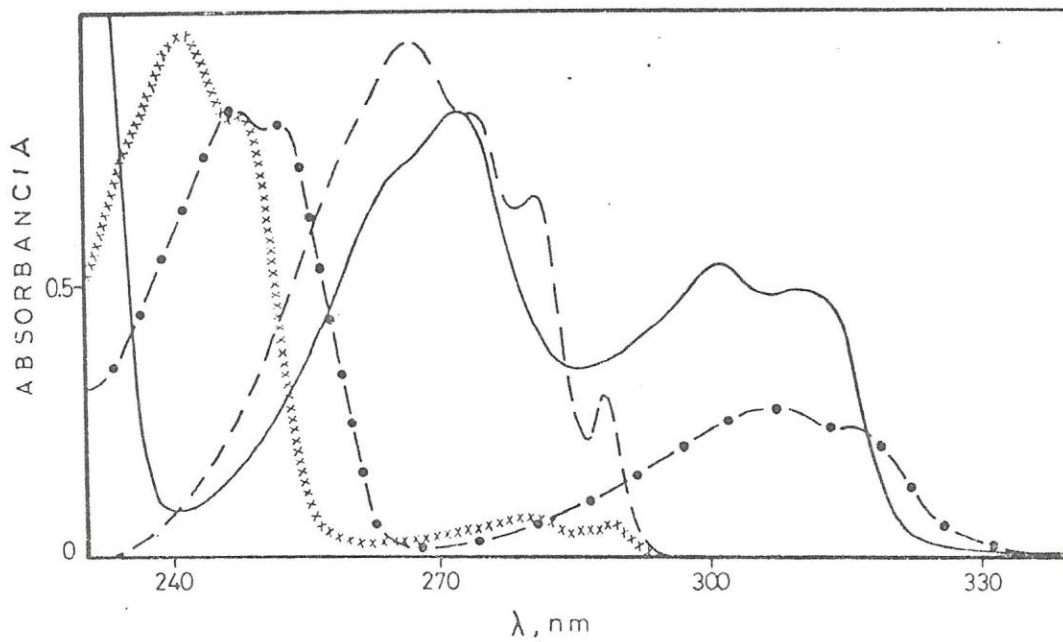


FIGURA 13.

Espectros electrónicos de las bandas  ${}^1A-{}^1L_b$  y  ${}^1A-{}^1L_a$ , en solución de ciclohexano.

ja de establecer que las  $n-\pi^*$ , requiriéndose la ayuda de modelos semi-empíricos o métodos de cálculo como la complementación adecuada a especificar la naturaleza de los estados electrónicos en cuestión.

De esta forma, se ha realizado un estudio sistemático que se presenta en la siguiente sección, de los compuestos 3-metoxi, 4-metoxi, y 3,4-dimetoxibenzaldehído, en torno al modelo de Platt y sobre la base de un cálculo de orbitales moleculares del tipo P.P.P.- SCF. Sus resultados se pueden extender por analogía del grupo y por características espectrales a 4-bromobenzaldehído y 4-metilbenzaldehído.

### 3.2.5. Asignación espectral de las bandas $\pi-\pi^*$ de 3-metoxi, 4-metoxi, 3,4-dimetoxibenzaldehído

La Figura 13 muestra los espectros de absorción de las bandas  $\pi-\pi^*$  ( ${}^1A-{}^1L_b$  y  ${}^1A-{}^1L_a$ ) de los compuestos metoxibenzaldehídos bajo estudio. En general se aprecia que la estructura espectral propia del benzaldehído se mantiene como conjunto en los espectros de sus especies sustituidas, siendo 4-metoxibenzaldehído(4-MB) el caso que más difiere por presentar una sola banda de absorción en el intervalo de 2400 a 3000 Å.

Si bien los grupos metoxi unidos al benzaldehído cambian en alguna manera el espectro electrónico de este último (intensidad y frecuencia de la transición), estos cambios no son lo suficientemente fuertes al punto de erradi

car el carácter  $\pi-\pi^*$  por bandas de transferencia de carga (62). Es por esta razón que el análisis espectral de estos compuestos ha podido ser desarrollado en base al modelo de Platt.

De esta forma, se puede apreciar en la Figura 13 que la localización del sustituyente en posición meta, produce en la primera banda de absorción  $\pi-\pi^*$  en solución de ciclohexano, un corrimiento espectral al rojo de  $3214\text{ cm}^{-1}$  en 3-metoxibenzaldehído (3-MB) y  $2648\text{ cm}^{-1}$  en 3,4-dimetoxibenzaldehído (3,4-DMB), respecto de la banda  ${}^1A-{}^1L_b$  de benzaldehído.

La segunda banda de absorción del 3-MB, correspondiente a la transición  ${}^1A-{}^1L_a$  de benzaldehído, se desplaza hacia el rojo en  $1052\text{ cm}^{-1}$  respecto de esta banda, en tanto que el máximo de la segunda de absorción del 3,4-DMB se desplaza en  $4657\text{ cm}^{-1}$ . Si se sustrae de esta última el valor debido al efecto meta de uno de sus sustituyentes ( $1052\text{ cm}^{-1}$  en 3-MB), se obtiene un desplazamiento de  $3605\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al efecto ocasionado por el sustituyente en posición para. Este valor coincide bastante bien con el desplazamiento de  $3949\text{ cm}^{-1}$  que experimenta el máximo de absorción del 4-MB respecto a la banda  ${}^1A-{}^1L_a$  de benzaldehído.

En el esquema del modelo de Platt, la banda del 4-MB en el intervalo de  $2500$  a  $3000\text{ Å}$  puede ser atribuida a la existencia de dos transiciones electrónicas, la



correspondiente a la  ${}^1A-{}^1L_a$  ya identificada, y la correspondiente a la transición  ${}^1A-{}^1L_b$  la cual conserva la estructura y la posición propia de la banda en benzaldehído. Esto último estaría fundado en el hecho de que la sustitución en posición para, no altera la polarización de la transición en cuestión. Esta asignación en 4-MB se ve confirmada por los desplazamientos espectrales típicos de sus bandas en solución de hidrocarburos respecto a la fase vapor (Tabla XII).

Los espectros de benzaldehído y de 4-MB presentan una banda de estructura similar en la zona de mayor energía (1900 a 2050 Å), en donde la primera molécula presenta su primer máximo de absorción a  $49788\text{ cm}^{-1}$  y la segunda molécula a  $50661\text{ cm}^{-1}$ , ambas en solución de ciclohexano. Esta banda asignada como  ${}^1A-{}^1B_b$  de acuerdo a benzaldehído, en el caso de 3,4-DMB presenta un desplazamiento hacia el rojo en  $667\text{ cm}^{-1}$  en el mismo solvente.

Estos tres compuestos bajo estudio presentan a diferencia de benzaldehído, una banda con estructura similar en el intervalo de 2100 a 2400 Å. Puesto que la transición  ${}^1A-{}^1B_a$  en benzaldehído se ubica en la región del ultravioleta de vacío conformando la misma banda de absorción que la transición  ${}^1A-{}^1B_b$  (81), el efecto del sustituyente obligaría a una estabilización de esta transición respecto a la transición  ${}^1A-{}^1B_b$ .

La Tabla XIII muestra una comparación de los valores de la energías de transición y fuerzas del oscilador(f)

TABLA XII

Rango del corrimiento espectral al rojo de metoxibenzaldehidos en solución de hidrocarburos\* respecto a la fase vapor ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Compuestos	Transiciones			
	${}^1_A - {}^1L_b$	${}^1_A - {}^1L_a$	${}^1_A - {}^1B_a$	${}^1_A - {}^1B_b$
Benzaldehido	$580 \pm 80$	$1560 \pm 30$		$1560 \pm 120$
3-Metoxibenzaldehido	$1150 \pm 130$	$1380 \pm 150$		
4-Metoxibenzaldehido	$460 \pm 30$	$1610 \pm 140$	$1820 \pm 200$	$1440^{**}$

---

\* n-pentano, n-hexano, n-heptano, y ciclohexano. Ref.22.

\*\* ciclohexano solamente.

TABLA XIII

Determinación experimental y teórica de transiciones electrónicas  $\pi-\pi^*$  de benzaldehído, 3-metoxibenzaldehído y 4-metoxibenzaldehído.

	A.E.	Experimental <sup>&amp;</sup>		Teórico (P.P.P.)			Ref.62(CNDO/2) <sup>‡</sup>	
		$\nu \cdot 10^{-3}$ cm <sup>-1</sup>	f	$\nu \cdot 10^{-3}$ cm <sup>-1</sup>	f	$P_a$	$\nu \cdot 10^{-3}$ cm <sup>-1</sup>	f
benzaldehído	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>b</sub>	35.87	0.010	36.5	0.030	0.12	37.2	0.003
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>a</sub>	41.41	0.114	41.9	0.590	0.95	44.7	0.171
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> B <sub>b</sub>	49.79	0.472	50.2	0.400	0.03	52.1	0.351
3-metoxi- benzaldehído	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>b</sub>	32.66	0.032	36.1	0.050	0.45	35.0	0.023
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>a</sub>	40.36	0.100	41.6	0.580	0.95	43.4	0.085
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> B <sub>a,b</sub>	46.36	0.358	43.5	0.010	0.51	48.4	0.52
4-metoxi- benzaldehído	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>b</sub>	35.60	0.056	37.2	0.010	0.20	35.8	0.007
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> L <sub>a</sub>	37.47	0.260	41.2	0.610	0.95	41.3	0.079
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> B <sub>a</sub>	46.44	0.140	46.8	0.001	0.95	50.4	0.398
	<sup>1</sup> A - <sup>1</sup> B <sub>b</sub>	50.66		50.0	0.001	0.40		
				51.1	0.700	0.05		

& Asignación espectral empírica. Frecuencias en solución de ciclohexano.

‡ Cálculo teórico de hidroxibenzaldehídos.

de benzaldehido, 3-MB y 4-MB obtenidos en forma experimental y teórica. En este último caso se determinó por el método P.P.P. (22,26), y los resultados son comparados con un estudio teórico de Remko y Polcin (62) en hidroxibenzaldehidos basados en un método de tipo CNDO/2.

En esta misma Tabla se comparan también la asignación experimental con el carácter de la polarización de la transición electrónica estimada teóricamente ( $P_a$ ), el valor de este último parámetro corresponde a una magnitud normalizada respecto al momento de transición y de su orientación en torno al eje principal de la molécula de benzaldehido (Figura 2).

Las evidencias experimentales que apuntan a un cruce de los estados  $B_b$  y  $B_a$  debido al efecto del sustituyente, se ven corroboradas por el cálculo teórico en 4-MB. Sin embargo, desde un punto de vista experimental no se aprecia la estructura de la banda  ${}^1A-{}^1B_b$  en 3-MB, la cual a través del cálculo teórico se encuentra muy cercana en energía a la transición  ${}^1A-{}^1B_a$  observada experimentalmente. De ahí que a través de una comparación de las intensidades relativa de las bandas correspondientes a la transición  ${}^1A-{}^1B_a$ , se pone en evidencia la existencia de estas dos bandas electrónicas en 3-MB, Figura 14.

Así mediante los efectos del sustituyente dentro del esquema del modelo de Platt, los efectos del solvente y el apoyo teórico de un método de cálculo semi-empírico,



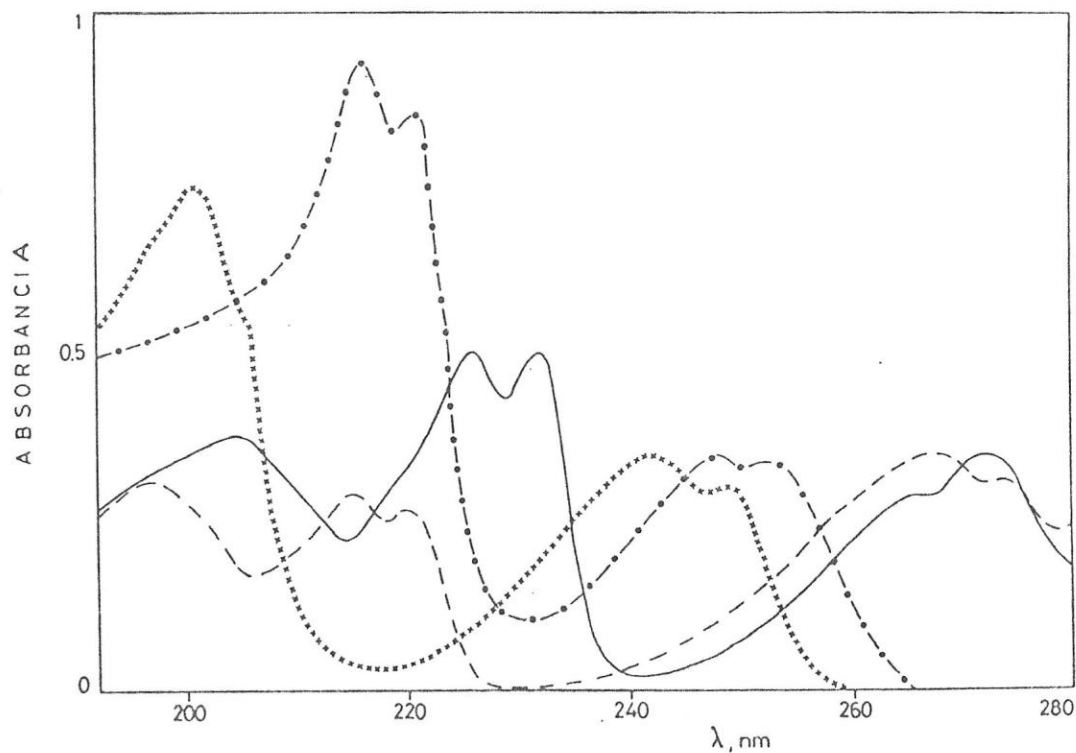


FIGURA 14. Espectros electrónicos de las bandas  ${}^1A-{}^1B_a$  y  ${}^1A-{}^1B_b$ , en solución de ciclohexano (ver Fig.12).

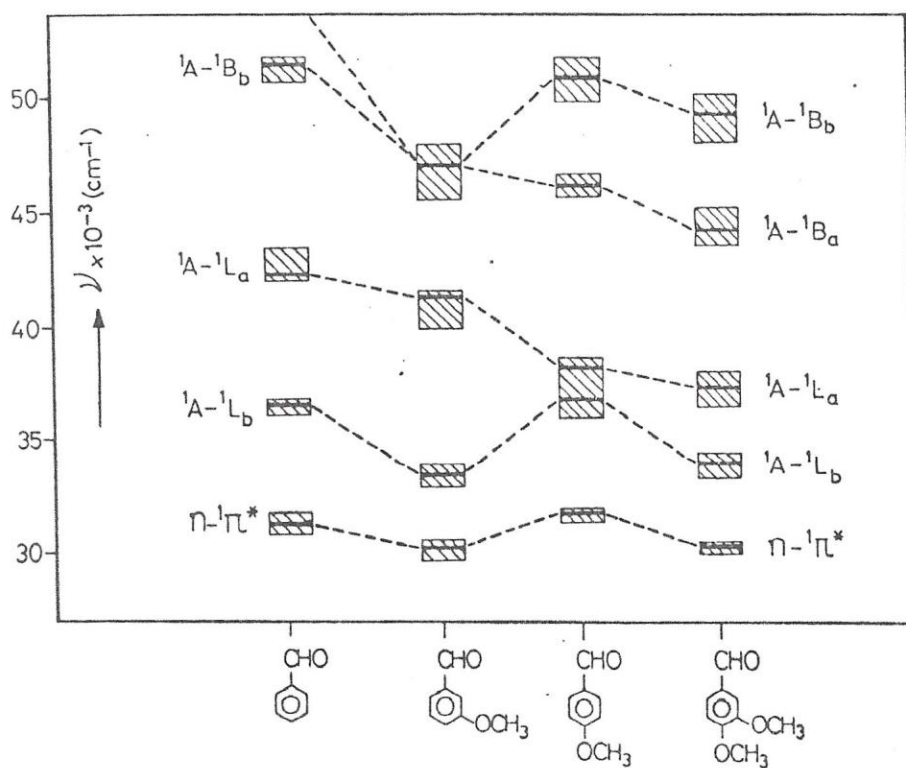


FIGURA 15. Cuadro resumen de la asignación espectral propuesta (zona achurada representa banda parcial del máximo).

ha sido posible dilucidar la totalidad de las bandas electrónicas que se observan en el rango ultravioleta, de acuerdo a como se muestra en la Figura 15.

### 3.3. Polarizabilidades en estados electrónicos excitados de moléculas no polares

Mediante el conjunto de frecuencias electrónicas en fase vapor y en solución de las moléculas aromáticas no polares que conforman el grupo I, más una colección previa de parámetros moleculares y macroscópicos obtenidos de la literatura (Apéndice A), tanto para estas especies como para los solventes empleados, se ha procedido a determinar las polarizabilidades en los diferentes estados electrónicos excitados que son asequibles en el rango espectroscópico estudiado.

Estos valores se han determinado aplicando los modelos teóricos bajo estudio, para lo cual se ha hecho uso de los programas de computación en Fortran IV, GATO'S y SENDAI (Apéndice B), desarrollados para este propósito.

La estimación del radio de interacción soluto-solvente en el modelo de Abe, se ha aplicado en el presente estudio en dos modalidades. La primera, corresponde a la forma original planteada por Abe, vale decir, con la estimación de los radios a partir de las densidades de líquido

tanto del soluto como del solvente. Y la segunda, está basada en una modificación de la primera en que el radio de la molécula de soluto se determina mediante incrementos atómicos de volumen obtenidos por técnicas de rayos X. Este último tipo de radio se conoce como radio de van der Waals(40,41).

En los restantes modelos, el radio de cavidad del soluto  $a$ , ha sido aproximado también al radio de van der Waals. Y dado que el modelo modificado de McRae utiliza además un radio de interacción soluto-"seno de la solución", este valor se ha estimado de acuerdo a la expresión  $a \cdot \exp(2/3)$ , derivado del tratamiento que se desarrolla en la sección 3.4.

Los resultados de la aplicación de los diferentes modelos solvatocrómicos que se adaptan a estos sistemas moleculares, se presentan en las Tablas XIV, XV, y XVI.

Las polarizabilidades obtenidas con el modelo de Abe, permiten constatar que las críticas formuladas debido a los altos valores que se generan por este método, son consecuentes cuando se comparan a los valores provenientes de los modelos basados en el esquema de campos de reacción. Se puede apreciar además en la Tabla XIV, que con la elección del radio de la molécula de soluto a partir de densidades de líquido, se obtienen valores significativamente más grandes aún que los provenientes de radios de van der Waals. Las desviaciones estandar relativas (DER) que ahí se presentan, corresponden a un valor medio que permite ilustrar en una forma aproximada, la desviación entre las frecuencias

TABLA XIV.

## MOLECULAS APOLARES

Polarizabilidades ( $\text{\AA}^3$ ) en estados electrónicos ( $\pi, \pi^*$ ), determinadas por el modelo de ABE<sup>†</sup>

Compuestos	Estado	Polarizabilidad	R	DER(%)	NS
Antraceno	$1_A$	25.92			
	$1_{L_a}$	62.4 $\pm$ 0.8	W	12.1	14
		71.1 $\pm$ 0.9	L	9.9	
	$1_{B_b}$	170 $\pm$ 6	W	12.9	11
		209 $\pm$ 7	L	11.8	
	9,10-Dicloro-antraceno	$1_A$	29.18		
$1_{L_a}$		66.1 $\pm$ 1.0	W	18.1	14
		75.0 $\pm$ 1.0	L	15.9	
$1_{B_b}$		167 $\pm$ 5	W	10.4	11
		204 $\pm$ 7	L	9.2	
9,10-Dibromo-antraceno		$1_A$	31.5		
	$1_{L_a}$	69.6 $\pm$ 0.9	W	16.5	14
		78.8 $\pm$ 1.0	L	14.3	
	$1_{B_b}$	186 $\pm$ 6	W	10.8	11
		228 $\pm$ 8	L	9.6	
	1,10-Dimetil-antraceno	$1_A$	29.84		
$1_{L_a}$		69.2 $\pm$ 0.8	W	10.9	14
		78.3 $\pm$ 1.0	L	9.0	
$1_{B_b}$		210 $\pm$ 8	W	10.4	11
		259 $\pm$ 10	L	9.2	



9,10-Difenil-antraceno	<sup>1</sup> A	47.15				
	<sup>1</sup> L <sub>a</sub>	103.4 ± 0.8	W	8.5	14	
		115.1 ± 0.9	L	7.6		
	<sup>1</sup> B <sub>b</sub>	318 ± 9	W	8.9	11	
		388 ± 11	L	8.0		
	Coroneno	<sup>1</sup> A	42.49			
<sup>1</sup> L <sub>b</sub>		64.6 ± 0.3	W	12.9	14	
		67.0 ± 0.4	L	11.4		
<sup>1</sup> L <sub>a</sub>		91.0 ± 0.9	W	9.0	14	
		101 ± 1	L	7.3		
<sup>1</sup> B <sub>b</sub>		116 ± 2	W	11.2	13	
		133 ± 2	L	9.3		
1,2,5,6-Dibenz-antraceno		<sup>1</sup> A	40.84			
	<sup>1</sup> L <sub>b</sub>	68.9 ± 0.6	W	13.5	14	
		72.9 ± 0.8	L	12.4		
	<sup>1</sup> L <sub>a</sub>	99.4 ± 1.1	W	12.6	14	
		113 ± 1	L	10.7		
	<sup>1</sup> B <sub>b</sub>	133 ± 2	W	9.8	13	
		156 ± 3	L	7.8		
	Trifenileno	<sup>1</sup> A	30.65			
<sup>1</sup> L <sub>b</sub>		54.2 ± 0.4	W	14.8	14	
		57.5 ± 0.5	L	13.6		
<sup>1</sup> L <sub>a</sub>		79.4 ± 1.2	W	17.5	13	
		90.0 ± 1.4	L	15.5		
<sup>1</sup> B <sub>b</sub>		104 ± 2	W	8.3	11	
		121 ± 3	L	7.3		

Rubiceno	<sup>1</sup> A	54.13				
	<sup>1</sup> L <sub>b</sub>	119	<u>+</u> 1	W	12.6	14
		129	<u>+</u> 1	L	11.6	
	<sup>1</sup> B <sub>b,a</sub>	226	<u>+</u> 4	W	12.7	13
		260	<u>+</u> 5	L	11.0	

† Nota - R corresponde al tipo del radio de la cavidad, W=van der Waals y L=densidad del líquido.

- DER(%) representa una desviación estandar relativa debido a la desviación estandar entre la frecuencia experimental y teórica respecto al promedio del corrimiento espectral en dichos solventes.

- NS, número de solventes considerados en el análisis.

TABLA XV.

Resultados del modelo de Nicol y Baur en moléculas no polares †

Compuesto	Estado	$\nu_0$ (cm <sup>-1</sup> )	C.Refracción (cm <sup>-1</sup> )	C.Stark (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha_e$ (Å <sup>3</sup> )	DE (cm <sup>-1</sup> )	NS
Antraceno	L <sub>a</sub>	28097 ± 283	7635.3 ± 1194.5	3.005 ± 0.917	26.72 ± 0.24	55	14
	B <sub>b</sub>	43566 ± 676	20152 ± 3431	3.984 ± 2.390	26.98 ± 0.63	92	11
9,10-Dicloro antraceno	L <sub>a</sub>	26069 ± 158	5997.1 ± 789.3	1.047 ± 0.606	29.51 ± 0.19	36	14
	B <sub>b</sub>	41605 ± 553	15711 ± 2808	1.687 ± 1.956	29.71 ± 0.61	72	11
9,10-Dibromo antraceno	L <sub>a</sub>	26111 ± 143	6595.5 ± 717.2	1.655 ± 0.550	32.04 ± 0.18	33	14
	B <sub>b</sub>	41550 ± 628	16127 ± 3191.7	1.441 ± 2.223	31.97 ± 0.73	86	11
9,10-Dimetil antraceno	L <sub>a</sub>	26483 ± 219	7132.7 ± 1097.2	1.918 ± 0.842	30.46 ± 0.27	51	14
	B <sub>b</sub>	41922 ± 615	17858 ± 3121	3.358 ± 2.174	30.92 ± 0.70	84	11
9,10-Difenil antraceno	L <sub>a</sub>	26859 ± 227	7185.2 ± 1138.3	1.970 ± 0.874	48.11 ± 0.43	52	14
	B <sub>b</sub>	42250 ± 672	18607 ± 3412	3.961 ± 2.377	49.09 ± 1.16	92	11
Coroneno	L <sub>b</sub>	24161 ± 52	1517.0 ± 259.0	0.0066 ± 0.1988	42.49 ± 0.08	12	14
	L <sub>a</sub>	29459 ± 196	6001.3 ± 983.0	1.718 ± 0.755	43.20 ± 0.31	45	14
	B <sub>b</sub>	34915 ± 223	9219.5 ± 1116.2	2.414 ± 0.844	43.49 ± 0.35	50	13
Trifenileno	L <sub>b</sub>	30455 ± 103	2950.6 ± 515.86	-0.0522 ± 0.3960	30.63 ± 0.13	24	14
	L <sub>a</sub>	36794 ± 199	8652.8 ± 994.8	1.7803 ± 0.7524	31.24 ± 0.25	45	13
	B <sub>b</sub>	41432 ± 471	13569 ± 2394	3.0180 ± 1.6680	31.66 ± 0.56	64	11

1,2,5,6-Dibenz antraceno	L <sub>b</sub>	25962 ± 151	2903.5 ± 756.2	0.5656 ± 0.5805	41.07 ± 0.23	35	14
	L <sub>a</sub>	30163 ± 172	7643.8 ± 863.3	2.3508 ± 0.6627	41.79 ± 0.27	40	14
	B <sub>b</sub>	35751 ± 386	10985 ± 1930	2.8681 ± 1.4599	42.00 ± 0.59	86	13
Rubiceno	L <sub>b</sub>	27350 ± 106	4200.1 ± 529.6	0.5956 ± 0.4065	54.40 ± 0.18	24	14
	B <sub>b,a</sub>	35860 ± 183	9429.5 ± 917.3	0.2805 ± 0.6937	54.26 ± 0.32	41	13
Naftaleno	L <sub>b</sub>	32459 ± 136	1346.4 ± 716.6	0.3906 ± 0.4200	17.44 ± 0.08	9	5
	L <sub>a</sub>	35634 ± 141	3314.7 ± 743.1	2.6478 ± 0.4354	18.04 ± 0.09	9	5

---

± DE, desviación estandar del valor de frecuencia calculado respecto del experimental NS, número de solventes considerados en el análisis.



TABLA XVI.

Polarizabilidades electrónicas excitadas de moléculas no polares determinadas por el método de Suppan\*, en Å<sup>3</sup>.

Molécula	Estado	$\alpha_1$	$\alpha_2$
Antraceno	L <sub>a</sub>	27.1 ± 0.2	28.2 ± 0.2
	B <sub>b</sub>	29.1 ± 0.5	
9,10-Dicloro-antraceno	L <sub>a</sub>	30.5 ± 0.2	31.3 ± 0.2
	B <sub>b</sub>	32.1 ± 0.4	
9,10-Dibromo-antraceno	L <sub>a</sub>	32.8 ± 0.2	33.7 ± 0.2
	B <sub>b</sub>	34.4 ± 0.4	
9,10-Dimetil-antraceno	L <sub>a</sub>	31.4 ± 0.2	32.2 ± 0.2
	B <sub>b</sub>	32.9 ± 0.5	
9,10-Difenil-antraceno	L <sub>a</sub>	49.9 ± 0.4	50.0 ± 0.2
	B <sub>b</sub>	51.1 ± 0.6	
Coroneno	L <sub>b</sub>	42.9 ± 0.1	43.2 ± 0.1
	L <sub>a</sub>	44.0 ± 0.2	45.4 ± 0.2
	B <sub>b</sub>	44.8 ± 0.3	46.5 ± 0.3
Trifenileno	L <sub>b</sub>	31.2 ± 0.1	31.7 ± 0.1
	L <sub>a</sub>	32.5 ± 0.3	33.2 ± 0.2
	B <sub>b</sub>	33.1 ± 0.4	



1,2,5,6-Dibenz antraceno	$L_b$	$41.5 \pm 0.1$	$42.5 \pm 0.1$
	$L_a$	$42.8 \pm 0.3$	$44.7 \pm 0.3$
	$B_b$	$44.0 \pm 0.5$	$46.1 \pm 0.4$
Rubiceno	$L_b$	$54.6 \pm 0.1$	$57.0 \pm 0.2$
	$B_{b,a}$	$56.7 \pm 0.4$	$59.5 \pm 0.4$
Naftaleno**	$L_b$	$17.9 \pm 0.1$	
	$L_a$	$18.2 \pm 0.1$	

\* Valores estimados desde los pares de solventes n-pentano y ciclohexano ( $\alpha_1$ ), y ciclohexano y benceno ( $\alpha_2$ ).

\*\* Datos espectrales obtenidos de la literatura

de transición en solución experimentales y calculadas referida al corrimiento espectral promedio.

Los valores de polarizabilidades obtenidas con la versión modificada del modelo de McRae, se presentan en la Tabla XV, incluyéndose la molécula de naftaleno, cuyos datos se han obtenidos de la literatura (42). El modelo original de McRae, en tanto, no se usó puesto que no es aplicable a moléculas no polares.

Finalmente, en el modelo desarrollado por Suppan, se han determinado estos parámetros mediante la utilización de dos solventes marcadamente diferentes, n-pentano y benceno, respecto de ciclohexano, un solvente patrón elegido como óptimo de acuerdo a referencias de la literatura (15), ver Tabla XVI.

En la Tabla XVII, en la que se resumen las polarizabilidades obtenidas por los diferentes métodos, se puede observar que los modelos basados en el esquema de campos de reacción de Onsager, presentan valores ligeramente diferentes del estado electrónico fundamental, en tanto que el modelo de Abe determina valores que alcanzan un orden de casi un 100% de incremento en el primer estado excitado.

Amos y Burrows (11) en un análisis del término de dispersión que se desprende del desarrollo de teoría de

TABLA XVII.

Polarizabilidades electrónicas excitadas de moléculas no polares, determinadas por los métodos\* de Abe( $\alpha_1$ ), McRae modificado ( $\alpha_{11}$ ) y Suppan ( $\alpha_{111}$ )<sup>†</sup>, en Å<sup>3</sup>.

Moléculas	Estado	$\alpha$	$\alpha_1$	$\alpha_{11}$	$\alpha_{111}$
Antraceno	A	25.92			
	L <sub>a</sub>		62.4 ± 0.8	26.7 ± 0.2	27.1 ± 0.2
	B <sub>b</sub>		170 ± 6	27.0 ± 0.6	29.1 ± 0.5
9,10-Dicloro-antraceno	A	29.18			
	L <sub>a</sub>		66.1 ± 1.0	29.5 ± 0.2	30.5 ± 0.2
	B <sub>b</sub>		167 ± 5	29.7 ± 0.6	32.1 ± 0.4
9,10-Dibromo-antraceno	A	31.50			
	L <sub>a</sub>		69.6 ± 0.9	32.0 ± 0.2	32.8 ± 0.2
	B <sub>b</sub>		186 ± 6	32.0 ± 0.7	34.4 ± 0.4
9,10-Dimetil-antraceno	A	29.84			
	L <sub>a</sub>		69.2 ± 0.8	30.5 ± 0.3	31.4 ± 0.2
	B <sub>b</sub>		210 ± 8	30.9 ± 0.7	32.9 ± 0.5
9,10-Difenil-antraceno	A	47.15			
	L <sub>a</sub>		103 ± 1	48.1 ± 0.4	49.9 ± 0.4
	B <sub>b</sub>		318 ± 9	49.1 ± 1.2	51.1 ± 0.6
Coroneno	A	42.49			
	L <sub>b</sub>		64.6 ± 0.3	42.5 ± 0.1	42.9 ± 0.1
	L <sub>a</sub>		91.0 ± 0.9	43.2 ± 0.3	44.0 ± 0.2
	B <sub>b</sub>		116 ± 2	43.5 ± 0.3	44.8 ± 0.3
Trifenileno	A	30.65			
	L <sub>b</sub>		54.2 ± 0.4	30.6 ± 0.1	31.2 ± 0.1
	L <sub>a</sub>		79.4 ± 1.2	31.2 ± 0.2	32.5 ± 0.3
	B <sub>b</sub>		104 ± 2	31.7 ± 0.6	33.1 ± 0.4



1,2,5,6-Dibenz-antraceno	A	40.84			
	L <sub>b</sub>		68.9 ± 0.6	41.1 ± 0.2	41.5 ± 0.1
	L <sub>a</sub>		99.4 ± 1.1	41.8 ± 0.3	42.8 ± 0.3
	B <sub>b</sub>		133 ± 2	42.0 ± 0.6	44.0 ± 0.5
Rubiceno	A	54.13			
	L <sub>b</sub>		119 ± 1	54.4 ± 0.2	54.6 ± 0.1
	B <sub>b,a</sub>		226 ± 4	54.3 ± 0.3	56.8 ± 0.4
Naftaleno **	A	17.52			
	L <sub>b</sub>		33.4 ± 0.7	17.4 ± 0.1	17.9 ± 0.1
	L <sub>a</sub>		50.8 ± 1.9	18.0 ± 0.1	18.2 ± 0.1

\* En todos los modelos se utiliza el radio de Van der Waals como radio de cavidad.

† Valores obtenidos con los solventes n-pentano y ciclohexano.

\*\* Datos espectrales obtenidos de referencia

perturbaciones para el proceso de interacciones moleculares, consideran que el cambio de energía en un estado  $s$  de una molécula de soluto no polar debido a la interacción con un solvente no polar, puede expresarse por:

$$\Delta E_s = - \sum_{p=1}^N R_p^{-6} d_{u,v(p)}^s \quad (37)$$

con  $d_{u,v(p)}^s$ , como el coeficiente de van der Waals entre las moléculas de soluto y solvente, dado por la expresión

$$d_{u,v(p)}^s = \sum_{t \neq s} \sum_{e \neq o} \frac{|\langle t | \mu_u | s \rangle|^2 |\langle e | \mu_{v(p)} | o \rangle|^2}{(\epsilon_t^u - \epsilon_s^u) + (\epsilon_e^v - \epsilon_o^v)}, \quad (38)$$

en donde  $\langle e | \mu_{v(p)} | o \rangle$  es el momento de transición dipolar de la  $p$ -ésima molécula de solvente entre su estado fundamental  $|o\rangle$ , de energía  $\epsilon_o^v$ , y el estado excitado  $|e\rangle$ , de energía  $\epsilon_e^v$ , y de forma similar, para la molécula de soluto  $u$  en  $\langle t | \mu_u | s \rangle$ .

Esta expresión, ya asimilada en múltiples tratamientos teóricos, requiere del conocimiento de  $d_{u,v(p)}^s$  para la evaluación teórica del corrimiento espectral. Sin embargo, dado que esta es desconocida aún para el estado fundamental, se requiere utilizar la aproximación de Unsold a la energía del denominador en la expresión 38. De esta forma se supone que

$$(\epsilon_e^v - \epsilon_o^v) + (\epsilon_t^u - \epsilon_s^u) \approx \Delta^{-1} (\epsilon_e^v - \epsilon_o^v) (\epsilon_t^u - \epsilon_s^u) \quad (39)$$

en donde  $\Delta$  tiene dimensiones de energía.

Así la ecuación 37 se reduce a una expresión del tipo:

$$\Delta E_s \propto \Delta_s \frac{\alpha_o^v \alpha_s^u}{f(a)} \quad (40)$$

que esencialmente representa la expresión de London (13).

En esta expresión, han confluído las divergencias fundamentales de los modelos solvatocrómicos debido a la evaluación de  $\Delta_s$  en el estado excitado. De la expresión 39 se tiene que  $\Delta_s = (\Delta_1 \Delta_2 / \Delta_1 + \Delta_2)$  con  $\Delta_1 = \epsilon_t^u - \epsilon_s^u$  y  $\Delta_2 = \epsilon_e^v - \epsilon_o^v$ . Por tanto, la aproximación que involucra la ecuación 40 será razonable si en la doble sumatoria de la ecuación 38 predomina el término con un valor particular de  $e$  y de  $t$ . Normalmente esto no corresponde a la realidad (11), de ahí que se recurre a valores de energías obtenidos de estados ficticios promedios. Por esta razón los resultados obtenidos en el cálculo de polarizabilidades mediante métodos que utilizan esta forma de energía de dispersión, serán dependientes de como sea evaluada la variación de las energías promedios desde el estado fundamental al estado excitado.

Margenau y Kestner (14), han delineado un conjunto de diferentes aproximaciones para obtener valores de  $\Delta_s$ , sin embargo, en los modelos aquí estudiados se han considerado dos de estas alternativas.

Una está explicitada en el modelo de Abe, quién

supone que estas energías promedios ( $\Delta_1$  y  $\Delta_2$ ) pueden ser expresadas por el potencial de ionización de las especies soluto y solvente. Y la otra alternativa la tienen implícita los modelos basados en el esquema de campos de reacción, debido a que consideran que en ambos estados se sigue un comportamiento similar.

De ahí que el corrimiento espectral por efecto del factor de dispersión, queda descrito para una transición electrónica entre dos estados  $s$  y  $g$ , por una expresión del tipo:

$$\Delta\nu \cdot h = \Delta E_s - \Delta E_g \alpha (\Delta_s \alpha_s^u - \Delta_g \alpha_g^u) \alpha_o^v \quad (41)$$

en donde el modelo de Abe supone que  $\Delta_s \neq \Delta_g$  y los otros modelos consideran que  $\Delta_s \cong \Delta_g$ .

Esto naturalmente conduce a los diferentes valores polarizabilidades que se confrontan en la Tabla XVII. Los valores que se desprenden de técnicas electrocrómicas o cálculos semi-empíricos basados en procedimientos diferentes, Tabla XVIII son ampliamente coincidentes con los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Abe. De esta forma, las discrepancias previamente observadas con los valores reportados por Abe, o por la aplicación de su modelo en la forma original, frente a datos de otras técnicas, se pueden atribuir, en principio, a la mala elección del radio molecular considerado para la especie de soluto.



TABLA XVIII.

Polarizabilidades ( $A^{\circ 3}$ ) en estados electrónicos excitados ( $\pi, \pi^*$ ), determinadas por método electrocrómico<sup>a</sup> y cálculo semiempírico<sup>b</sup>.

Compuesto	Estado	$\alpha$ (elec.)	$\alpha$ (teo.)
Antraceno	$L_a$	$62 \pm 3$	59.2
9,10-Dicloroantraceno	$L_a$	$65 \pm 4$	62.3
9,10-Dibromoantraceno	$L_a$	$66 \pm 4$	64.7
9,10-Dimetilantraceno	$L_a$	$64 \pm 4$	62.6
9,10-Difenilantraceno	$L_a$	$82 \pm 4$	89.9
Coroneno	$L_a$	$76 \pm 4$	
1,2,5,6-Dibenzantraceno	$L_a$	$87 \pm 4$	
Trifenileno	$L_b$	$63 \pm 4$	73.3
Rubiceno	$L_a$	$88 \pm 5$	

a. G.Barnett, M.A. Kurzmack y M.M.Malley, Chem.Phys. Letters, 23, 237 (1973); M.A. Kurzmack y M.M.Malley, ibid, 21, 385 (1973).

b. J.Hall y G.Barnett, ibid., 23, 311 (1973).

Por tanto, volviendo al problema planteado por la evaluación del término de dispersión, los resultados aquí expuestos conducirían a establecer que en el caso de estos sistemas moleculares, la energía de interacción de dispersión quedaría mejor descrita en términos similares a los propuestos por London, vale decir, la inclusión de los potenciales de ionización como valores adecuados de energías de los estados electrónicos promedios.

#### 3.4. Polarizabilidades mínimas en estados electrónicos excitados por efecto Stark del solvente

Ha sido necesario realizar un análisis de la estimación de polarizabilidades en estados electrónicos excitados ( $\alpha_e$ ) mediante el efecto Stark del solvente sobre el corrimiento espectral de las bandas de absorción, con el objeto de establecer en una forma explícita el radio de interacción soluto-"seno de la solución" (R) que plantean en una forma empírica Baur y Nicol en su tratamiento solvatocrómico (9,10).

Baur y Nicol (9) mostraron, en un estudio de la formulación del corrimiento espectral por efecto del solvente desarrollado por McRae, que el término del efecto Stark del solvente no era suficientemente riguroso, proponiendo una modificación a la expresión original de McRae. Más tarde, Lamotte et al. (21) hicieron uso de esta expresión con -

siderando un valor de constante dieléctrica efectiva, lo cual acercó más esta expresión a la situación física en cuestión, lo que se representa en la ecuación 13.

La evaluación de  $\alpha_e$  mediante la determinación empírica del coeficiente D en la ecuación 14, conlleva una incertidumbre en su valor debido a la evaluación de R.

La ecuación 14 puede ser reordenada de la siguiente forma:

$$\alpha_e = \alpha_g + \theta F(R) \quad (42)$$

en donde

$$\theta = Dh_c/12 kT \quad (43)$$

y

$$F(R) = (R/\ln(R/a))^2 R \quad (44)$$

De la ecuación 42 puede apreciarse que la razón entre el cambio de polarizabilidad para la transición y F(R), es siempre una constante del sistema,

$$\frac{\alpha_e - \alpha_g}{F(R)} = \theta \quad (45)$$

Por tanto, para cualquier valor que se considere de R, talque  $R > a$ , siempre existirá un valor de  $\alpha_e$  que permita mantener  $\theta$  constante. De ahí que el verdadero valor de la polarizabilidad se mantiene indeterminado.

La magnitud de R seleccionada por Baur y Nicol, queda relegada a una estimación empírica correspondiente a

la distancia media entre dos moléculas de soluto en concentración tal que su espectro de absorción sea registrable. Vale decir, los valores de  $R$  corresponden a magnitudes entre 10 y 20 Å.

Sin embargo, esta estimación no considera dos aspectos fundamentales. Uno es el tamaño de la molécula de soluto, y el otro guarda relación con el número de esferas de solvatación que son necesarias para contener la casi totalidad de la energía de interacción por solvatación. De ahí, que el modelo mismo debería sustentar una elección de  $R$  acorde con la situación física en consideración.

De la funcionalidad que posee  $\alpha_e$  con  $R$  (ecuación 42), ha sido factible dilucidar esta situación. El gráfico de  $F(R)$  versus  $R$ , para diferentes valores de  $a$ , Figura 16, permite evidenciar la existencia de un punto mínimo cuando  $R$  toma el valor  $R_m = 1.984a$  o más exactamente  $a \cdot \exp(2/3)$ . Esta curva fundamental, muy útil para establecer el comportamiento de la polarizabilidad en términos de  $R$ , permite por tanto determinar un valor mínimo de polarizabilidad en estado excitado  $\alpha_{me}$  invariante respecto al solvente y, de acuerdo al principio de Franck-Condon, obtenido en condiciones equivalentes para distintos estados electrónicos ya que mantiene su geometría del estado fundamental.

En la consideración de que el mejor va-



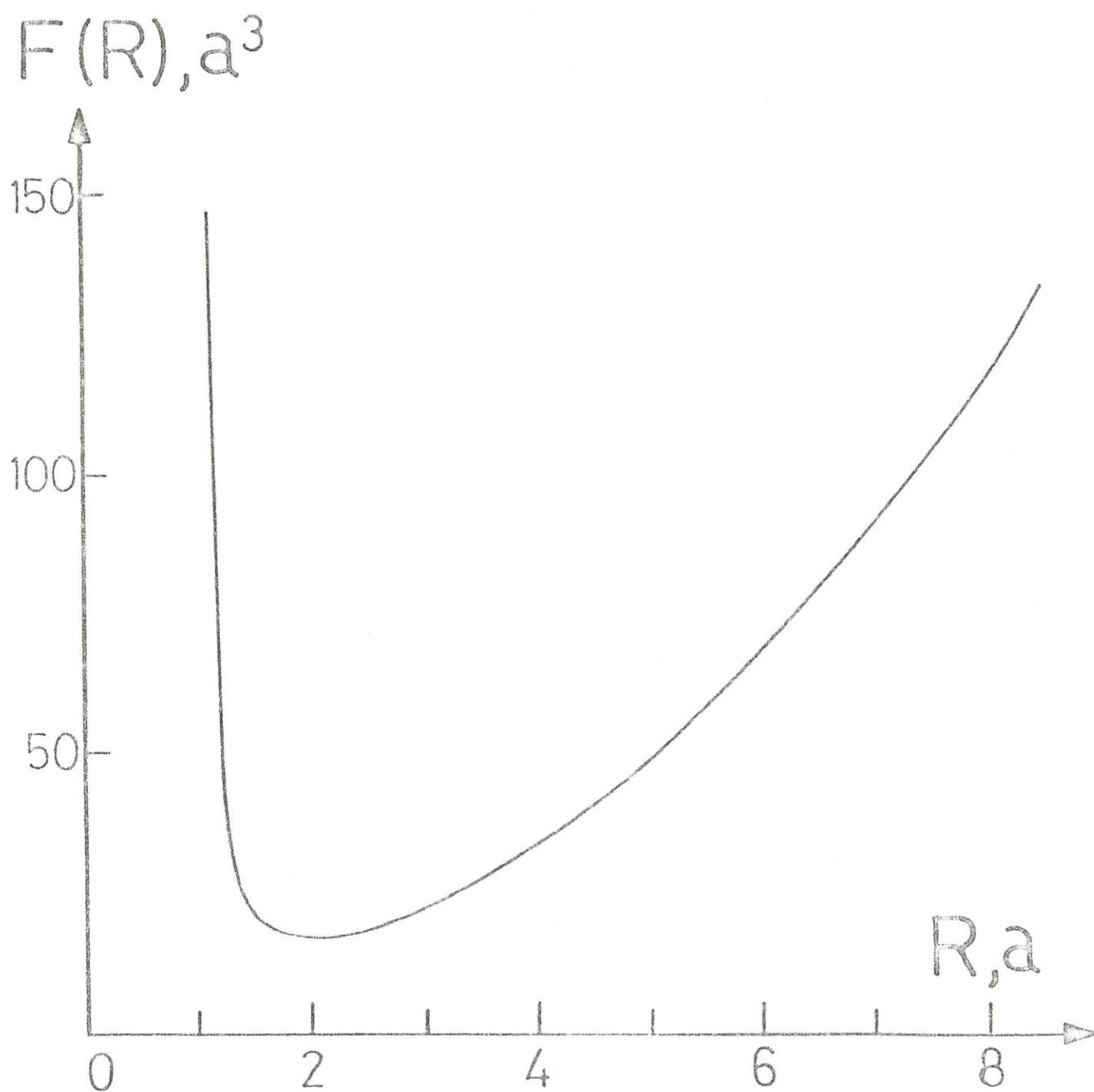


FIGURA 16. Gráfico de  $F(R) = (R/\ln(R/a))^2 R$  versus  $R$ , radio de interacción definido en el modelo modificado de Mc Rae.

lor de polarizabilidad en estado excitado estaría representado por  $\alpha_{me}$ , cuyo valor de radio de interacción  $R_m$ , prácticamente el doble del radio de cavidad del soluto, es lo suficientemente grande para considerar casi la totalidad de la energía de interacción aún en casos de pequeños sistemas moleculares.

Los diferentes valores de  $R$  que originan un mismo valor de  $F(R)$  y los cambios de pendientes que experimenta  $\alpha_e(R)$  en distintos estados electrónicos para un mismo valor de  $R$ , dejan entrever una inconsistencia en un parámetro cuya propiedad es ajena al medio que lo rodea, lo cual no se produce para  $R_m$ .

De esta forma, a 25°C, la ecuación 42 queda reducida a la forma:

$$\alpha_{me} = \alpha_g + 6.635 \cdot 10^{-3} a^3 \cdot D \quad (46)$$

con  $D$  en  $\text{cm}^{-1}$  y  $a$  en  $\text{Å}$ .

Si bien este desarrollo se ha fundado en el efecto Stark del solvente, originalmente planteado para especies no polares en solución de solventes polares, los efectos originados por este tipo de interacción no son ajenos a los solutos polares, cuyos patrones de comportamiento no se ciñen a esquemas definidos como se puede apreciar en la Figura 17. Este conjunto seleccionado de moléculas polares y no polares, cuyos datos espectrales se han tomado de la literatura, permiten ilustrar en una forma clara el problema planteado (Tabla XIX).

TABLA XIX

Polarizabilidades mínimas en estado excitado de naftaceno, clorobenceno, p-benzoquinona y m-dinitrobenceno.

<u>Compuestos</u>	$D^a, \text{cm}^{-1}$	$a^b, \text{Å}$	$\alpha_g^c, \text{Å}^3$	$\alpha_m^c, \text{Å}^3$	$R_m$
Naftaceno	$2.1 \pm 0.6^c$	$3.0^d$	$32.3^e$	$32.7 \pm 0.1$	5.8
Clorobenceno	$1.4 \pm 0.7$	2.83	$12.4^f$	$12.6 \pm 0.1$	5.51
p-Benzoquinona	$12 \pm 7$	2.80	$10.7^g$	$12.5 \pm 1.0$	5.45
m-Dinitrobenceno	$13 \pm 7$	3.10	$13.0^h$	$15.6 \pm 1.4$	6.04

<sup>a</sup> Ref. 21; <sup>b</sup> Ref. 40; <sup>c</sup> Ref. 48; <sup>d</sup> Ref. 9; <sup>e</sup> Ref. 52;

<sup>f</sup> Ref. o de la Tabla I.A.; <sup>g</sup> R. Benassi, P. Lazzeratti y F. Taddei, J. Phys. Chem., 79, 848 (1975); <sup>h</sup> Ref. h.h de la Tabla I.A.

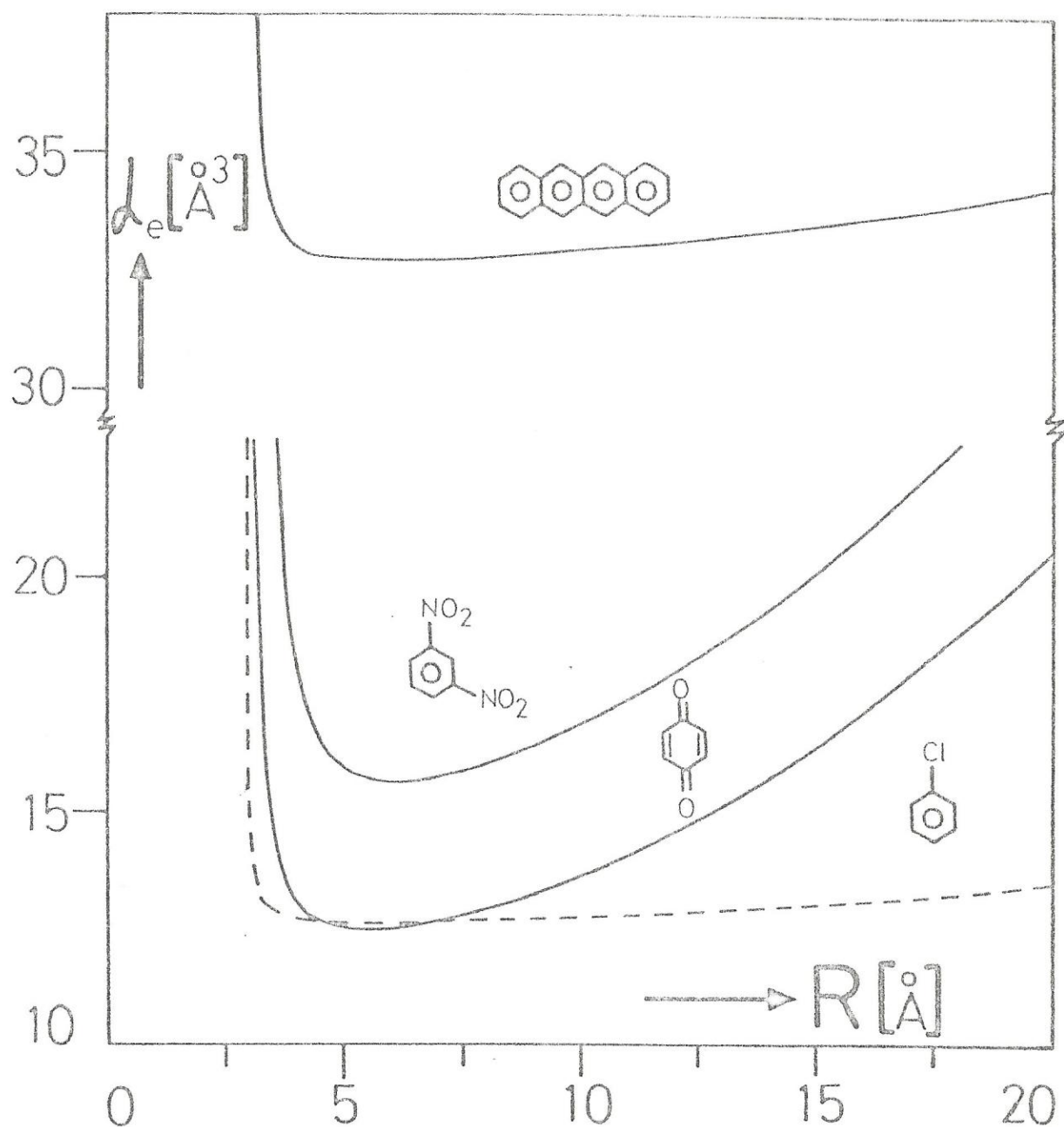


FIGURA 17.

Polarizabilidades en estados electrónicos excitados en función del radio de interacción, de acuerdo al modelo modificado de Mc Rae.



En esta figura, el comportamiento que muestra  $\alpha_e$  en función de R en naftaceno y clorobenceno, moléculas no polar y polar, respectivamente, no contradice el criterio propuesto por Nicol y Baur debido a la escasa variación que experimenta la pendiente en el rango de 4 a 20 Å. Sin embargo, p-benzoquinona y m-dinitrobenceno muestran un efecto contrario cuya dependencia de R deja indefinido el valor de  $\alpha_e$  si se determina R de acuerdo al criterio empírico de estos autores.

Estos ejemplos permiten comprender la pérdida de especificidad que experimenta el desarrollo de Nicol y Baur al considerar comportamientos similares de  $\alpha_e(R)$ , y por esta razón, el desarrollo de la expresión 46 surge como una alternativa más acorde con el modelo mismo.

En este contexto,  $R_m$  se origina como un parámetro más adecuado para el cual las esferas de solventes contenidas son suficientes para incluir la mayor parte de la energía de interacción soluto-solvente, junto a lo cual se incorpora un valor de  $\alpha_{me}$  que es dependiente del volumen molecular del soluto. Estos aspectos conforman la bases físicas apropiadas que establecen que la función  $F(R)$  evaluada en su punto mínimo, sustenta de acuerdo a este modelo el mejor valor de polarizabilidad excitada  $\alpha_{me}$ .

### 3.5. Determinación de momentos dipolares y polarizabilidades en estados electrónicos excitados de moléculas polares

La determinación de los momentos dipolares en estados electrónicos excitados mediante técnicas solvato-crómicas lleva implícito como condición, la preservación de la orientación vectorial del momento dipolar en el estado electrónico fundamental. De ahí, que sean válidos en los modelos empleados los procesos de adición y sustracción que se realizan con dichas magnitudes.

Esto sin duda, ha obligado en este estudio a una restricción de los sistemas moleculares cuya geometría plantea dudas acerca de las diferentes conformaciones posibles para una dada estructura, como asimismo, puedan originarse cambios sustanciales en la orientación del momento dipolar en el estado excitado por efecto de los sustituyentes.

Las moléculas no polares del grupo I, dada la disposición geométrica altamente simétrica de sus átomos, no presentan momento dipolar en el estado fundamental ni excitado. Por el contrario, las moléculas polares alifáticas y aromáticas del grupo II, han debido seleccionarse teniendo en cuenta los criterios anteriores. Sin embargo, los compuestos aromáticos disustituídos aquí estudiados, en estados electrónicos distintos del estado fun -

damental, en general no presentan cambios en la orientación dipolar más allá de  $20^\circ$ , de acuerdo a resultados de cálculo semi-empírico P.P.P. (26).

Por tanto, se ha procedido a determinar estos parámetros mediante los modelos anteriormente descritos (Capítulo II), a través de la aplicación de los programas computacionales GATO'S y SENDAI, desarrollados en el apéndice B.

Simultáneamente, las polarizabilidades en los mismos estados son determinadas conjuntamente de acuerdo a los modelos en cuestión sólo que en el modelo de Suppan, estas no son determinadas dado que este autor presupone que el aporte energético que ocasiona este parámetro al corrimiento espectral, es insignificante frente al aporte dipolar dentro de las aproximaciones que involucra su modelo.

Las Tablas XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV y XXV, muestran los valores de momento dipolar y de polarizabilidad correspondientes a los estados  $(n, \pi^*)$  y  $(\pi, \pi^*)$  de las moléculas del grupo II.

Del cuadro resumen de los valores de momento dipolar en estados  $(n, \pi^*)$ , Tabla XXVI, se aprecia una buena concordancia entre los valores determinados por los diferentes métodos. Los resultados así obtenidos, son consecuentes con el fenómeno físico esperado, vale decir, el estado excitado  $(n, \pi^*)$  debe presentar una disminución del momento dipolo

TABLA XX.

## MOLECULAS POLARES

Momentos dipolares (D) y polarizabilidades ( $\text{\AA}^3$ ) en estados electrónicos ( $n, \pi^*$ ), determinados por el modelo de ABE<sup>†</sup>

Compuesto	Estado	M. Dipolar <sup>α</sup>	Polarizabilidad	R	DER(%) <sup>ξ</sup>	NS
Acetaldehído	<sup>1</sup> A	2.69	4.59			
	$n, \pi^*$	2.40 ± 1.33	6.0 ± 1.0	W	84.5	8
		2.27 ± 1.95	5.9 ± 1.4	L	83.4	
Acetona	<sup>1</sup> A	2.88	6.39			
	$n, \pi^*$	1.96 ± 2.28	13.9 ± 1.9	W	61.7	9
		1.42 ± 3.27	15.9 ± 2.7	L	60.2	
Ciclohexanona	<sup>1</sup> A	2.88	11.45			
	$n, \pi^*$	2.19 ± 1.25	30.8 ± 1.3	W	46.2	6
		1.99 ± 1.65	35.6 ± 1.7	L	46.1	
Acetofenona	<sup>1</sup> A	3.00	14.13			
	$n, \pi^*$	2.63 ± 3.01	15.0 ± 3.2	W	45.8	5
		2.51 ± 3.86	13.3 ± 4.4	L	45.8	
Benzaldehído	<sup>1</sup> A	2.98	12.30			
	$n, \pi^*$	1.87 ± 1.34	14.8 ± 0.9	W	34.8	9
		1.29 ± 2.06	14.3 ± 1.3	L	35.0	
p-Metilbenzal- dehído	<sup>1</sup> A	3.23	14.32			
	$n, \pi^*$	1.04 ± 2.89	19.5 ± 2.0	W	45.4	7
		1.34i ± 4.20	19.4 ± 2.6	L	47.0	
p-Bromobenzal- dehído	<sup>1</sup> A	1.87	15.34			
	$n, \pi^*$	2.72i ± 3.22	22.6 ± 2.4	W	66.9	7
		3.37i ± 3.68	23.3 ± 3.3	L	71.3	

† Ver tabla XIV, nota al pie.

ξ No se consideró N,N-dimetilformamida.

α Errores calculados en base a cota superior del error en el intercepto (ecuación 4).



TABLA XXI.

## MOLECULAS POLARES

Momentos dipolares (D) y polarizabilidades ( $\text{\AA}^3$ ) en estados electrónicos ( $\pi, \pi^*$ ), determinados por el modelo de ABE<sup>†</sup>

Compuesto	Estado	M. Dipolar <sup>ε</sup>	Polarizabilidad	R	DER (%)	NS
N,N-Dimetil anilina	<sup>1</sup> A	1.55	15.23			
	<sup>1</sup> L <sub>b</sub>	0.79 ± 2.70	50.8 ± 2.3	W	8.4	8
		0.90 ± 3.03	59.5 ± 2.9	L	8.1	
Acetofenona	<sup>1</sup> A	3.00	14.13			
	<sup>1</sup> L <sub>b</sub>	2.83 ± 0.90	29.2 ± 0.9	W	14.6	8
		2.82 ± 1.11	32.2 ± 1.2	L	14.0	
Anisol	<sup>1</sup> A	1.20	13.01			
	<sup>1</sup> L <sub>b</sub>	1.08i ± 3.19	31.4 ± 1.8	W	17.8	7
		1.30i ± 3.64	34.8 ± 2.3	L	17.0	
Benzaldehído	<sup>1</sup> A	2.98	12.30			
	<sup>1</sup> L <sub>b</sub>	2.82 ± 0.83	26.6 ± 0.7	W	8.4	7
		2.81 ± 1.06	29.9 ± 0.9	L	7.7	
p-Metilben - zaldehído	<sup>1</sup> A	3.23	14.32			
	<sup>1</sup> L <sub>a</sub>	4.52 ± 2.29	58.7 ± 4.3	W	14.0	7
		5.11 ± 2.75	70.9 ± 5.9	L	15.2	
p-Bromoben - zaldehído	<sup>1</sup> A	1.87	15.34			
	<sup>1</sup> L <sub>a</sub>	3.45 ± 1.47	51.9 ± 1.9	W	14.4	7
		4.15 ± 1.59	62.7 ± 2.5	L	14.3	
p-Metoxiben - zaldehído	<sup>1</sup> A	3.27	14.84			
	<sup>1</sup> L <sub>a</sub>	5.53 ± 0.97	55.4 ± 2.0	W	15.0	7
		6.32 ± 1.20	66.3 ± 2.8	L	15.1	

Benzofenona	<sup>1</sup> A	2.98	21.30			
	<sup>1</sup> S <sub>1</sub>	7.44 ± 1.47	78.3 ± 3.8	W	13.6	7
		8.73 ± 1.61	94.4 ± 4.8	L	12.9	
Nitrobenceno	<sup>1</sup> A	3.93	12.60			
	<sup>1</sup> S <sub>1</sub>	6.43 ± 1.08	46.0 ± 2.4	W	20.3 <sup>δ</sup>	7
		7.20 ± 1.30	55.4 ± 3.3	L	19.5	
p-Nitroanilina	<sup>1</sup> A	6.13	15.7			
	<sup>1</sup> S <sub>1</sub>	8.87 ± 0.75	66.4 ± 2.1	W	15.0	7
		9.54 ± 0.82	75.9 ± 2.5	L	14.9	

† Ver nota en Tabla XIV

& Errores calculados en base a cota superior del error en el intercepto.

δ No se consideró solvente 15.

TABLA XXII.

## MOLECULAS POLARES

Momentos dipolares (D) y polarizabilidades ( $\text{\AA}^3$ ) en estados electrónicos ( $n, \pi^*$ ) determinados por el método de McRae (MR) y su versión modificada (MRM).<sup>†</sup>

Compuesto	Método	M.Dipolar	Polarizabilidad	DER(%)	NS
Acetaldehído	MR	2.47 ± 0.19	4.5 ± 0.4	34.0	10
	MRM	2.48 ± 0.08	4.7 ± 0.3	34.1	
Acetona	MR	2.37 ± 0.13	6.5 ± 0.4	16.3	11
	MRM	2.48 ± 0.05	6.6 ± 0.2	15.0	
Ciclohexanona	MR	2.83 ± 0.45	7.8 ± 2.1	11.4	6
	MRM	2.45 ± 0.20	10.7 ± 0.7	12.7	
Acetofenona	MR	1.96 ± 0.37	16.1 ± 1.6	12.6	7
	MRM	2.32 ± 0.22	14.9 ± 0.7	13.6	
Benzaldehído	MR	1.75 ± 0.37	14.8 ± 1.4	24.0	11
	MRM	2.22 ± 0.16	13.4 ± 0.5	22.7	
p-Metilbenzal- dehído	MR	1.66 ± 0.43	16.7 ± 1.8	19.5	8
	MRM	2.22 ± 0.18	15.2 ± 0.7	18.5	
p-Bromobenzal- dehído	MR	-1.46 ± 0.57	29.5 ± 4.3	20.6	8
	MRM	0.01 ± 0.22	17.0 ± 0.5	18.1	

† Ver nota al pie de la Tabla XIV.

TABLA XXIII.

## MOLECULAS POLARES

Momentos dipolares (D) y polarizabilidades ( $\text{\AA}^3$ ) en estados electrónicos ( $\pi, \pi^*$ ) determinados por el método de McRae (MR) y su versión modificada (MRM)

Compuesto	Estado	M.Dipolar	Polarizabilidad	Método	DER(%)	NS
N,N-dimetil-anilina	$^1L_b$	$4.56 \pm 1.30$	$-4.4 \pm 13.8$	MR	6.1	7
		$2.93 \pm 0.39$	$14.1 \pm 0.8$	MRM	6.2	
Acetofenona	$^1L_b$	$3.18 \pm 0.19$	$13.2 \pm 0.9$	MR	7.6	9
		$3.07 \pm 0.09$	$13.8 \pm 0.3$	MRM	7.7	
Anisol	$^1L_b$	$1.74 \pm 1.20$	$8.0 \pm 12.4$	MR	16.6	7
		$1.39 \pm 0.50$	$12.8 \pm 0.7$	MRM	16.8	
Benzaldehído	$^1L_b$	$3.44 \pm 0.34$	$11.4 \pm 1.3$	MR	8.8	8
		$3.27 \pm 0.19$	$11.9 \pm 0.6$	MRM	9.0	
p-Metil-benzaldehído	$^1L_a$	$6.58 \pm 1.48$	$4.2 \pm 6.4$	MR	11.1	7
		$4.73 \pm 0.68$	$11.5 \pm 2.6$	MRM	12.3	
p-Bromo-benzaldehído	$^1L_a$	$6.83 \pm 0.97$	$-15.6 \pm 7.3$	MR	5.2	7
		$3.90 \pm 0.61$	$12.3 \pm 1.3$	MRM	7.9	
p-Metoxi-benzaldehído	$^1L_a$	$7.76 \pm 0.63$	$0.6 \pm 2.8$	MR	4.9	7
		$5.35 \pm 0.42$	$10.6 \pm 1.6$	MRM	7.8	
Benzofenona <sup>ε</sup>	$^1S_1$	$5.23 \pm 0.80$	$14.0 \pm 5.6$	MR	5.1	9
		$4.21 \pm 0.39$	$20.2 \pm 1.4$	MRM	5.5	
Nitrobenceno	$^1S_1$	$4.90 \pm 0.83$	$16.3 \pm 2.8$	MR	7.0	7
		$5.18 \pm 0.33$	$14.2 \pm 1.7$	MRM	7.0	

ε. Nota:  $\nu_g = 42500 \text{ cm}^{-1}$



TABLA XXIV.

## MOLECULAS POLARES

Momentos dipolares (D) en estados electrónicos ( $n, \pi^*$ ) determinados por el método de Suppan.

Compuesto	M.Dipolar	Solventes <sup>†</sup>
Acetaldehído	$2.16 \pm 0.08$	1,2,4,5,6,9,10,15,16,18
Acetona	$1.94 \pm 0.09$	1,2,3,4,5,6,9,10,15,16,18,23
Ciclohexanona	$1.30 \pm 0.13$	1,4,5,6,9,10,15,16
Acetofenona	$1.77 \pm 0.20$	1,5,9,15,16,18,21
Benzaldehído	$1.39 \pm 0.19$	1,2,4,5,9,10,16,18,21,22
p-Metilbenzaldehído	$1.13 \pm 0.24$	1,2,5,10,16,18,21,22
p-Bromobenzaldehído	$-1.36 \pm 0.42$	1,2,5,10,16,18,21,22

TABLA XXV.

Momentos dipolares (D) en estados electrónicos ( $\pi, \pi^*$ ) determinados por el método de Suppan

Compuesto	Estado	M.Dipolar	Solventes
N,N-Dimetilanilina	$^1L_b$	$3.51 \pm 0.33$	1,2,3,4,5,10,15
Benzaldehído	$^1L_b$	$3.54 \pm 0.08$	1,2,4,5,9,15,16,18
p-Metilbenzaldehído	$^1L_a$	$7.25 \pm 1.63$	1,2,5,8,10,18
p-Metoxibenzaldehído	$^1L_a$	$6.21 \pm 1.09$	1,2,5,8,10,16,18
p-Bromobenzaldehído	$^1L_a$	$6.84 \pm 1.65$	1,2,5,8,10,18
p-Nitroanilina	$^1S_1$	$11.4 \pm 0.5$	2,3,5,8,10,18,20
Nitrobenceno	$^1S_1$	$8.12 \pm 0.58$	1,4,5,9,10,15,18

<sup>†</sup> Por numeración de solventes, ver apéndice A.

TABLA XXVI.

## MOLECULAS POLARES

Cuadro resumen de momentos dipolares en estados electrónicos ( $n, \pi^*$ ) en Debyes.

Compuesto	$\mu_o$	$\mu_S$	$\mu_{MR}$	$\mu_{MRM}$	$\mu_{ABE}$
Acetaldehído	2.69	2.16 $\pm$ 0.08	2.47 $\pm$ 0.19	2.48 $\pm$ 0.08	2.40 $\pm$ 1.33
Acetona	2.88	1.94 $\pm$ 0.09	2.37 $\pm$ 0.13	2.48 $\pm$ 0.05	1.96 $\pm$ 2.28
Ciclohexanona	2.88	1.30 $\pm$ 0.13	2.83 $\pm$ 0.45	2.45 $\pm$ 0.20	2.19 $\pm$ 1.65
Acetofenona	3.00	1.77 $\pm$ 0.20	1.96 $\pm$ 0.37	2.32 $\pm$ 0.22	2.63 $\pm$ 3.01
Benzaldehído	2.98	1.39 $\pm$ 0.19	1.75 $\pm$ 0.37	2.22 $\pm$ 0.16	1.87 $\pm$ 1.34
p-Metil-	3.23	1.13 $\pm$ 0.24	1.66 $\pm$ 0.43	2.22 $\pm$ 0.18	1.04 $\pm$ 2.89
p-Bromo-	1.87	-1.36 $\pm$ 0.42	-1.46 $\pm$ 0.57	0.01 $\pm$ 0.22	2.72i $\pm$ 3.22

lar respecto al estado fundamental, debido a que parte de la carga localizada en el oxígeno como electrones no enlazantes ( $n$ ), se pierde producto de la transferencia hacia un orbital de mayor deslocalización ( $\pi^*$ ), centrado básicamente sobre el átomo de carbono que conforma el grupo carbonilo.

De los cuatro métodos empleados, se aprecia en esta última Tabla, que el método de Suppan(S) en general presenta los valores más extremos, en tanto que el método de McRae (MR) y su versión modificada (MRM), entregan valores muy similares. Estos modelos basados en el esquema del campo de reacción, muestran una tendencia al aumento del valor de momento dipolar a medida que son más rigurosos en su expresión del fenómeno físico involucrado. De esta forma, se cumple que:

$$\mu_{MRM} \geq \mu_{MR} > \mu_S$$

En el caso de p-bromobenzaldehído, todos los modelos concuerdan con una drástica disminución del momento dipolar, el cual podría alcanzar una inversión respecto al estado fundamental. Sin embargo, esta inversión del momento dipolar no está incluida dentro del esquema matemático del modelo de Abe, debido a que el intercepto definido por la ecuación 4, origina valores imaginarios cuando se cumple que

$$A > \frac{B + (\mu_o^u)^2}{\alpha_i^u}$$

Abe en su desarrollo original emplea las densidades de líquido del soluto en la determinación de los radios de interacción soluto-solvente. La elección de este radio incluye, naturalmente, un volumen que no es representativo de una molécula de soluto que se rodea por moléculas de solvente. De ahí que se ha seguido manteniendo como nivel de comparación, los resultados provenientes de estimar el radio de la molécula de soluto a partir de los radios de interacción de van der Waals, los cuáles son más representativos del sistema.

Del cuadro resumen de polarizabilidades en estados excitados ( $n, \pi^*$ ), Tabla XXVII, se distinguen dos modos de comportamiento en los sistemas moleculares estudiados. Para los de carácter aromático, los modelos muestran valores coincidentes dentro de los errores propios que arrojan cada uno, en cambio, para los de carácter alifático, los modelos difieren radicalmente.

Así, en este último caso, se puede apreciar que los modelos desarrollados en torno a los esquemas de campo de reacción, muestran que las polarizabilidades en estados ( $n, \pi^*$ ) difieren muy poco de los valores del estado fundamental, presentándose la posibilidad de disminución de ésta como en el caso de ciclohexanona, un efecto escasamente probable para este sistema. Por el contrario, el modelo de Abe muestra que estos valores de polarizabilidad aumentan sus -



TABLA XXVII.

## MOLECULAS POLARES

Cuadro resumen de polarizabilidades en estado ( $n\pi^*$ ) en  $\text{\AA}^3$ .

Compuesto	$\alpha_o$	$\alpha_{ABE}^+$	$\alpha_{MR}$	$\alpha_{MRM}$
Acetaldehído	4.59	$6.0 \pm 1.0$	$4.5 \pm 0.4$	$4.7 \pm 0.3$
Acetona	6.39	$13.9 \pm 1.9$	$6.5 \pm 0.4$	$6.6 \pm 0.2$
Ciclohexanona	11.45	$30.8 \pm 1.3$	$7.8 \pm 2.1$	$10.7 \pm 0.7$
Acetofenona	14.13	$15.0 \pm 3.2$	$16.1 \pm 1.6$	$14.9 \pm 0.7$
Benzaldehído	12.30	$14.8 \pm 0.9$	$14.8 \pm 1.4$	$13.4 \pm 0.5$
p-Metil-	14.32	$19.5 \pm 2.0$	$16.7 \pm 1.8$	$15.2 \pm 0.7$
p-Bromo-	15.34	$22.6 \pm 2.4$	$29.5 \pm 4.3$	$17.0 \pm 0.5$

tancialmente respecto del estado fundamental, experimentándose un incremento en función del grado de sustitución en torno al espacio que envuelve a la transición.

La situación física de promover un electrón desde un orbital no enlazante del oxígeno, a un orbital antienlazante centrado en rededor del átomo de carbono carbonílico, muestra de acuerdo a diversos estudios teóricos (32), un incremento sustancial de la densidad electrónica en torno a dicho átomo de carbono, además de generar un aumento de la deslocalización de ese electrón no enlazante, o sea, se incrementa su volumen espacial. Estos dos efectos, necesariamente conducen a que la polarizabilidad aumente respecto a su estado fundamental, como también los sustituyentes afecten notablemente la densidad de carga en torno del carbono en cuestión mediante interacciones de tipo  $\sigma-\pi^*$ . Este efecto debería hacerse particularmente notable en los compuestos alifáticos, dado la localización del orbital  $\pi^*$ . A diferencia de estos compuestos, en las moléculas aromáticas el efecto del sustituyente es escasamente notorio dado la gran deslocalización del orbital antienlazante  $\pi^*$ .

Por otro lado, los corrimientos espectrales de la banda  $n-\pi^*$  en solución de un hidrocarburo como isoctano respecto de la fase gas, Tablas VII y IX, permiten prever el papel que desempeñan las interacciones de dispersión a través de las polarizabilidades del estado excitado ( $n, \pi^*$ ).

Los compuestos aromáticos en este solvente, experimentan corrimientos espectrales hacia el azul debido a la desestabilización que experimentan en el estado excitado producto de la disminución del momento dipolar, el cual no es compensado con el ligero aumento que experimentan las polarizabilidades en el mismo estado, Tablas XXVI y XXVII. Sin embargo, los compuestos alifáticos, presentan corrimientos espectrales al rojo del orden de 0, 400 y 800  $\text{cm}^{-1}$  para acetaldehído, acetona y ciclohexanona respectivamente. Esto, indudablemente significa que las interacciones del soluto con el solvente son más estables en el estado excitado. Por lo tanto, esto sugiere que las polarizabilidades en este estado deben ser lo suficientemente grandes para compensar la desestabilización producida por la disminución de momento dipolar y aún estabilizar más el sistema.

En términos de un modelo sencillo del corrimiento espectral, en donde el solvente sea representado por un campo eléctrico isotrópico y continuo ( $F$ ), y la energía de interacción del soluto con dicho campo eléctrico sea representado a través de una serie de expansión multipolar aproximada hasta el término dipolar, el corrimiento espectral queda expresado por una expresión del tipo:

$$\Delta\nu \cdot hc = (\mu_i - \mu_o) F + \frac{\alpha_i - \alpha_o}{2} F^2, \quad (47)$$

Para los compuestos de tipo alifático, resulta claro observar desde esta ecuación, que la polarizabilidad del estado  $(n, \pi^*)$  debe ser considerablemente mayor que la del estado fundamental, a fin de compensar la disminución de energía proveniente del término dipolar y correrse además al rojo, en los órdenes de magnitud ya mencionados.

Estos antecedentes empíricos que proporciona el corrimiento espectral, junto a la descripción microscópica del fenómeno electrónico anteriormente descrito, deja de manifiesto, al igual que en la sección 3.3, que los modelos basados en esquema de campos de reacción de Onsager no son aptos para determinar este tipo de parámetro molecular, contrariamente al modelo de Abe.

Sin embargo, este último modelo basado en un esquema de interacciones moleculares de van der Waals, resulta ser poco adecuado en la determinación de momentos dipolares debido al alto grado de incerteza que involucra su determinación.

En cuanto a los estados excitados  $(\pi, \pi^*)$ , los modelos siguen patrones de comportamiento similares a los ya analizados anteriormente. Así, de la Tabla XXVIII se puede apreciar que en los modelos de Suppan, McRae y su versión modificada, los valores de momento dipolar mantienen una tendencia inversa a la analizada en el estado  $(n, \pi^*)$ ,

$$\mu_S \geq \mu_{MR} \geq \mu_{MRM} \quad ,$$



TABLA XXVIII.

## MOLECULAS POLARES

Cuadro resumen de momentos dipolares en estados electrónicos excitados ( $\pi, \pi^*$ ) en Debyes.

Compuesto	$\mu_o$	Estado	$\mu_S^+$	$\mu_{MR}$	$\mu_{MRM}$	$\mu_{ABE}$
NNDMA	1.55	$^1L_b$	$3.51 \pm 0.33$	$4.56 \pm 1.30$	$2.93 \pm 0.39$	$0.79 \pm 2.70$
Acetofenona	3.00	$^1L_b$	A.D.	$3.18 \pm 0.19$	$3.07 \pm 0.09$	$2.83 \pm 0.90$
Anisol	1.20	$^1L_b$	A.D.	$1.74 \pm 1.20$	$1.39 \pm 0.50$	$1.08i \pm 3.19$
Benzaldehído	2.98	$^1L_b$	$3.54 \pm 0.08$	$3.44 \pm 0.34$	$3.27 \pm 0.19$	$2.82 \pm 0.83$
p-Metil-	3.23	$^1L_a$	$7.25 \pm 1.63$	$6.58 \pm 1.48$	$4.73 \pm 0.68$	$4.52 \pm 2.29$
p-Bromo-	1.87	$^1L_a$	$6.84 \pm 1.65$	$6.83 \pm 0.97$	$3.90 \pm 0.61$	$3.45 \pm 1.47$
p-Metoxi-	3.27	$^1L_a$	$6.21 \pm 1.09$	$7.76 \pm 0.63$	$5.35 \pm 0.42$	$5.53 \pm 0.97$
Benzofenona	2.98	$^1S_1$	A.D.	$5.23 \pm 0.80$	$4.21 \pm 0.39$	$7.44 \pm 1.47$
Nitrobenceno	3.93	$^1S_1$	$8.12 \pm 0.58$	$4.90 \pm 0.83$	$5.18 \pm 0.33$	$6.43 \pm 1.08$
p-Nitroanilina	6.13	$^1S_1$	$11.4 \pm 0.5$			$8.87 \pm 0.75$

† A.D., alta dispersión que impide la determinación del momento dipolar.

en donde el modelo de Suppan plantea al igual que en el caso anterior, valores límites del momento dipolar respecto a los demás modelos, con la diferencia de que en este tipo de estados corresponden a cotas superiores.

El incremento del momento dipolar que caracteriza a estos estados ( $\pi, \pi^*$ ) respecto del estado fundamental, se atribuye principalmente a la polarización que adquiere la nueva distribución de cargas producto de la transición electrónica, el cuál alcanza situaciones extremas cuando la carga se transfiere desde un grupo donador a otro con carácter aceptor en el mismo sistema molecular.

Por su parte el modelo de Abe, nuevamente muestra el mismo tipo de indeterminación experimental de los valores de momento dipolar en estado ( $n, \pi^*$ ), sin embargo, su estimación se hace más significativa a medida que el estado adquiere un mayor grado de polaridad como se aprecia con las especies 4-metoxibenzaldehído, nitrobenceno y p-nitroanilina.

La pérdida de estructuración de las bandas  $\pi-\pi^*$  en la mayoría de los compuestos estudiados, ha impedido seguir una comparación sistemática en torno a los diferentes estados excitados de esta naturaleza en un mismo sistema molecular. De ahí que en algunos casos como 4-metoxibenzaldehído, no ha sido posible además, determinar estos parámetros en estado excitado ( $n, \pi^*$ ).

Las polarizabilidades en estos estados ( $\pi, \pi^*$ ) para estos sistemas aromáticos polares, se resumen en la Tabla XXIX. Nuevamente los modelos de McRae y su versión mo dific ada, no son óptimos en la determinación de este tipo de parámetro molecular, llegándose a establecer en algunas situaciones valores tendientes a cero.

Por el contrario, el modelo de Abe al igual que en los estados ( $\pi, \pi^*$ ) de los compuestos aromáticos no polares, predice valores muy superiores respecto del estado fun damental, los que alcanzan un incremento de hasta un 200 y 300%, dependiendo de la naturaleza del compuesto y del esta do electrónico en cuestión.

Si bien son pocos los estudios electrocrómicos en moléculas polares como las aquí presentadas, algunos resultados obtenidos de la literatura para compuestos como for maldehido y acetona (83,84,85), permiten establecer que los cambios de momento dipolar obtenidos en el presente estudio para compuestos del mismo tipo, son algo menores que los re portados. No obstante, cabe tener presente que los modelos solvatocrómicos describen momentos dipolares en estados de Franck-Condon, vale decir, para estados que conservan la geometría del estado fundamental, y en estos tipos de siste mas, bién se conoce que experimentan ligeros cambios de geo metría en los estados excitados de equilibrio.

TABLA XXIX

## MOLECULAS POLARES

Cuadro resumen de polarizabilidades excitadas ( $\pi, \pi^*$ ) en  $\text{\AA}^3$ .

Compuesto	$\alpha_o$	Estado	$\alpha_{ABE}$	$\alpha_{MR}$	$\alpha_{MRM}$
NNDMA	15.23	$^1L_b$	$50.8 \pm 2.3$	$-4.4 \pm 13.8$	$14.1 \pm 0.8$
Acetofenona	14.13	$^1L_b$	$29.2 \pm 0.9$	$13.2 \pm 0.9$	$13.8 \pm 0.3$
Anisol	13.01	$^1L_b$	$31.4 \pm 1.8$	$8.0 \pm 12.4$	$12.8 \pm 0.7$
Benzaldehído	12.30	$^1L_b$	$26.6 \pm 0.7$	$11.4 \pm 1.3$	$11.9 \pm 0.6$
p-Metil-	14.32	$^1L_a$	$58.7 \pm 4.3$	$4.2 \pm 6.4$	$11.5 \pm 2.6$
p-Bromo-	15.34	$^1L_a$	$51.9 \pm 1.9$	$-15.6 \pm 7.3$	$12.3 \pm 1.3$
p-Metoxi-	14.84	$^1L_a$	$55.4 \pm 2.0$	$0.6 \pm 2.8$	$10.6 \pm 1.6$
Benzofenona	21.30	$^1S_1$	$78.3 \pm 3.8$	$14.0 \pm 5.6$	$20.2 \pm 1.4$
Nitrobenceno	12.60	$^1S_1$	$46.0 \pm 2.4$	$16.3 \pm 2.8$	$14.2 \pm 1.7$
p-Nitroanilina	15.70	$^1S_1$	$66.4 \pm 2.1$		



### 3.6. Consideraciones en el empleo del Modelo de Abe.

Sin pretender iniciar una polémica acerca de la validez de los resultados que posteriormente surgieron del trabajo original de Abe (12), y a cuyos resultados se hace alusión más adelante, en este modelo solvatocrómico como en muchas situaciones que nos muestra la experiencia cotidiana, se han forzado consideraciones que no necesariamente son propias del método. Por este motivo, es que en el presente estudio se realiza un análisis de algunos de los efectos que pueden distorsionar los resultados experimentales, dada la sensibilidad del método frente a determinados parámetros moleculares.

En los resultados presentados en las secciones 3.3 y 3.5, la supresión de algunos solventes del procesamiento de datos ha sido necesaria ante comportamientos anómalos, repetitivos, que se observan en la aplicación del modelo. De éstos cabe señalar principalmente como dos casos singulares a dietiléter y acetonitrilo. El primero no se ciñe a una buena correlación con moléculas de soluto no polares, y el segundo, ya reportado con anterioridad por Abe, por su extremado efecto polarizante. Sin embargo, esta anomalía observada en solutos no polares, no siempre se presenta en sistemas con moléculas de soluto polares. De ahí que el factor empírico en la elección de solvente puede acondicionar los resultados frente a un uso irrestricto de estos.

Por otro lado, el alejamiento de la esfericidad en las especies moleculares que conforman el sistema en estudio, fundamentalmente en el solvente, también repercute en la correlación experimental que proporciona los parámetros de interés. Este fenómeno ya descrito en trabajos anteriores de este laboratorio (25, 39), se ha evidenciado en

el empleo de hidrocarburos alifáticos pronunciadamente no esféricos.

Sin embargo, una de las omisiones más considerables que se ha introducido en los trabajos de Abe (12, 42, 86) corresponde al error que arroja la determinación del intercepto y de la pendiente en la regresión lineal de la ecuación 4. Por esta razón, a algunos de los resultados informados por Abe se los ha sometido a un análisis de regresión lineal mediante el método de cuadrados mínimos, y de paso, se ha observado el efecto que ocasiona la eliminación de solventes que pueden presentar un carácter anómalo en el resultado final. En la Tabla XXX se muestran los resultados obtenidos.

Tal como se concluyera en la sección 3.5, la estimación del momento dipolar puede alcanzar un grado de indeterminación sorprendente al sustraer del análisis algunos solventes que pudieran no encuadrar dentro del modelo. En cambio la polarizabilidad, no se ve afectada significativamente ante las mismas consideraciones expuestas.

De los valores experimentales que son necesarios en el empleo del modelo de Abe, el radio de cavidad del soluto y la frecuencia de transición electrónica en fase vapor son los únicos parámetros que generalmente presentan una mayor dificultad en su determinación. Este precedente, motivó un estudio de la variación del momento dipolar y la polarizabilidad en función de los parámetros citados anteriormente, en un conjunto de diversas moléculas de soluto. Las Figuras 18 a 26 muestran este comportamiento, en el cual los valores hipotéticos de radio de cavidad y de la frecuencia de absorción en fase vapor, se varían en torno a los valores experimentales más significativos. Junto a esta información, se reporta en las mismas figuras el valor del coeficiente

TABLA XXX

Reproducción de cálculos de  $A_{be}^{\dagger}$  por método de cuadrados mínimos, informando errores típicos (MCM).

	$i^{\alpha}(D^2)$	$\mu(D)$	$\alpha_e(\text{Å}^3)$	$r$	$DE(\text{cm}^{-1})^{\Delta}$
Acetona ( $n, \pi^*$ )					
Abe	-7.33	0.86	16.3		88
MCM	-8.32	$0.50 \pm 1.7$	$16.4 \pm 0.5$	0.998	87
MCM $\alpha\alpha$	-6.00	1.44	16.2	0.999	
p-Nitroanilina ( $\pi, \pi^*$ )					
Abe	67.7	10.3	73.0		203
MCM	78.1	$10.8 \pm 0.7$	$72.1 \pm 2.5$	0.997	306
Naftaleno ( $\pi, \pi^*$ )					
Estado	${}^1L_b$				
Abe			34.6		
MCM	-2.54		$35.0 \pm 0.5$	0.999	24
MCM $\alpha\alpha$	-1.97		34.9	0.999	
MCM $\alpha\alpha\alpha$	-2.49		$33.4 \pm 0.7$	0.999	22
Estado	${}^1L_a$				
Abe			55.6		
MCM	-2.97		$56.3 \pm 1.2$	0.999	77
MCM $\alpha\alpha$	-3.79		56.4	0.999	
MCM $\alpha\alpha\alpha$	-5.08		$50.8 \pm 1.9$	0.999	62

$\dagger$  Referencias

$\alpha$  Intercepto

$\Delta$  Desviación estándar sin acetonitrilo

$\alpha\alpha$  Análisis sin considerar dietileter

$\alpha\alpha\alpha$  Análisis sin considerar acetonitrilo y dietileter, estimándose un radio de Van der Waals de 3.09 Å.

ANTRACENO

TRIFENILENO

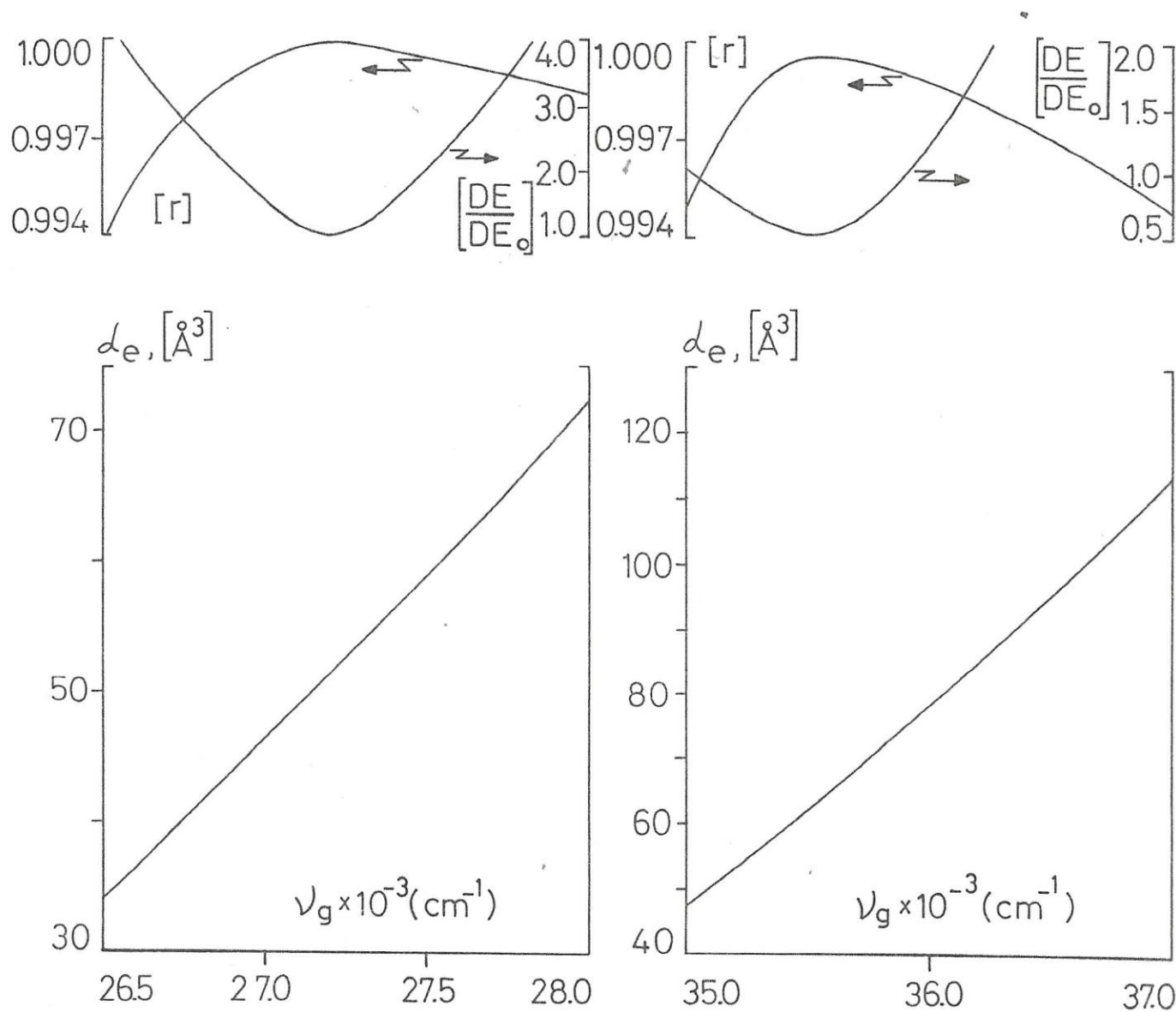
BANDAS  ${}^1A-{}^1L_a$ 

FIGURA 18.

Gráficos del cambio de polarizabilidad en el estado  $L_a$  de Antraceno y Trifenileno en función de la frecuencia en fase vapor.



ANTRACENO

TRIFENILENO

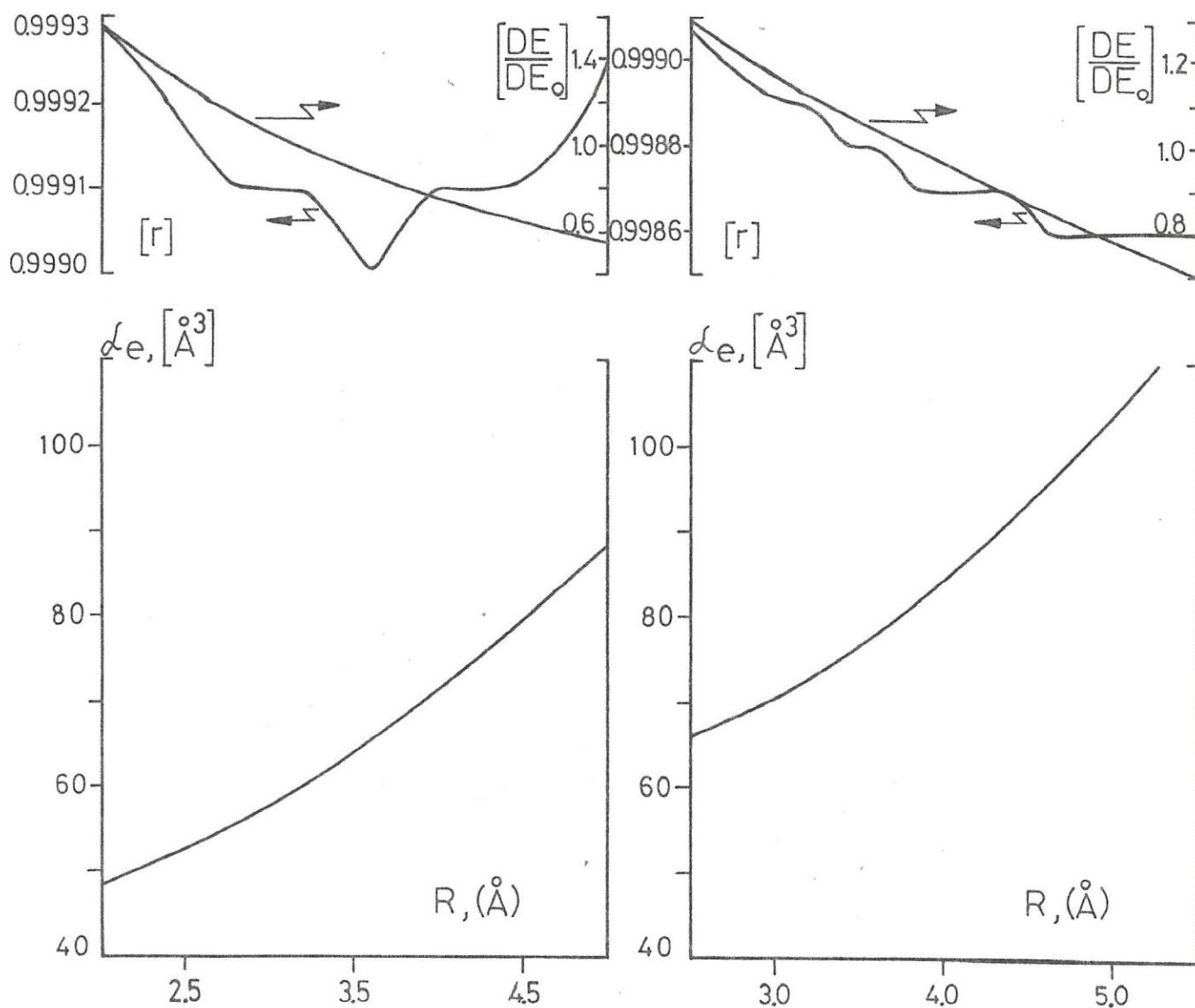
BANDAS  ${}^1A - {}^1L_a$ 

FIGURA 19.

Gráficos del cambio de polarizabilidad en el estado  ${}^1L_a$  de Antraceno y Trifenileno en función del radio de cavidad,

## ACETALDEHIDO

## BENZALDEHIDO

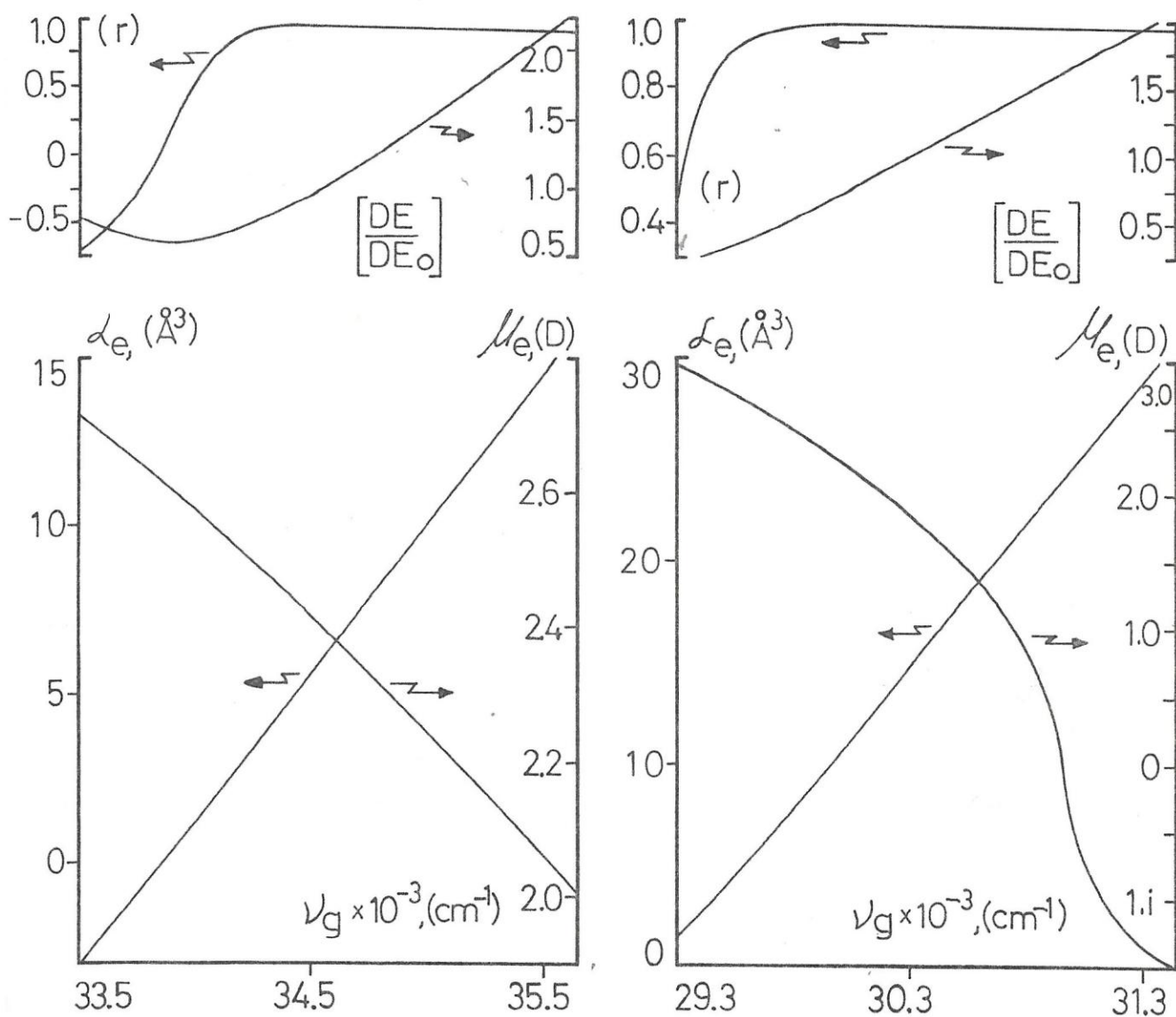
BANDAS N- $\pi^*$ 

FIGURA 20.

Gráficos del cambio de polarizabilidad y momento dipolar en el estado n- $\pi^*$  de acetaldehído y benzaldehído en función de la frecuencia en fase vapor.

ACETALDEHIDO

BENZALDEHIDO

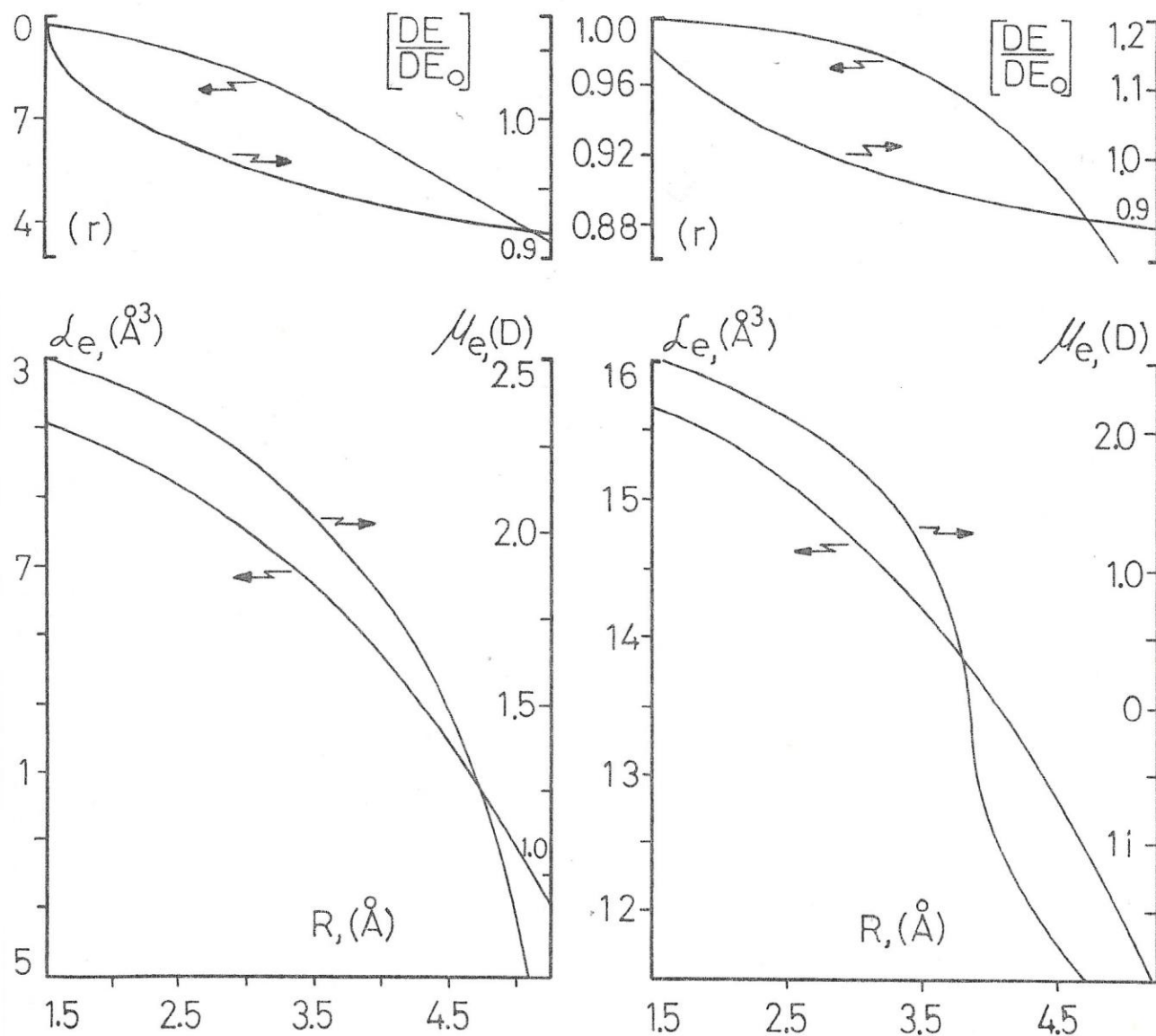
BANDAS N- $\pi^*$ 

FIGURA 21.

Gráficos del cambio de polarizabilidad y momento dipolar en el estado n- $\pi^*$  de acetaldehído y benzaldehído en función del radio de cavidad.

## N,N-DIMETILANILINA

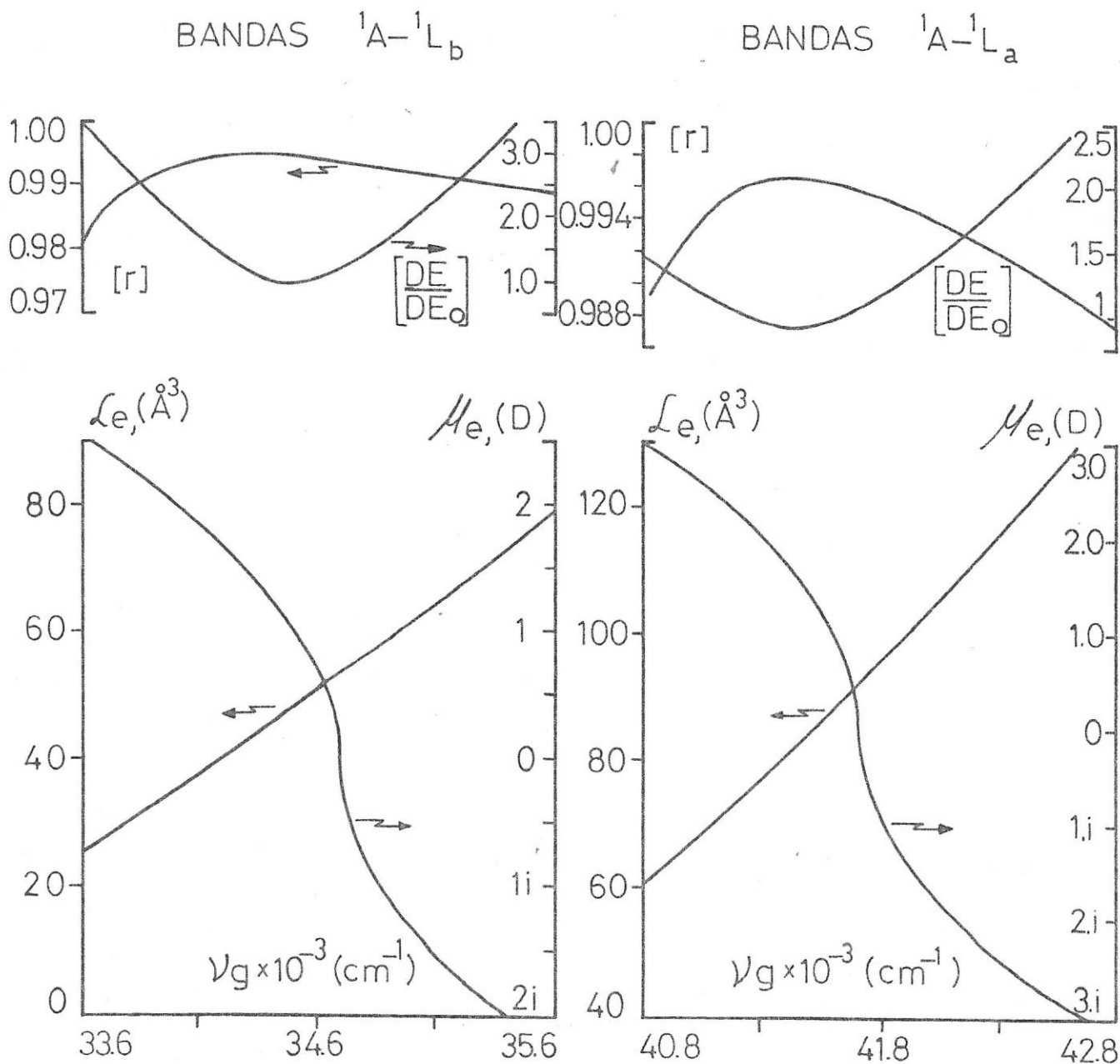


FIGURA 22.

Gráficos del cambio de polarizabilidad y momento dipolar en estados  $L_b$  y  $L_a$  de N,N-dimetilanilina en función de la frecuencia en fase vapor.



## N,N-DIMETILANILINA

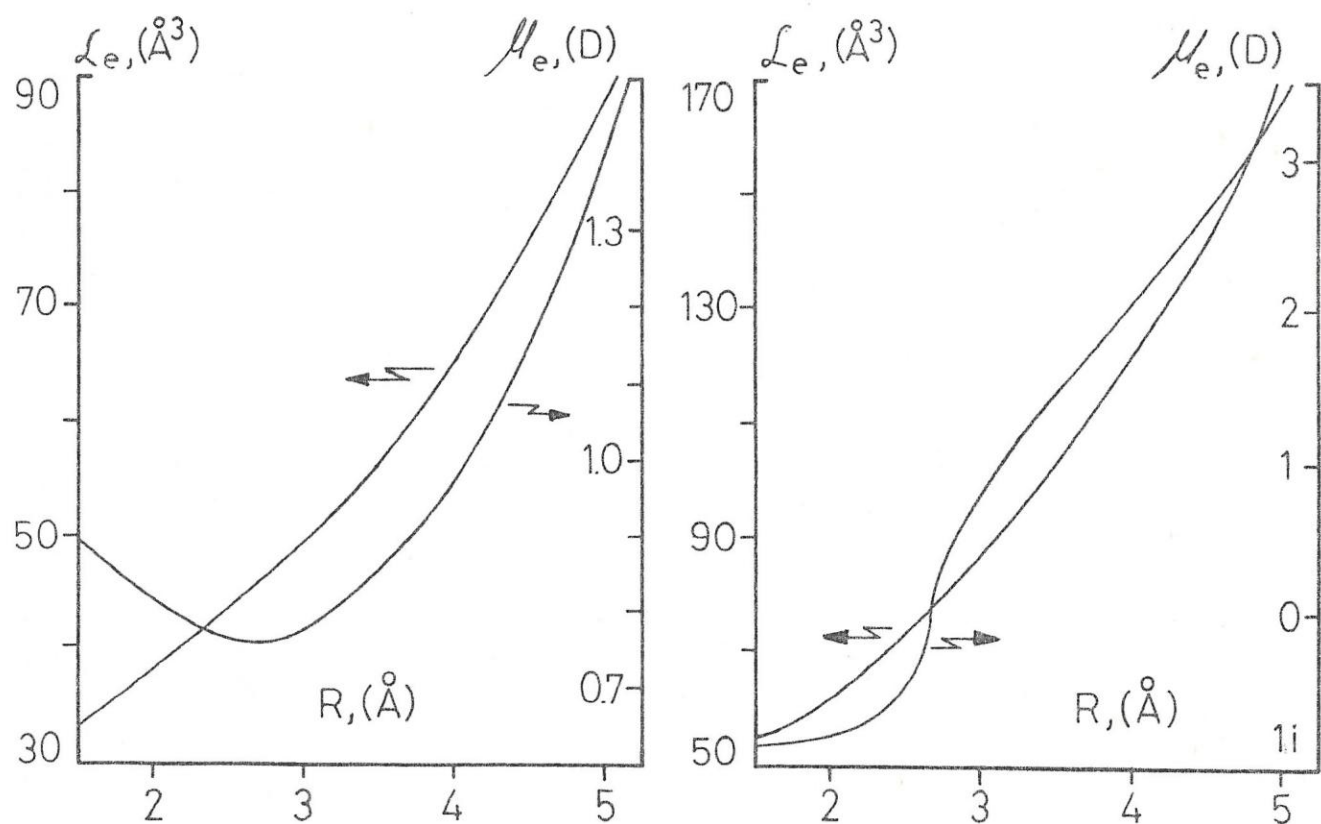
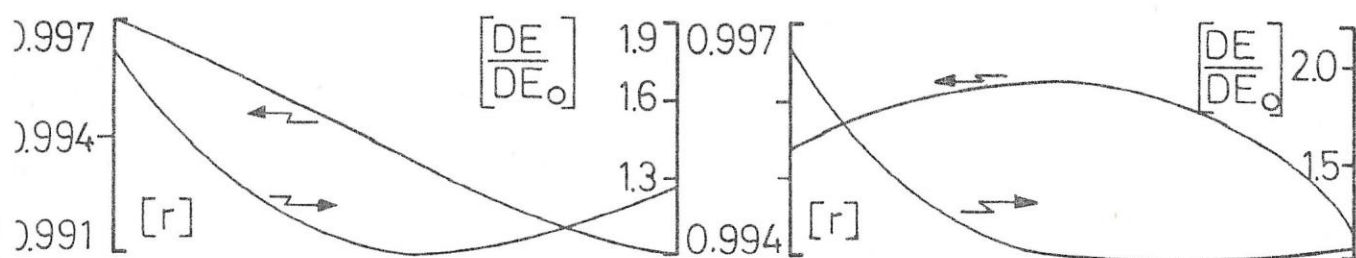
BANDAS  ${}^1A-{}^1L_b$ BANDAS  ${}^1A-{}^1L_a$ 

FIGURA 23.

Gráficos del cambio de polarizabilidad y momento dipolar en los estados  $L_b$  y  $L_a$  de N,N-dimetilanilina en función del radio de cavidad.

## p-NITROANILINA

## BENZOFENONA

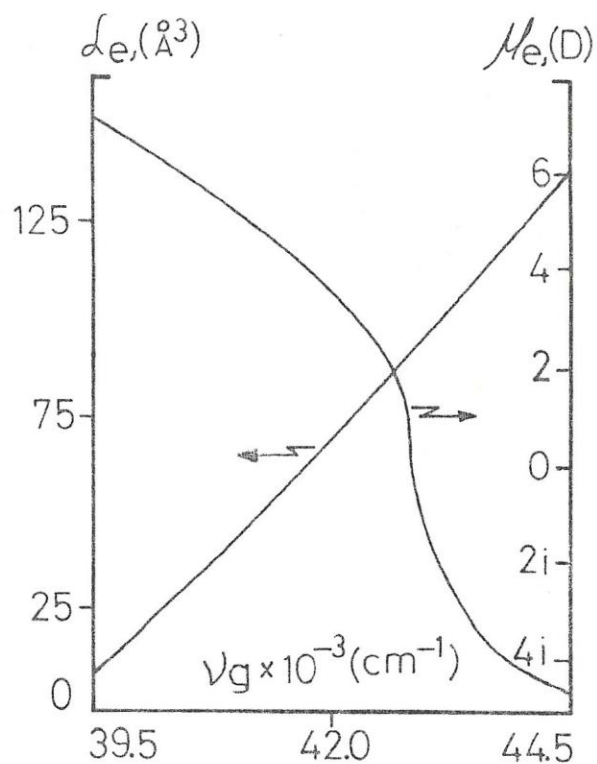
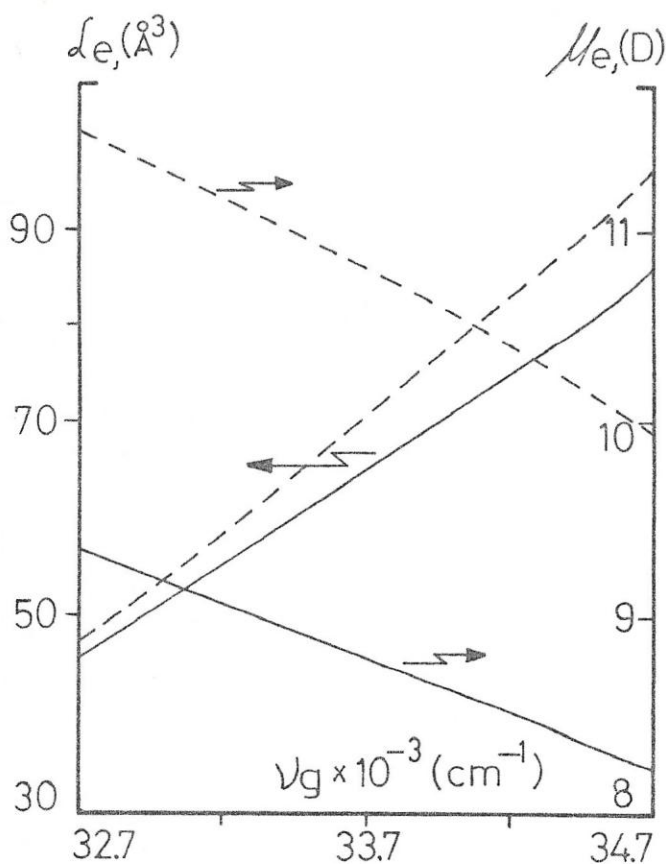
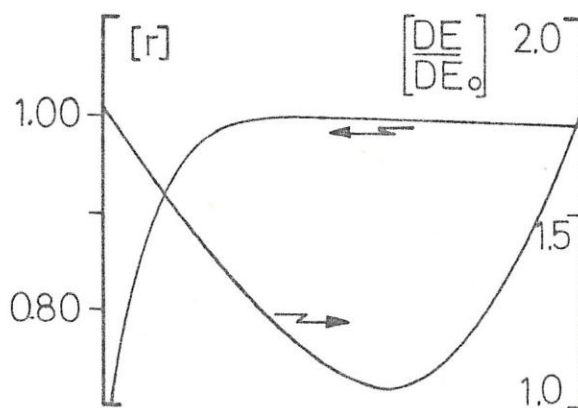
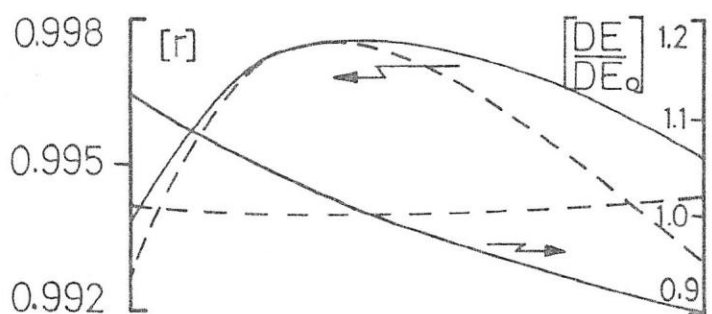
BANDAS  $\pi-\pi^*$ 

FIGURA 24.

Nota: En este gráfico se introduce un estudio que se deriva de los datos informados por Abe ( segmento ).

FIGURA 25.

Gráficos del cambio de polarizabilidad y momento dipolar en el estado  $\pi-\pi^*$  de benzofenona en función de la frecuencia en fase vapor.

BENZOFENONA

p-NITROANILINA

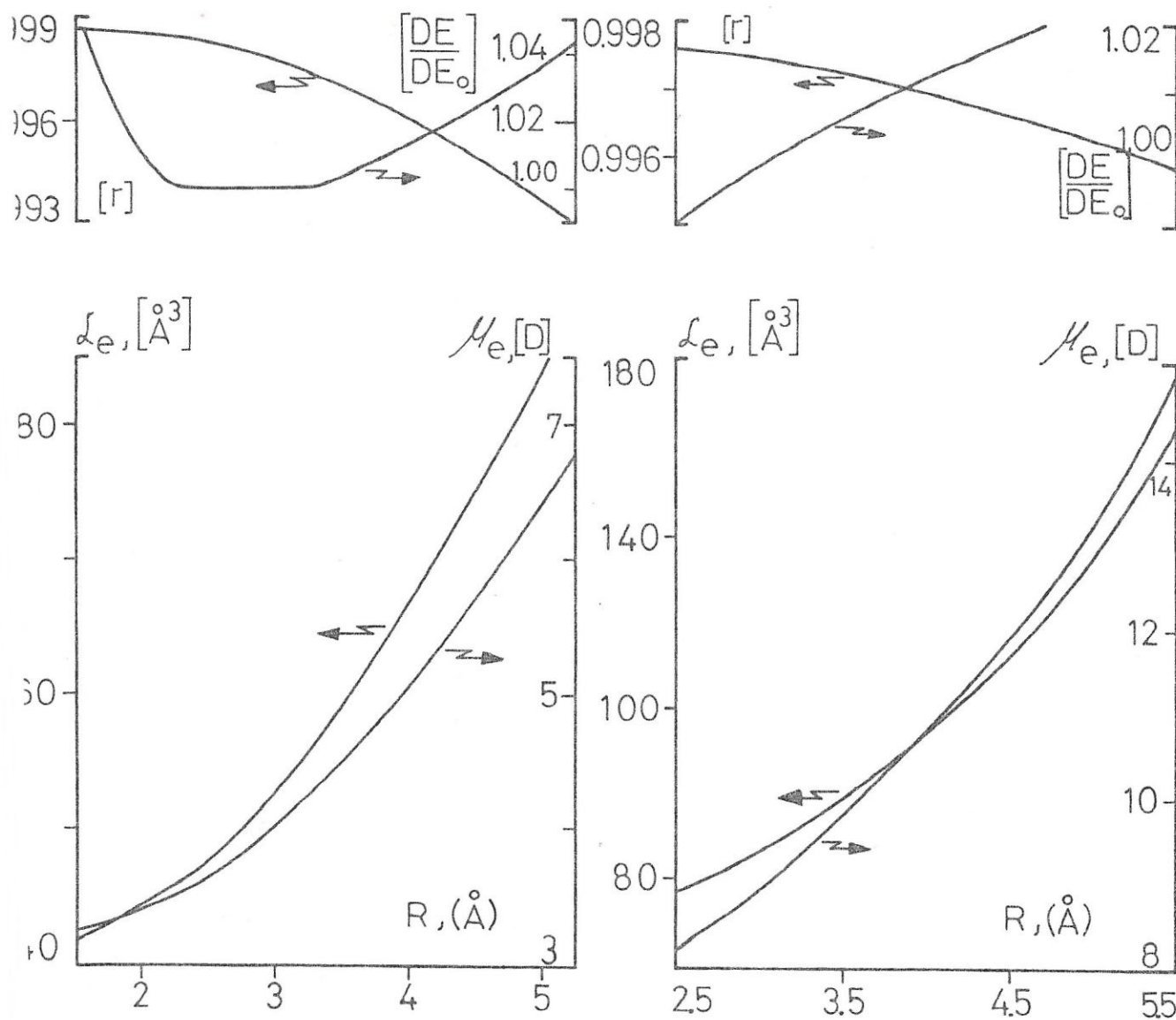
BANDAS  $\pi\pi^*$ 

FIGURA 26 .

Gráficos del cambio de polarizabilidad y momento dipolar en el estado  $\pi^*-\pi^*$  de benzofenona y p-nitroanilina en función del radio de cavidad.

de correlación lineal ( $r$ ) y el cuociente entre las desviaciones estándar, al considerarse uno de éstos como valor de referencia.

De estas figuras se puede observar que la frecuencia en fase vapor, corresponde a un parámetro significativo del modelo, tanto como lo puede ser el radio de cavidad del soluto. Pero no es dable a generalizar estos comportamientos, debido a que la naturaleza propia de cada sistema molecular se hace presente en las variaciones del sistema, observándose sin embargo, tendencias bien definidas. La polarizabilidad tiende a aumentar a medida que la frecuencia en fase vapor sobrepasa su valor experimental, contrariamente al efecto en el momento dipolar. Por otra parte, el aumento del radio de cavidad, produce un aumento tanto en la polarizabilidad como en el momento dipolar para estados electrónicos  $\pi - \pi^*$ , en cambio en los estados  $n - \pi^*$  se observa el efecto contrario.

La información que se desprende de la variación de  $r$  ó de  $DE/DE_0$  en estas mismas figuras, deja de manifiesto que en general no hay una convergencia que permita establecer un valor apropiado de frecuencia en fase vapor o de radio de cavidad del soluto. Es por ésto que, generalizar esta metódica como una forma de predecir estos parámetros, es un abuso del método (87), puesto que este está limitado por la dispersión experimental que le es propia, llegándose en algunos casos a obtener valores de frecuencia o de radio de cavidad mediante convergencia (Figura 18), que no son concordante con datos experimentales.



### 3.7. Entalpías de solvatación en estados electrónicos excitados de Franck-Condon

Una correlación directa entre valores experimentales y teóricos de energías de interacción que podrían ser observados a partir de los modelos anteriormente estudiados, queda fuera del alcance de este estudio dado el desconocimiento que se tiene de los valores experimentales que corresponden a las energías provenientes del reordenamiento estructural del solvente y de las energías de cavidad que están asociadas al proceso de solvatación del soluto.

Es por este motivo, que en este campo sólo se han intentado correlaciones más bien cualitativas, como los estudios de Haberfield (30, 31, 32, 33), en donde éstos se han limitado a ordenaciones relativas de energías de estados electrónicos de una especie molecular en diferentes solventes, en base a sus energías de solvatación. Sin embargo, como se demostró en la sección 2.2, estas ordenaciones están sujetas al cambio de la entalpía de cavidad en los solventes bajo estudio (ecuaciones 26 y 27), cuando se desea un orden en términos de energías de interacción.

No obstante, al analizar diferentes estados electrónicos de una misma especie molecular en un mismo solvente, la diferencia de entalpías de solvatación entre los estados en cuestión (ecuación 21), pasa a ser equivalente a la diferencia entre energías de interacción soluto-solvente (ecuación 29) de acuerdo al principio de Franck-Condon. De esta manera, en una forma cualitativa, los efectos que generan los valores de momento dipolar y polarizabilidad, pueden ser correlacionados con el rol que desempeñan los diferentes términos de interac

ción molecular en el estado electrónico excitado de interés, respecto del estado electrónico fundamental en diferentes clases de solventes.

La Tabla XXXI muestra las entalpías de transferencia desde la fase vapor a la solución para un conjunto de compuestos carbonílicos alifáticos en cuatro solventes de distinta polaridad. Los valores en estado excitado han sido estimados a partir de la ecuación 21. Estos solutos, se caracterizan por presentar un momento dipolar mayor en el estado fundamental que en el estado excitado  $n-\bar{\pi}^*$ , y una polarizabilidad mayor en el estado excitado que en el fundamental, ver sección 3.5, Tablas XXVI y XXVII. En esta Tabla XXXI, se pueden apreciar diferentes efectos, por ejemplo: en ciclohexano (sistema en el que predominan las fuerzas de dispersión) se produce una mayor estabilización en el estado excitado que en el fundamental, lo cual está de acuerdo con el incremento de polarizabilidad observado para dicho estado. En cambio, no ocurre lo mismo en metanol, dado que el aporte principal de interacción se da a través de los dipolos permanentes y éstos son menores en el estado excitado. Sin duda, este efecto se ve incrementado al disminuir los enlaces hidrógeno debido a la deslocalización de los electrones de tipo  $n$  hacia orbitales de tipo  $\bar{\pi}^*$ . El mismo efecto dipolar se aprecia en menor grado en NNDMFA, el cual se va compensando con el aumento de polarizabilidad que experimentan en estado excitado las especies de soluto en la medida que incrementan su tamaño en las inmediaciones del carbono carbonílico. Finalmente en benceno, se evidencia la presencia de dos efectos de estabilización; fuerzas dipolares de inducción, que provocan una desestabilización del estado excitado de acetaldehído al disminuir éste su momento dipolar, y fuerzas

TABLA XXXI

Entalpías de transferencia vapor-solución de compuestos carbonílicos alifáticos en estado excitado  $n-\pi^*$  de Franck-Condon ( $\Delta H^*$ ) y en estado fundamental ( $\Delta H$ )<sup>a</sup> en Kcal/mol.

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

a. P.P. Saluja et al., J.Am.Chem.Soc., 101, 1958 (1979).



de dispersión, las cuales se hacen más patentes en acetona y ciclohexanona al compensar estas la disminución de su dipolo permanente con un mayor incremento de su polarizabilidad.

Estas entalpías de transferencia vapor-solución, Tabla XXXI, como se muestra en la Figura 27, permiten establecer comparaciones cuantitativas entre solventes en cuanto al grado de solvatación ya sea en el estado fundamental como excitado. Sin embargo, el grado de interacción soluto-solvente no sigue necesariamente el mismo comportamiento, dado que las contribuciones endotérmicas de energías de cavidad naturalmente son mayores en solventes como NNDMFA y metanol. Por ejemplo, la contribución del grupo  $-CH_2-$  a la energía de cavidad es del orden de 1 Kcal/mol mayor en NNDMFA que en ciclohexano (88).

Un análisis similar podría ser efectuado con las entalpías de transferencia de las especies de la Tabla XXXII, las cuales muestran diferencias bien marcadas para los solventes altamente estructurados como metanol y NNDMFA. A medida que el tamaño molecular de estas anilinas incrementa, y por ende su interacción con el solvente, las entalpías de solvatación llevan asociado incrementos de energía de cavidad del orden de 0.5 Kcal/mol por grupo  $CH_3-$  al pasar desde ciclohexano a cloroformo (88). El cambio más drástico que se observa en la transferencia desde metanol a NNDMFA, obviamente está dado por la pérdida de interacción de enlace de hidrógeno al ir desde anilina a N-metilanilina y a N,N-dimetilanilina.

Finalmente, en la Tabla XXXIII se muestran tres compuestos con entalpías de solvatación de transferencia entre metanol y NNDMFA similares en el estado fundamental, los que en estado excitado son ligera-



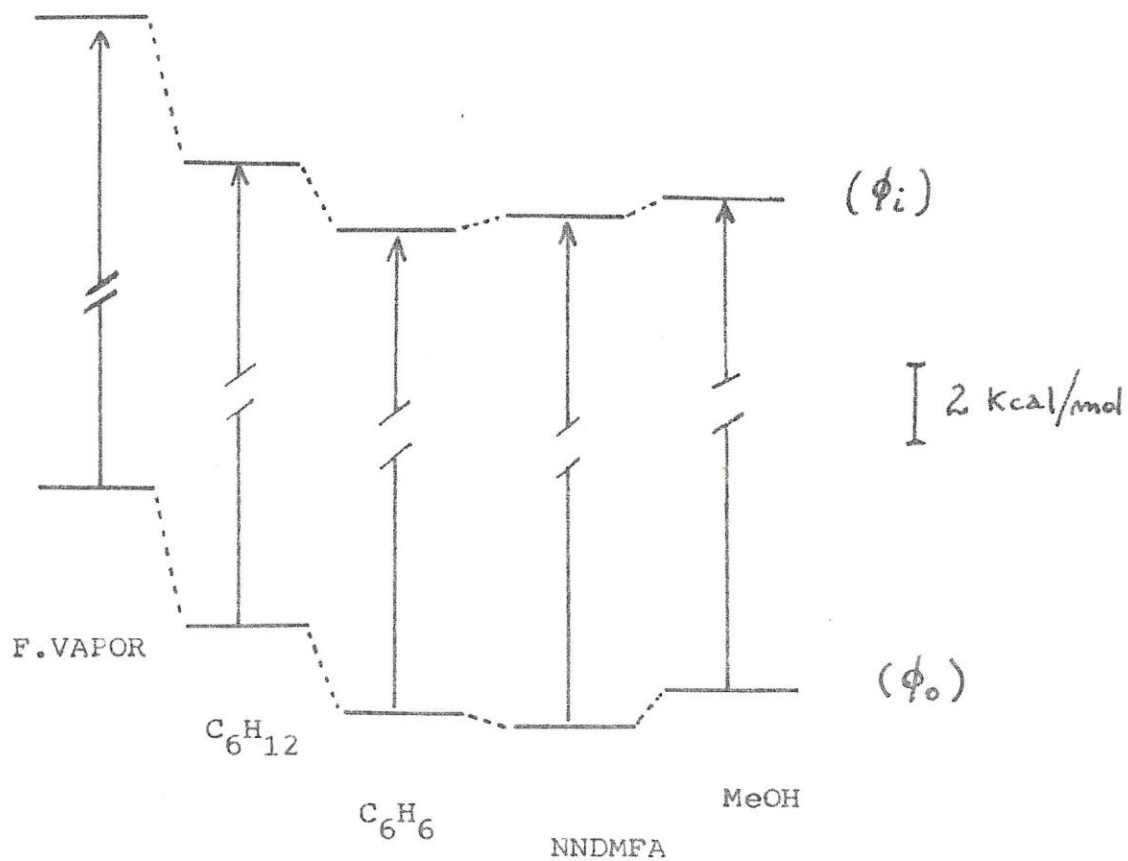


FIGURA 27.

Diagrama de energías de solvatación de Acetaldehído en cuatro solventes de diferente polaridad.

TABLA XXXII

Entalpías de transferencia de un solvente a otro de Anilinas ( $\Delta H$  a  $\rightarrow$  b) en estados excitados ( $\pi, \pi^*$ ) de Franck-Condon y en estado fundamental (en Kcal/mol).

Compuesto	Estado	$\Delta H(C_6H_{12} \rightarrow CHCl_3)$	$\Delta H(CH_3OH \rightarrow NNDMFA)$
Anilina	$^1A$	$-3.56 \pm 0.13^\dagger$	$-2.06 \pm 0.05^\Omega$
	$^1L_b$	$-3.34 \pm 0.18$	$-5.18 \pm 0.11$
N-metilanilina	$^1A$	$-3.14 \pm 0.13^\dagger$	$-1.35 \pm 0.10^\alpha$
	$^1L_b$	$-4.18 \pm 0.18$	$-3.61 \pm 0.16$
	$^1L_a$	$-4.19 \pm 0.18$	
N,N-dimetilanilina	$^1A$	$-2.84 \pm 0.13^\dagger$	$-0.81 \pm 0.05^\Omega$
	$^1L_b$	$-3.97 \pm 0.18$	$-1.65 \pm 0.11$
	$^1L_a$	$-4.31 \pm 0.18$	

$\dagger$  Calculadas de datos de Spencer et al., J.Phys.Chem., 83, 1249 (1979)

$\Omega$  Fucks y Rodewald, J.Am.Chem.Soc., 95, 5897 (1973).

$\alpha$  Calculada de datos de referencia anterior.

TABLA XXXIII I

Entalpías de transferencia desde Metanol a NNDMFA de compuestos aromáticos polares en estados excitados de Franck-Condon ( $\Delta H^*$ ) y en estado fundamental ( $\Delta H$ ) (en Kcal/mol).

Compuesto	$\Delta H$ ( $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{NNDMFA}$ ) <sup>†</sup>	$\Delta H^*$ ( $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{NNDMFA}$ )(Estado)
Acetofenona	$-1.34 \pm 0.05$	$-1.44 \pm 0.11$ ( $\pi, \pi^*(^1L_b)$ )
Anisol	$-0.88 \pm 0.05$	$-1.13 \pm 0.11$ ( $\pi, \pi^*(^1L_b)$ )
Nitrobenceno	$-1.19 \pm 0.05$	$-4.91 \pm 0.62$ ( $\pi, \pi_1^*$ )

† R. Fucks y R.F. Rodewald, J.Am.Chem.Soc., 95, 5897 (1973).

mente más estables para acetofenona y anisol (leves cambios en su distribución de carga respecto al estado fundamental), observándose una alta estabilización para nitrobenzeno, la cual es compatible con el incremento de polaridad en dicho estado (Tabla XXVIII).

### 3.8 Solvatación preferencial. Un enfoque espectroscópico

Como se ha visto a lo largo de este trabajo, diversos modelos teóricos han abordado el estudio del corrimiento espectral de bandas electrónicas por efecto del solvente. Sin embargo, todos ellos se han orientado exclusivamente a sistemas con un solo solvente, sin considerar mezclas binarias de éstos como caso de mayor simplicidad. De esta forma, aspectos importantes en este campo de la solvatación de especies cromóforas, quedan fuera del intento experimental al no contar con un modelo que dé origen a los primeros estudios. Aún cuando la espectroscopía electrónica (técnica experimental que entrega información molecular en función de la distribución estadística de configuraciones moleculares en solución) como herramienta, puede dar luz en el estudio de situaciones que presenten solvatación preferencial en soluciones mezclas de solventes.

Al supeditar la energía de solvatación que experimenta la molécula de soluto en la cavidad de una mezcla de solventes a un proceso de aditividad de las partículas que componen la caja de solvatación -concepto por lo demás ya arraigado en todos los modelos teóricos de interacciones moleculares-, se ha procedido a establecer la base fundamental de un modelo de solvatación preferencial espectroscópico. Esto se ha dado en llamarse así, debido a que las características del mo



delo se centran en gran parte en observables que genera la técnica en cuestión.

### 3.8.1. Modelo de solvatación preferencial en mezclas binarias de solventes

Los siguientes puntos describen las características fundamentales del modelo propuesto.

- i) Las especies moleculares A y B que solvatan a cada molécula cromóforo, estabilizan tanto el estado electrónico fundamental como excitado en forma aditiva e independiente del tipo de configuración existente. De esta forma, la energía de estabilización en una configuración dada, es dependiente de la fracción molar de las moléculas de solvente que constituyen la caja de solvatación del soluto.
- ii) Bajo el supuesto de que el número de moléculas en la esfera de solvatación del soluto se mantiene constante, vale decir, volúmenes moleculares similares para componentes de la mezcla binaria (A,B) del solvente, las fracciones molares de A y B en el seno de la solución deberían seguir una distribución estadística en las N cajas de solvatación existentes.
- iii) Dado que el Principio de Franck-Condon establece que la distribución espacial en la caja de solvatación es la misma durante el curso de la transición electrónica en el soluto cromóforo, tanto la absorción como la emisión serían los métodos que nos conducirían a conocer la composición de A y B en la caja de solvatación en el estado fundamental y excitado, respectivamente.

iv) Puesto que la espectroscopía es una técnica microscópica, vale decir, no sigue el promedio del sistema sino que ve cada configuración existente en el medio, la configuración más probable será determinante en la observación experimental del sistema.

En base a una distribución estadística de configuraciones de A y B en la caja de solvatación para  $n$  posibles moléculas solvatantes, la probabilidad de una configuración ( $P(r)$ ), correspondiente a  $r$  moléculas de A y  $(n-r)$  moléculas de B, queda dada por la expresión:

$$P(r) = \frac{n!}{r! (n-r)!} Y_A^r \cdot Y_B^{n-r} \quad (48)$$

en donde  $Y_A$  e  $Y_B$  corresponden a las fracciones de A y de B en el seno de la solución. Esta situación, sin duda es propia de un sistema diluído en soluto, tal que la suma de las partículas de A ( $N_A$ ) y de B ( $N_B$ ) son mucho mayores que las correspondientes a las  $N$  de soluto ( $N_A + N_B > N$ ).

v) De acuerdo al punto anterior, la composición de la caja de solvatación ( $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$ ) se verá reflejada a través de la frecuencia de absorción de la mezcla ( $\nu_M$ ), la cual se determina al punto de mayor intensidad de la banda, ya que será representativa de la configuración de mayor población en el sistema.

De esta forma, se cumplirá que:

$$\nu_M = \gamma_A \nu_A + \gamma_B \nu_B \quad (49)$$

o sea,

$$\gamma_A = \frac{\nu_M - \nu_B}{\nu_A - \nu_B}$$

con

$$\gamma_B = 1 - \gamma_A. \quad (50)$$

Por lo tanto, la variación de  $\nu_M$  en función de  $\nu_B$  debería ser lineal.

vi) Debido a la relación directa entre la composición del seno de la solución ( $Y_B$ ) y de la esfera de solvatación ( $\nu_B$ ), la variación de  $\nu_M$  en función de  $Y_B$  debería ser lineal también. Cualquier otra funcionalidad sería indicativo de que las sustancias no se aproximan a las características del modelo o bien, existe solvatación preferencial del soluto por un determinado solvente de la mezcla.

vii) Una última condición del modelo y que queda implícita en el principio de Franck-Condon, corresponde a que la misma información de solvatación preferencial en el estado fundamental debería ser independiente de la transición electrónica de absorción que se considere.

### 3.8.2. Un modelo experimental

La búsqueda de especies moleculares que sigan un comportamiento no preferencial entre soluto y mezclas binarias de solventes, no es fácil. Esto se debe fundamentalmente a dos motivos. Primero, la dependencia del corrimiento espectral del soluto en ambos solventes debe ser lo suficientemente grande para que sea significativo frente al error experimental en la determinación del máximo de absorción entre dos medidas de composición bien definidas de la mezcla. Y segundo, que los solventes con esta primera condición posean volúmenes similares.

Ambas características del sistema han sido reunidas en el soluto trifenilo en las bandas de absorción ( $\pi-\pi^*$ )  ${}^1A-{}^1L_a$  y  ${}^1A-{}^1B_D$ , en los solventes  $CCl_4$  y butanol (BuOH). La Tabla XXXIV contiene las frecuencias de absorción en función de la composición de butanol, y la Figura 28 muestra un comportamiento lineal en ambas bandas electrónicas. Es



Frecuencias de absorción ( $\pi-\pi^*$ ) de Trifenileno en solución de butanol/tetracloruro de carbono.

$Y_{\text{BuOH}}$	$\nu(^1A-^1L_a), \text{cm}^{-1}$	$\nu(^1A-^1B_b), \text{cm}^{-1}$
0	34796 $\pm$ 15	38275 $\pm$ 15
0.096	34812	
0.209	34863	38389
0.346	34917	38448
0.514	34954	38552
0.679	35003	38626
0.808	35052	38701
0.914	35083	38731
1	35126	38784

TABLA XXXV

Frecuencias de emisión fluorescente desde el estado ( $\pi, \pi^*(^1L_b)$ ) de Trifenileno en solución de n-butanol/tetracloruro de carbono.

$Y_{\text{BuOH}}$	$\nu, \text{cm}^{-1}$
0	28159 $\pm$ 10
0.096	28168
0.175	28180
0.209	28176
0.260	28190
0.413	28208
0.514	28215
0.679	28224
0.808	28244
1	28272



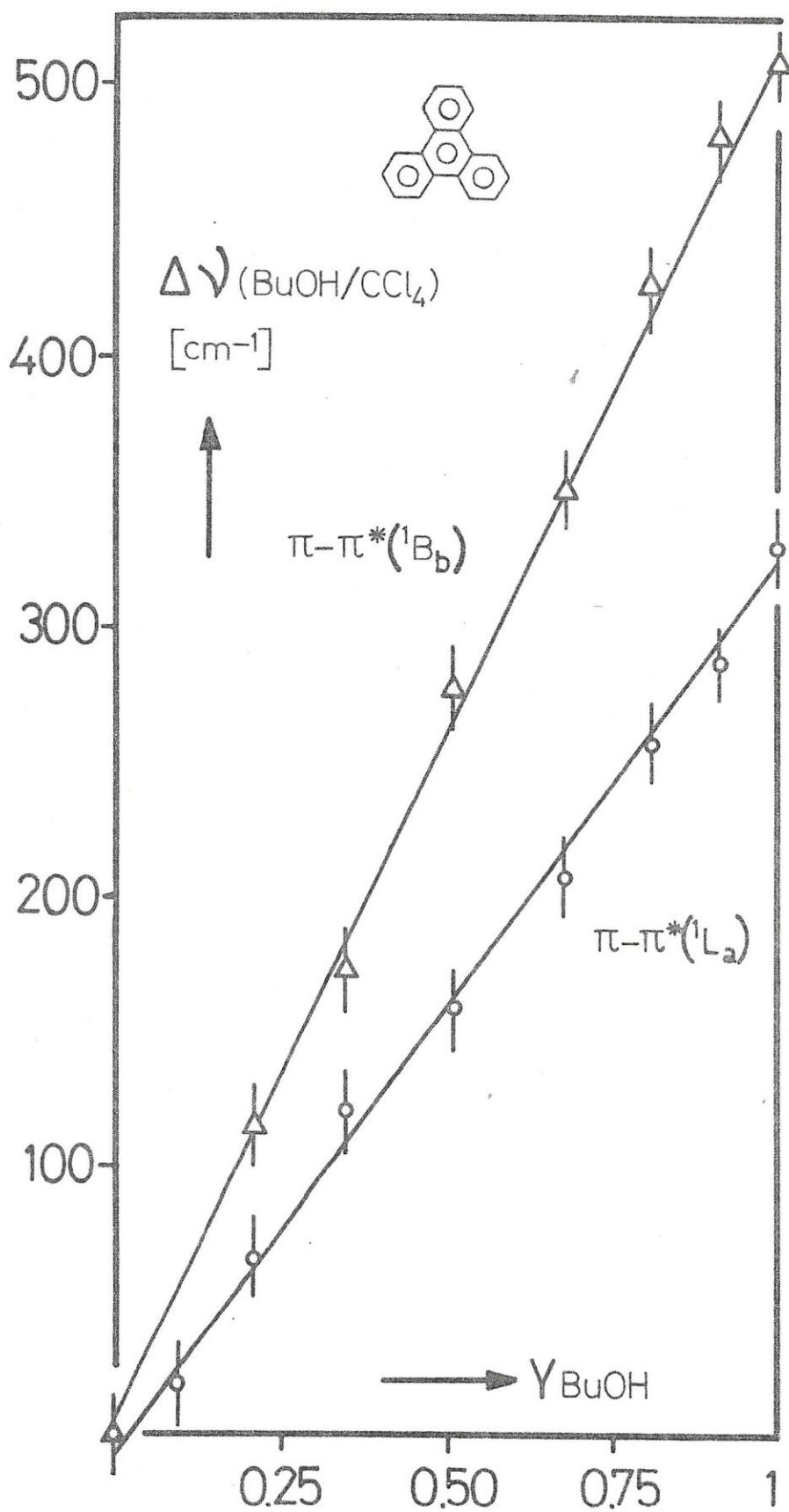


FIGURA 28.

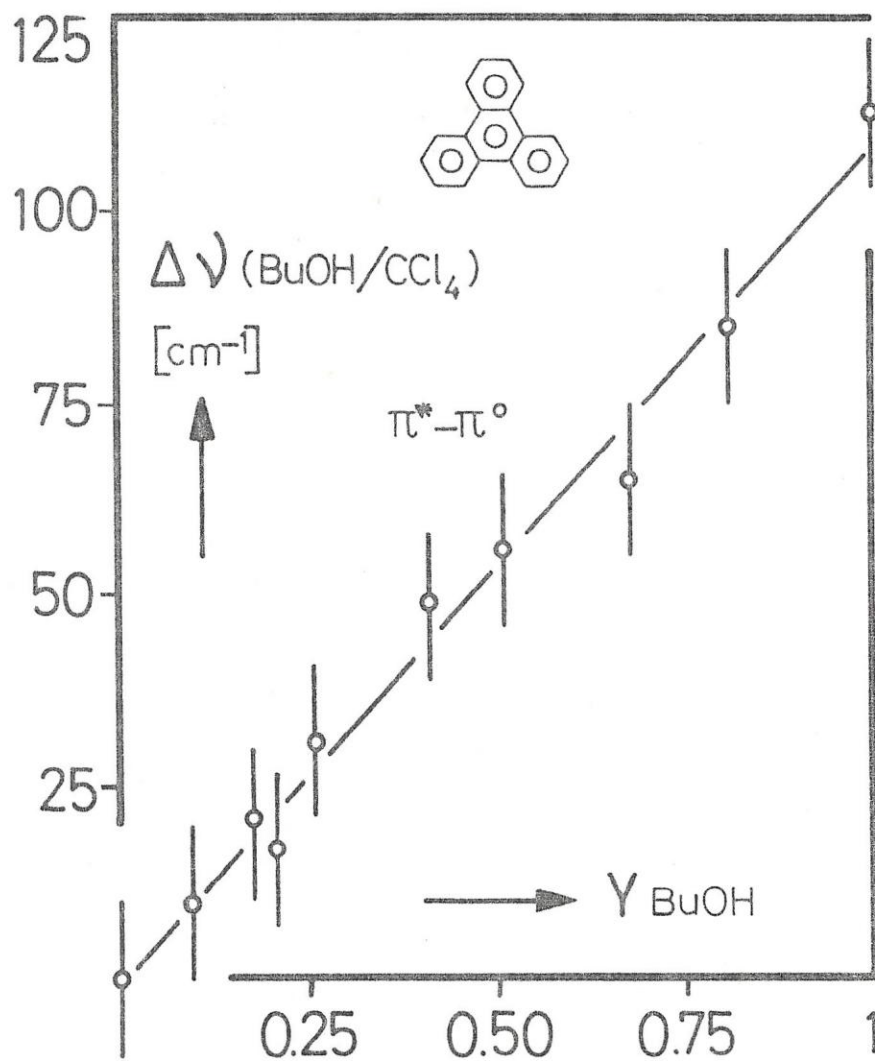
Corrimiento espectral de la banda de absorción de trifenileno en solución de n-butanol-CCl<sub>4</sub>.

te mismo sistema, muestra un comportamiento similar en el estado excitado  $\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_L^*(1L_D)$  al medirse las frecuencias de emisión fluorescente en función de la composición de butanol, Tabla XXXV y Figura 29.

Trifenilo se estudió también en soluciones de metanol/cloroformo (MeOH/CHCl<sub>3</sub>) y de isooctano/Cloroformo, de acuerdo a las Figuras 30 y 31. En ambos sistemas se grafica además  $\nu_M$  en términos de la fracción de volúmenes parciales, bajo el supuesto de aditividad de volúmenes.

En la Figura 30, se observa que trifenilo presenta el mismo efecto tanto en función de la fracción molar, como en función de la fracción de volúmenes parciales de metanol y cloroformo. El mérito de plantear una funcionalidad de  $\nu_M$  en términos del volumen parcial, radica en obviar la diferencia de los volúmenes moleculares de las moléculas que componen el solvente. Esta consideración, sin embargo, mantiene la vigencia del modelo en cuanto a que el soluto se supone envuelto por una caja de solvente que tiene propiedades continuas, y por tanto, la propiedad del desplazamiento espectral queda sujeta estrictamente a la fracción de volumen que ocupan las moléculas de solvente en la caja de solvatación.

De esta forma, en términos del volumen parcial, se procede a determinar la composición en la caja de solvatación de acuerdo a la ecuación 50, la que posteriormente se transforma en fracciones molares, determinándose la constante de equilibrio del proceso de transferencia de acuerdo a la ecuación 36.



**FIGURA 29.** Corrimiento espectral de la fluorescencia en función de la composición del solvente.

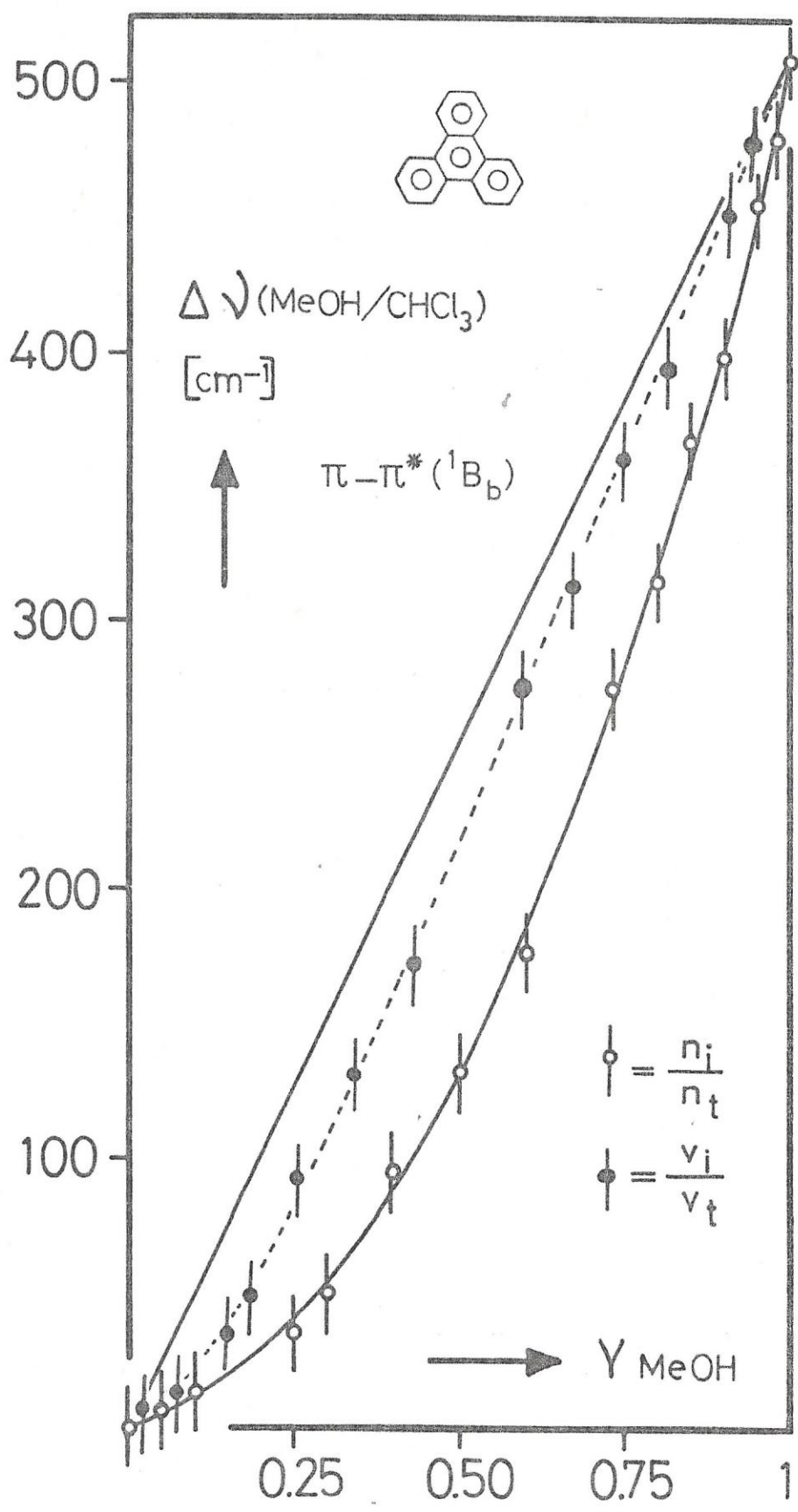


FIGURA 30.

Corrimiento espectral de la banda de absorción de trifenileno en solución de cloroformo/metanol.



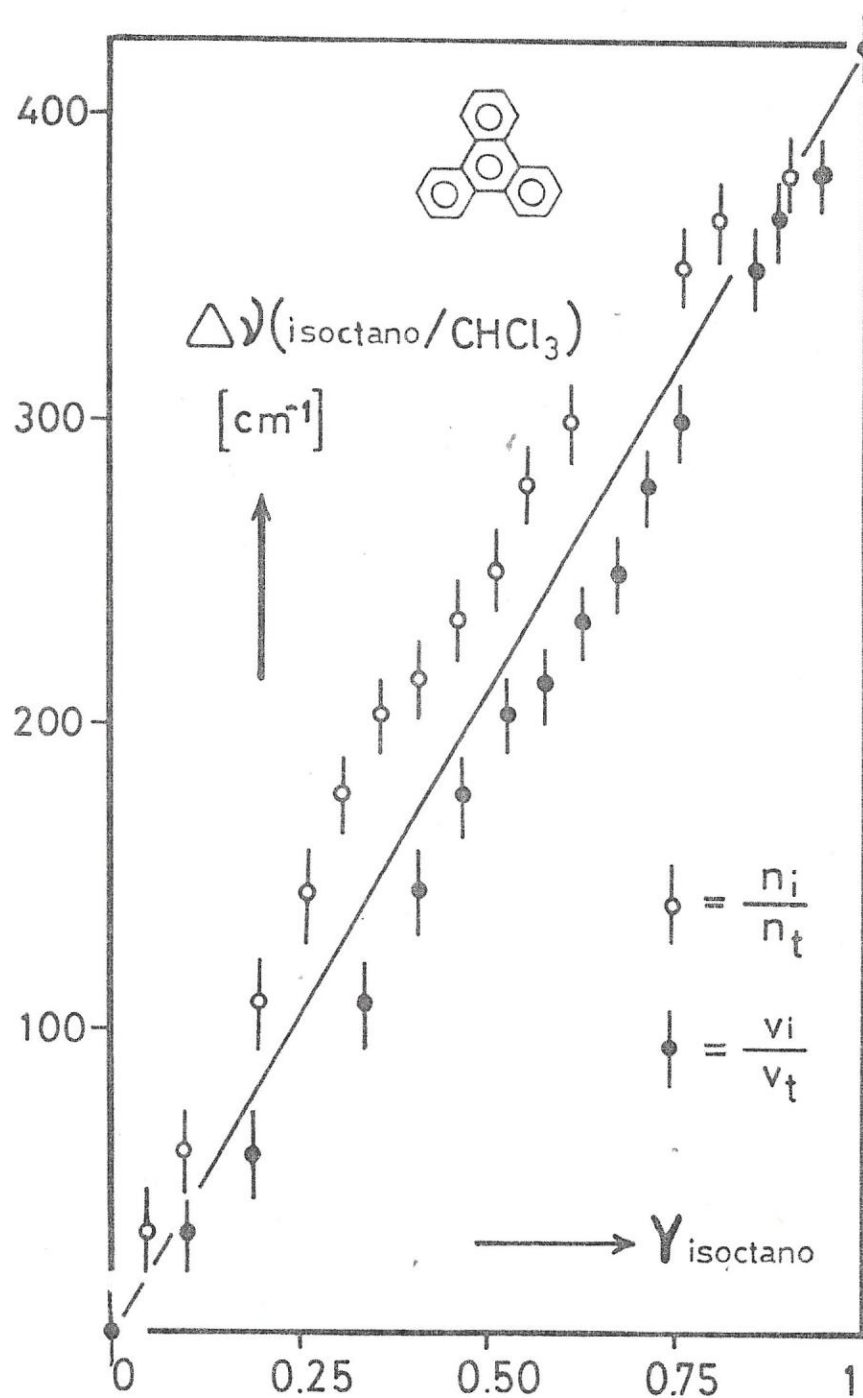
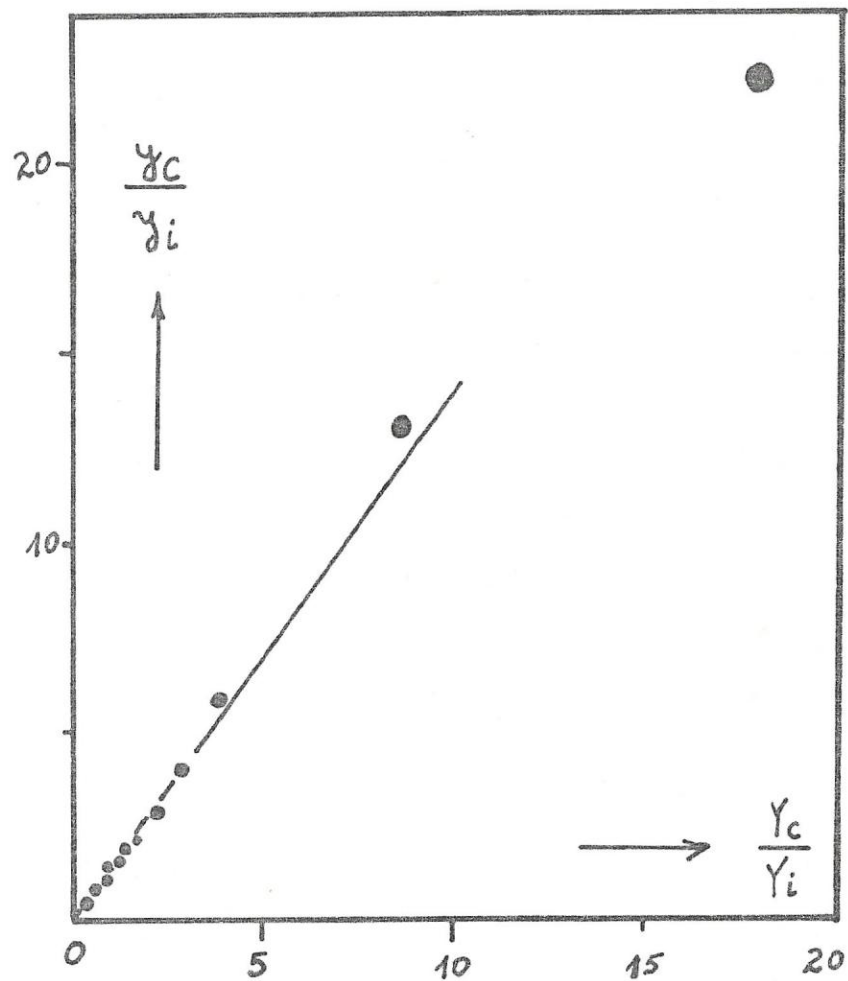
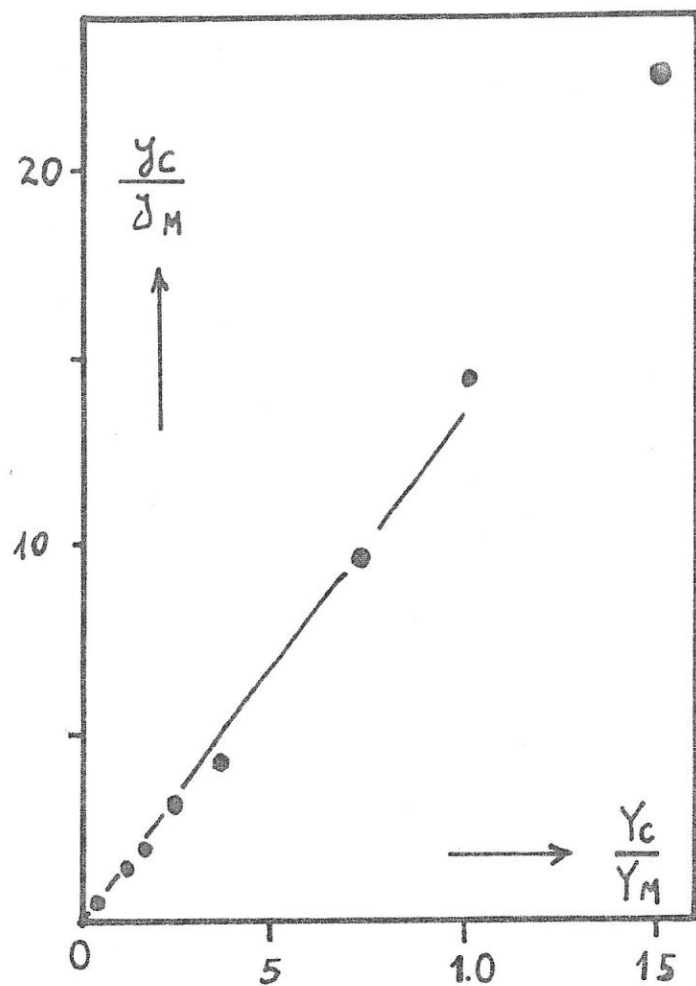


FIGURA 31.

Corrimiento espectral de la banda de absorción de trifenileno en solución de cloroformo/isooctano.

La Figura 32 muestra una relación lineal para concentraciones de metanol superiores a cloroformo ( $Y_{\text{MeOH}} \geq Y_{\text{CHCl}_3}$ ). La pendiente determina un valor de  $K = 1.46$ , con un coeficiente de correlación lineal de 0.997. El valor del cambio de energía libre asociado al proceso de solvatación preferencial es de  $-0.22$  Kcal/mol a  $20^\circ\text{C}$ . Este fenómeno espontáneo que se genera a fracciones de metanol mayores que de cloroformo, deja entrever un proceso físico natural propio de solventes asociados como metanol, el cual se ve impedido de ingresar a la esfera de solvatación debido a su tendencia más estabilizante de formar cadenas por puentes de hidrógeno.

En la Figura 31, en forma similar al caso anterior, se observa también solvatación preferencial por parte de cloroformo aún cuando la situación es diferente. Isoctano, un solvente inerte, compite con cloroformo sólo a través de fuerzas de dispersión en la esfera de solvatación con trifenilo. Probablemente la estabilización superior que proporciona cloroformo como especie solvatante de trifenilo -especie altamente simétrica-, está basada tanto en su fuerza de inducción como en la posible interacción por enlace de hidrógeno con la nube del trifenilo en su estado fundamental. De ahí, que la pendiente del gráfico en la Figura 33, determine un valor de  $K = 1.53$  con un valor de energía libre asociado a la solvatación preferencial de cloroformo de  $-0.25$  Kcal/mol.



FIGURAS 32 y 33.

Gráficos del cociente de fracciones molares en la esfera de solvatación versus el cociente de las fracciones molares en el seno de la solución de Trifenileno. Soluciones de cloroformo(c)-metanol(M), y cloroformo(c)-isooctano(i).

### 3.8.3. Solvatación preferencial en estado excitado.

Dederen et al. (89), en un análisis de los espectros de fluorescencia de 3-pirenaldehído, han reportado la frecuencia del máximo de emisión en función de la fracción molar de  $H_2O$  para mezclas binarias de este solvente con metanol (MeOH), etanol (EtOH) y t-butanol (BuOH). Estos valores han sido incorporados en el presente estudio de fenómenos de solvatación preferencial en estado excitado.

Las Figuras 34 y 35 muestran la variación de la frecuencia de emisión en función de la fracción molar ( $n_i/n_t$ ) y de la fracción de volumen parcial ( $v_i/v_t$ ). Al representar gráficamente la ecuación 36, en donde las fracciones molares del seno de la solución son correspondientes con las fracciones que conformaron la mezcla inicial ( $Y_x/Y_{H_2O}$ ) y las fracciones molares en la esfera de solvatación han sido obtenidas desde los volúmenes parciales que entrega la ecuación 50 ( $y_x/y_{H_2O}$ ), se obtienen gráficos con doble pendiente exceptuándose a la mezcla con metanol (Figuras 36 y 37).

La mezcla MeOH/ $H_2O$  no muestra un comportamiento de solvatación preferencial, contrariamente a lo que se aprecia con las otras mezclas. Esta similitud de comportamiento entre  $H_2O$  y MeOH ya ha sido observada en otros sistemas en estudio, como anilina (90). La doble pendiente que se observa en la mezcla EtOH/ $H_2O$ , está de acuerdo con el cuadro físico involucrado, vale decir, a mayor fracción de  $H_2O$  en el sistema, entra el alcohol preferentemente a la esfera de solvatación con una  $K$  de 1.29 y 1.74 respectivamente. Esto ocurre a fracciones molares de EtOH y BuOH menores que 0.23 y 0.07 respectivamente, generándose un valor de energía libre de transferencia de -0.15 y -0.32 Kcal/mol para



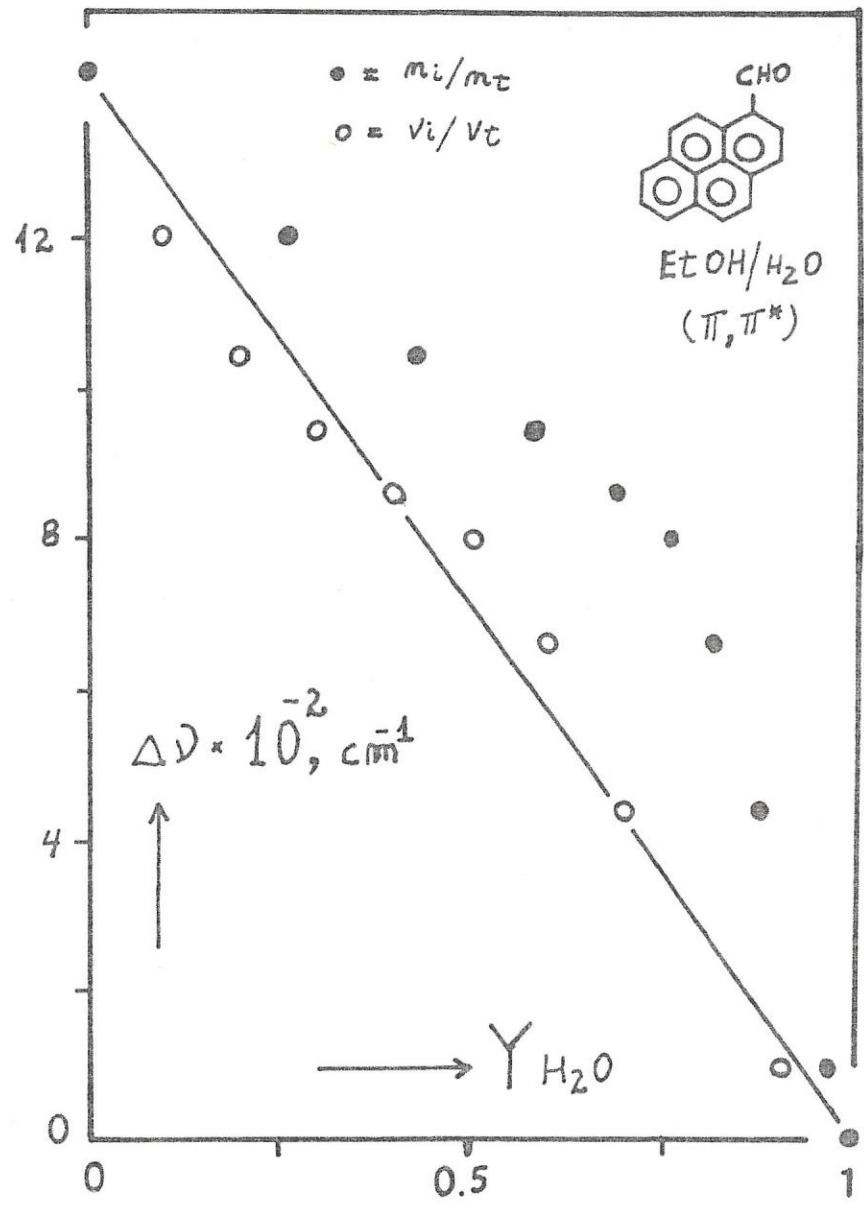
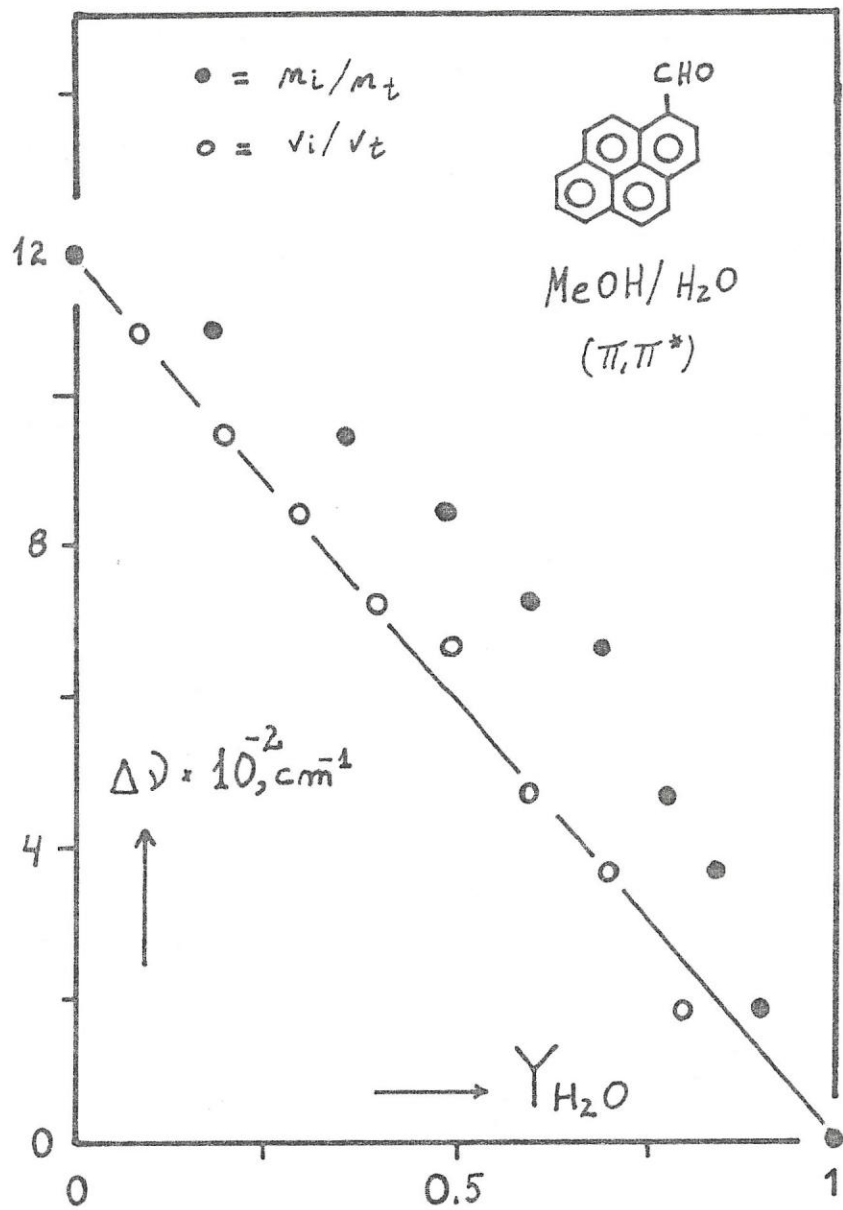


FIGURA 34.

Corrimiento espectral de la fluorescencia en función de la composición del solvente.

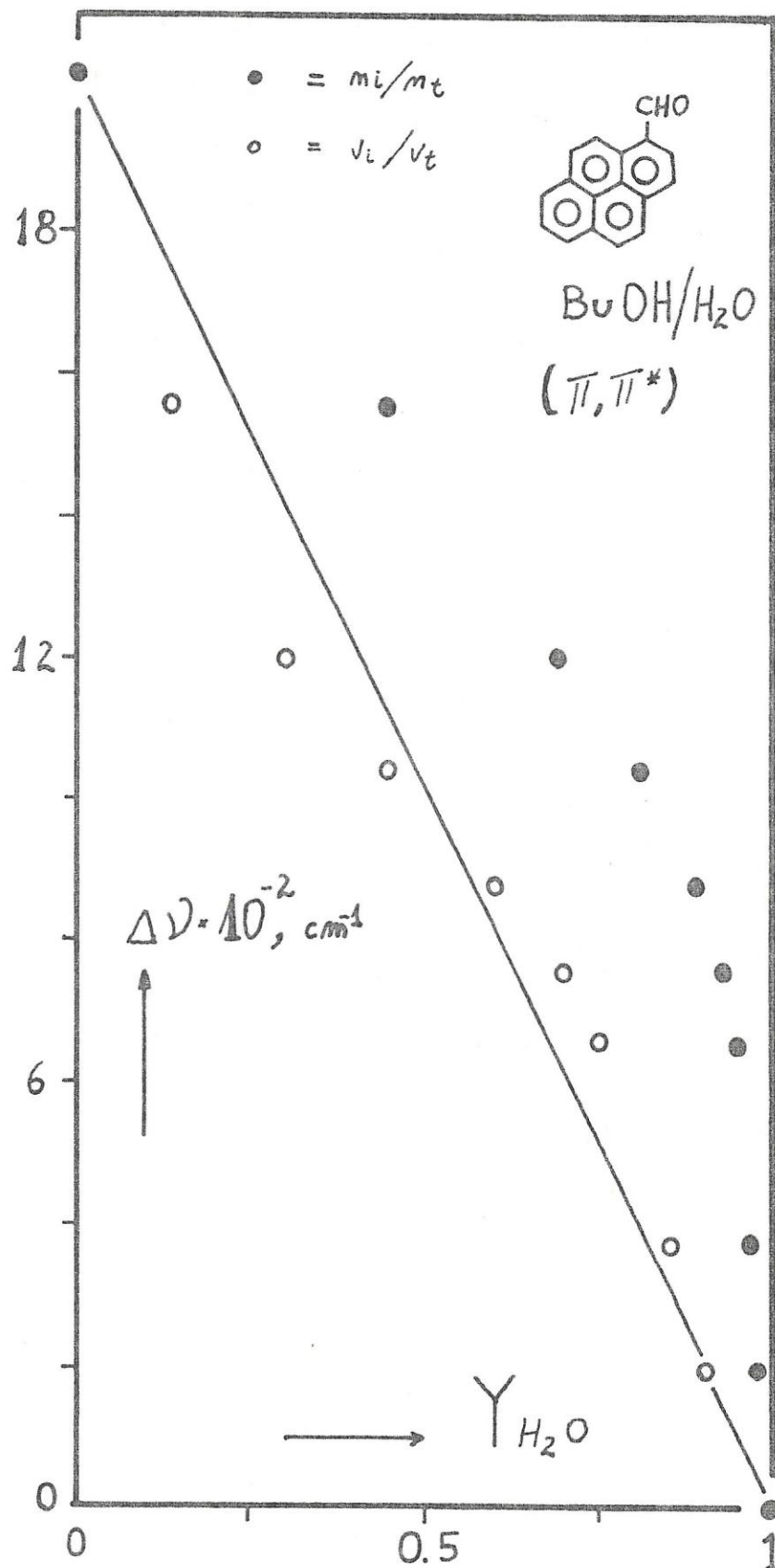


FIGURA 35.

Corrimiento espectral de la fluorescencia en función de la composición del solvente.

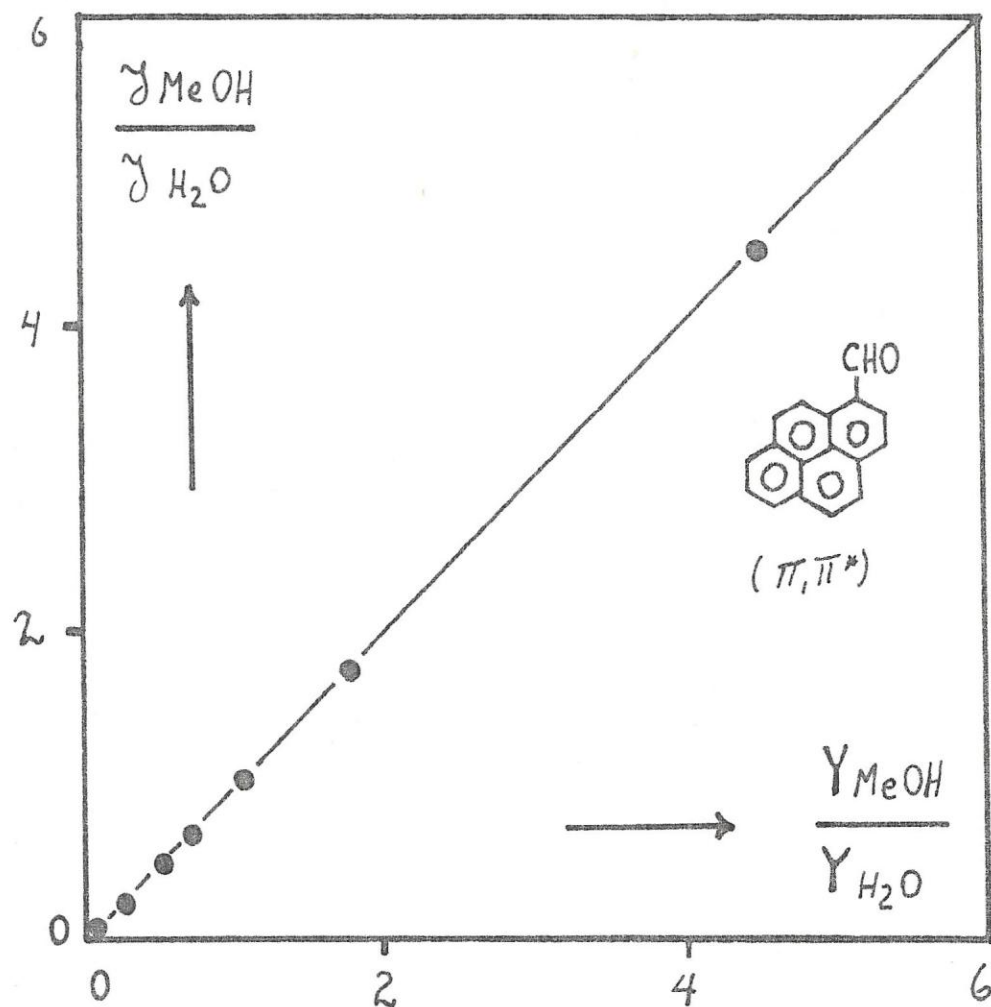


FIGURA 36.

Gráfico del cociente de fracciones molares de solvente en la esfera de solvatación versus el cociente de fracciones molares en el seno de la solución de 3-pirenaldehído.

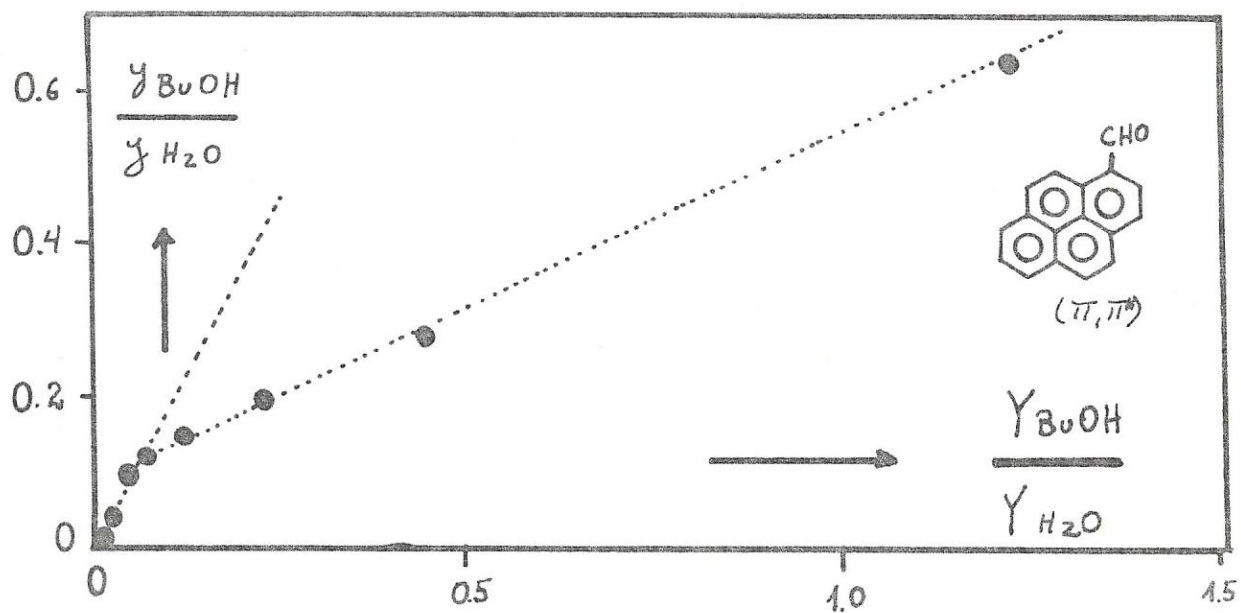
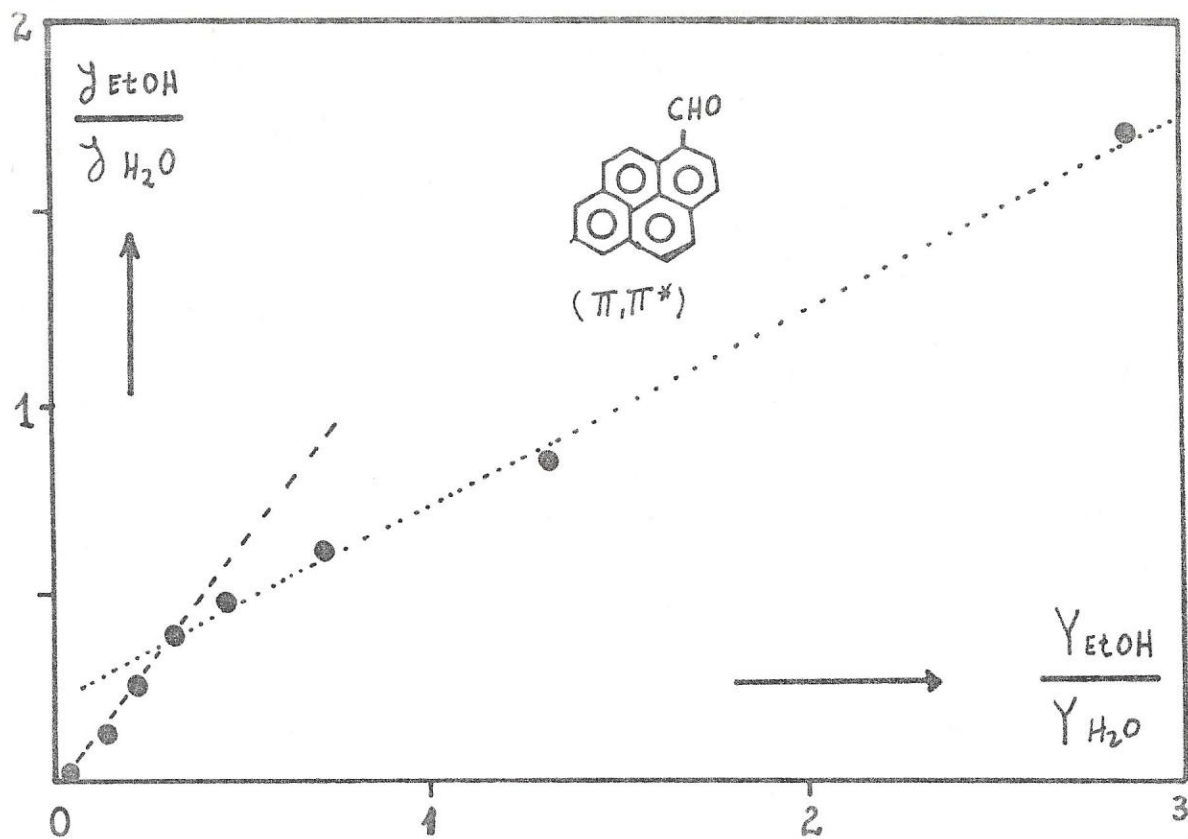


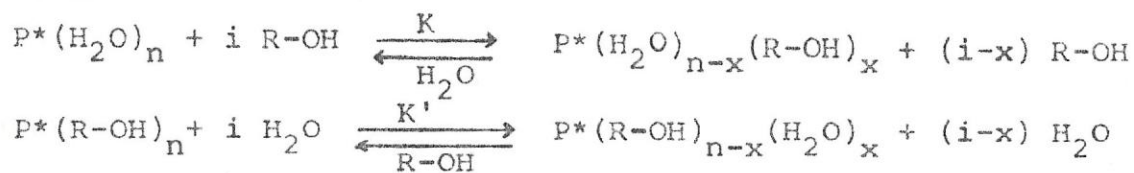
FIGURA 37.

Gráficos de cuocientes de fracciones molares que muestran rangos de solvatación preferencial (ver Fig. 36).



cada caso. Sobre estos valores de fracción molar en el seno de la solución, el H<sub>2</sub>O ingresa preferentemente a la esfera de solvatación de 3-pirenaldehído con un K de 1.96 y 2.13 para etanol y t-butanol, con un valor de energía libre de transferencia asociado a este estado excitado del soluto de -0.39 y -0.44 Kcal/mol a 20°C respectivamente. De estas mismas figuras, puede ser determinado que a las fracciones molares de 0.32 y 0.14 de EtOH y BuOH respectivamente, la composición molar del seno de la solución resulta ser la misma que en la esfera de solvatación.

3-pirenaldehído es un compuesto con un grupo polar altamente localizado, sin embargo el efecto del solvente no está totalmente centrado en torno al grupo carbonilo, dado que el estado excitado corresponde principalmente al aporte de la transición  $\bar{\pi} - \bar{\pi}^*$ . De ahí que interacciones con la nube  $\bar{\pi}$  de este sistema, se traducirán en efectos secundarios importantes a la contribución del desplazamiento espectral. No obstante, el menor volumen del H<sub>2</sub>O y su bajo aporte de interacción de dispersión, hace que los alcoholes compitan favorablemente a través de la interacción con el sistema aromático de 3-pirenaldehído. Este efecto se aprecia en toda su extensión al considerar la variación de la frecuencia de emisión en términos de la fracción de volúmenes parciales (Figuras 34 y 35). Las ecuaciones siguientes simbolizan el intercambio del solvente en la esfera de solvatación del 3-pirenaldehído en su estado excitado (P\*):



## CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis, tres aspectos se han conjugado como motivos de estudio. El primero tiene relación con la información espectroscópica que se ha obtenido del conjunto de especies moleculares clasificadas en los grupos I y II de la sección 1.2. Esta información experimental se ha elaborado para algunos sistemas no reportados en la literatura, en términos de asignaciones espectrales (rubiceno y metoxibenzaldehidos) y estimaciones de frecuencias de absorción en fase vapor mediante métodos semiempíricos.

A este respecto se puede concluir que:

a) La determinación semiempírica de frecuencias en fase vapor de especies no volátiles, tanto a partir del método de correlación del índice de refracción del solvente con la frecuencia de la transición electrónica en solución, como el método originado por el desarrollo de Baur y Nicol, son buenas cotas (inferior y superior respectivamente) en general del valor verdadero, cuya eficacia va en aumento para distintos estados excitados en el orden  $B_D < L_a < L_D$ .

b) La asignación espectral de compuestos polares derivados de benzaldehido, como los metoxibenzaldehidos, en la medida que el carácter de transferencia de carga entre sus grupos sustituyentes es bajo, el modelo de Platt se presenta como un buen método de asignación semiempírica.

El segundo aspecto desarrollado, el cual conforma el grueso del tema tratado, y que corresponde a la determinación y confrontación de valores de momentos dipolares y polarizabilidades en estados excitados del conjunto de moléculas estudiadas a través de los diferentes métodos

descritos, permite desprender las siguientes conclusiones:

a) Los valores de polarizabilidades obtenidos por el método de Abe son significativamente más grandes al emplear densidades de líquidos como fuente de estimación del radio de interacción de la especie del soluto. Sin embargo, el método conduce a un buen acuerdo con resultados procedentes desde técnicas electrocrómicas al emplear radios de van der Waals obtenidos por técnicas de rayos X desde incrementos atómicos de volumen.

b) Los resultados aquí presentados respecto de los valores de polarizabilidades electrónicas de estados excitados, son concluyentes en mostrar que en la evaluación del término de dispersión, radica la gran diferencia que presentan los modelos de Abe y, de McRae y Suppan. Y es mediante estos valores experimentales, que se puede decidir que el modelo de Abe describe en mejor forma las fuerzas de dispersión, al ser sus valores concordantes con otros procedentes desde técnicas experimentales diferentes (electrocrómicas).

c) En el actual modelo de Baur y Nicol, el término empírico  $R$ , radio de interacción soluto-solvente de la solución, ha sido propuesto en este trabajo, ser evaluado a partir del valor mínimo que genera la función  $F(R)$ . De esta forma, la polarizabilidad excitada se determina en forma sistemática y uniforme con un  $R = 1.984 \cdot a$ , en donde sólo es dependiente del volumen molecular del soluto ( $a^3$ ) y de su valor de coeficiente de Stark ( $D$ ), ecuación 46.

d) En general, los diferentes modelos solvatocrómicos proporcionan valores de momentos dipolares en estados excitados que concuerdan dentro del error del método empleado. No obstante, el modelo de Abe genera errores por dispersión, que lo hacen poco útil en la determinación de este



parámetro para sistemas que presentan ligeros cambios respecto del estado fundamental.

El tercer aspecto ha vinculado los procesos microscópicos a un enfoque termodinámico mediante la estimación de entalpías de transferencia entre soluciones con diferentes solventes, y mediante la estimación de energías libres en sistemas que presentan solvatación preferencial. Las conclusiones alcanzadas en este contexto, llevan a proponer que:

a) Las entalpías de solvatación para diferentes estados excitados en un mismo solvente, son criterios necesarios para complementar el cuadro de interacciones soluto-solvente que se desprende al determinar valores de distribución de cargas.

b) Las entalpías de transferencia entre solventes como criterio de ordenación de estados electrónicos no es compatible con la estabilidad proveniente de las interacciones soluto solvente.

c) El modelo de solvatación preferencial espectroscópico, se plantea como un método de gran interés en el objeto de establecer características propias del soluto en la solvatación tanto del estado electrónico fundamental como excitado.



A P E N D I C E A

## Parámetros moleculares y macroscópicos de solutos y solventes

Tanto las moléculas de soluto como de solvente, han requerido de una exhaustiva recopilación de parámetros moleculares y macroscópicos en el afán de establecer un estudio solvatocrómico con los modelos requeridos.

Estas constantes físicas se presentan en las Tablas I.A y II. A. En estas Tablas  $R_L$  representa al valor del radio molecular obtenido a partir de densidades de líquido, bajo el supuesto de esfericidad molecular, y  $R_w$  representa al valor que se encuentra a partir de incrementos de volúmenes atómicos obtenidos desde técnicas de rayos X. Para cada valor se indica la referencia de donde se origina.

TABLA 1-A

Parámetros moleculares de las moléculas de solutos en estudio

Nº	Compuesto	$r_L(\text{Å})^a$	$r_W(\text{Å})^b$	$\mu(\text{D})^c$	$\alpha(\text{Å}^3)^o$	I(eV)
I	Antraceno	4.00	3.41	0	25.92 <sup>P</sup>	7.55 <sup>t</sup>
II	9,10-dicloro	4.22	3.60	0	29.18	7.54 <sup>u</sup>
III	9,10-dibromo	4.30	3.66	0	31.50	7.42 <sup>v</sup>
IV	9,10-dimetil	4.27	3.64	0	29.84	7.01 <sup>v</sup>
V	9,10-difenil	4.90	4.18	0	47.15	6.68 <sup>v</sup>
VI	1,2,5,6-dibenz	4.60	3.92	0	40.84	7.42 <sup>w</sup>
VII	Coroneno	4.64	3.95	0	42.49 <sup>P</sup>	7.50 <sup>w</sup>
VIII	Rubiceno	4.79	4.08	0	54.13	6.11 <sup>x</sup>
IX	Trifenileno	4.32	3.68	0	30.65	8.13 <sup>w</sup>
X	Acetaldehido	2.82	2.25	2.69 <sup>d</sup>	4.59 <sup>q</sup>	10.21 <sup>z</sup>
XI	Acetona	3.08	2.49	2.88 <sup>d</sup>	6.39 <sup>q</sup>	9.72 <sup>aa</sup>
XII	Ciclohexanona	3.45	2.92	2.88 <sup>i</sup>	11.45	9.16 <sup>gg</sup>
XIII	Acetofenona	3.59	3.04	3.00 <sup>e</sup>	14.13	9.37 <sup>bb</sup>
XIV	Benzofenona	4.04	3.43	2.98 <sup>g</sup>	21.3 <sup>r</sup>	9.75 <sup>cc</sup>
XV	Benzaldehido	3.43	2.88	2.98 <sup>f</sup>	12.30	9.80 <sup>dd</sup>
XVI	p-metil	3.58	3.04	3.23 <sup>h</sup>	14.32	9.30 <sup>ee</sup>
XVII	p-metoxi	3.64	3.09	3.27 <sup>h</sup>	14.84	8.87 <sup>dd</sup>
XVIII	p-bromo	3.65	3.05	1.87 <sup>h</sup>	15.34	9.46 <sup>ff</sup>
XIX	Nitrobenceno	3.44	2.91	3.99 <sup>j</sup>	12.6 <sup>s</sup>	10.26 <sup>dd</sup>
XX	Anisol	3.45	2.92	1.20 <sup>k</sup>	13.01	8.39 <sup>bb</sup>
XXI	Anilina	3.31	2.81	1.59 <sup>l</sup>	11.53 <sup>hh</sup>	8.04 <sup>dd</sup>
XXII	N-metil	3.51	2.97	1.77 <sup>l</sup>	13.38 <sup>hh</sup>	7.73 <sup>dd</sup>
XXIII	N,N-dimetil	3.69	3.12	1.55 <sup>l</sup>	15.23 <sup>hh</sup>	7.51 <sup>dd</sup>
XXIV	p-nitro	3.38	3.01	6.13 <sup>m</sup>	15.7 <sup>m</sup>	8.85 <sup>m</sup>

## Referencias y Notas

- /a/  $R_L = (3M/4\pi dAo)^{1/3}$ , M y d ver ref. ii, n/b/ A. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 441 (1964) y J. Edward, J. Chem. Educ., 47, 261 (1970), /c/ Datos en fase vapor. /d/ R.R. Yadava y S.S. Yadava, Indian J. Chem., 16A, 826 (1978). /e/ Landolt-Bornstein, "Physikalische-Chemische Tabellen", 6<sup>th</sup> Ed. Springer, Berlin (1951), /f/ C.W.N. Cumper, Tetrahedron, 25, 3131 (1969), /g/ Dato en solución de ref. f, /h/ Calculados por momentos de enlace de ref. f, /i/ S. Morgan y W.A. Yager, Ind. Eng. Chem., 32, 1519 (1940), /j/ A.L. McClellan, "Tables of Experimental Dipole Moments", W.H. Freeman and Co., S.Fco., Calif. 1963 p251, /k/ N.C.C. Li, J. Chem. Phys., 7, 1068 (1939), /l/ Datos obtenidos en solución de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> por I. Fischer, Acta Chem. Scand. 4, 1197 (1950), /m/ T. Abe, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1260 (1968), /n/ R. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 54<sup>th</sup> Edition (1974), /o/ K.G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 36, 936 (1940), /p/ J. Schuer et al. *ibid*, 49, 1391 (1953), /q/ J. Applequist et al., J. Am. Chem. Soc., 94, 2952 (1972), /r/ J.W. Barker y L.J. Noe, J. Chem. Phys., 58, 5192 (1973), /s/ T. Abe, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1571 (1967), /t/ M. Wacks y V. Diveler, J. Chem. Phys., 31, 1557 (1959), /u/ A. Konovalov y V. Kiselev. Zh. Organ. Khim., 2, 142 (1966), /v/ R.G.E. Morales, Rev. Chil. Educ. Quim., 3, 5 (1978), /w/ R. Hedges y F. Matsen, J. Chem. Phys., 28, 950 (1958), /x/ Estimado desde parámetros de Huckel y correlacionado con ref. y., /y/ M.J. Araney et al., J. Chem. Soc. (B), 507 (1968), (z) K. Watanabe, J. Chem. Phys., 26, 542 (1957).
- /a.a/ C.R. Brendle et al., J. Am. Chem. Soc., 94, 1451 (1971), /b.b/ T. Kobayashi y S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2563 (1974), /c.c/ A. Weissberger, "Technique of Organic Chemistry", Vol. -IX, Wiley-Interscience, N.Y., p 249 (1968), /d.d/ A. Baker et al., J. Chem. Soc. (B), 22 (1968), /e.e/ Valor estimado por aditividad, ref. dd., /f.f/ Valor estimado desde C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl y C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClBr ref. dd., /g.g/ B.J. Cocksey et al., J. Chem. Soc. (B), 790 (1971), /h.h/ N.K. Sanyal et al., J. Phys. Chem., 77, 2552 (1973), /i.i/ R.G.E. Morales, Tesis de Licenciatura, Universidad de Chile (1976).



TABLA II-A.

Constantes físicas de solventes utilizados

Solvente	$R_L (\text{Å})^a$	$\mu (D)^b$	$\alpha (\text{Å}^3)^b$	$I (eV)$	$n^p (25^\circ C)$	$\epsilon^p (25^\circ C)$
1 n-pentano	3.575	0.0	9.95	10.559	1.3579 <sup>q</sup>	1.84
2 n-hexano	3.737	0.0	11.78	10.439	1.3723	1.89
3 n-heptano	3.881	0.0	13.61	10.359	1.3851	1.93
4 Isoctano	3.991	0.0	14.88	10.28 <sup>h</sup>	1.4006	1.96
5 Ciclohexano	3.506	0.0	10.87	9.88 <sup>i</sup>	1.4235	2.02
6 Benceno	3.285	0.0	10.32	9.38 <sup>j</sup>	1.4979	2.28
7 Dioxano	3.239	0.0	9.44	9.52 <sup>k</sup>	1.4203	2.21
8 Cloroformo	3.178	1.05	8.23	11.42 <sup>i</sup>	1.4429	4.81
9 Dietileter	3.463	1.14	5.16	9.53 <sup>i</sup>	1.3495	4.34
10 Diclorometano	2.948	1.57 <sup>c</sup>	6.48	11.35 <sup>i</sup>	1.4211	8.93
11 Etanol	2.855	1.67 <sup>d</sup>	5.13 <sup>f</sup>	10.50 <sup>i</sup>	1.3594	24.55
12 Isopropanol	3.119	1.68 <sup>d</sup>	6.98 <sup>f</sup>	10.15 <sup>i</sup>	1.3772 <sup>q</sup>	19.92 <sup>q</sup>
13 Metanol	2.579	1.69 <sup>d</sup>	3.46 <sup>f</sup>	10.85 <sup>i</sup>	1.3265	32.70
14 Acetona	3.085	2.85	6.33	9.69 <sup>i</sup>	1.3560	20.70
15 N,N-dimetil- formamida	3.131	3.80 <sup>e</sup>	7.88 <sup>f</sup>	9.111	2.4282	36.71
16 Acetonitrilo	2.757	3.94	4.42	12.39 <sup>k</sup>	1.3416	37.50
17 Agua	1.928	1.86	1.43 <sup>f</sup>	12.59 <sup>i</sup>	1.3229	78.54
18 Tetracloruro de carbono	3.376	0.0	10.32	11.47 <sup>i</sup>	1.4574	2.24
19 Butanol	3.316	1.66	8.78 <sup>f</sup>	10.09 <sup>m</sup>	1.3973	17.51
20 Metilciclo- hexano	3.698	0.0	12.88 <sup>f</sup>	10.19 <sup>n</sup>	1.4231	2.00
21 Bromobenceno	3.471	1.70	13.52	9.25 <sup>o</sup>	1.5571	5.40
22 Clorobenceno	3.424	1.69	12.40	9.31 <sup>o</sup>	1.5275 <sup>r</sup>	5.62 <sup>r</sup>
23 Acetato de Metilo	3.164	1.67	7.02 <sup>s</sup>	10.51 <sup>t</sup>	1.3614	6.68

## Referencias y Notas

/a/  $R_L = (3M/4\pi d A_0)^{1/3}$ , M y d ver ref.p., /b/ Landolt-Bornstein, "Physikalische-Chemische Tabellen", 6th Ed. Springer, Berlin (1951), /c/ T.Ree, et al., J.Am. Chem.Soc., 73, 2263 (1951), /d/ S.Soundararajan y S.Krishnamurthy, J.Phys.Chem., 73, 4038 (1969), /e/ R. Meighan y R.H. Cole, J.Phys.Chem., 68, 503(1964), /f/ Calculados de la ecuación de Lorenz-Lorentz; ref.h., /g/ R. Honing, J.Chem.Phys., 16, 105 (1948), /h/ R.G.E. Morales, Tesis de Licenciatura, Universidad de Chile (1976), /i/ K.Watanabe, J.Chem.Phys., 26, 542(1957), (j) M.Wacks y V.Dibeler, *ibid.*, 31, 1557(1959), /k/ J.Morrison y A.Nicholson, *ibid.*, 20, 1021(1952), /l/ D. Turner, Advances in Physical Organic Chemistry, vol.4 (Academic Press.Inc., N.Y.), 1966, pág. 31, /m/ B.J. Cocksey et al., J.Chem.Soc.(B)., 790(1971), /n/ T.Abe, Bull.Chem.Soc. Japan, 41, 1260(1968), /o/ A. Baker et al., J.Chem.Soc. (B), 22 (1968), /p/ R.L. Schneider, Eastman Organic Chemical Bulletin, 47, 1(1975), /q/ a 20°C, /r/ a 15°C., /s/ K.G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 36, 936(1940), /t/ M.Ito et al., J.Am.Chem.Soc., 82, 1317(1960).



A P E N D I C E    B

Programas computacionales diseñados para determinar momentos dipolares y polarizabilidades en estados electrónicos excitados.

B.1. Programa SENDAI

Este programa computacional, escrito en lenguaje FORTRAN IV, está diseñado para determinar momentos dipolares y polarizabilidades en estados electrónicos excitados, a partir del algoritmo que genera la ecuación 4, correspondiente al modelo solvatocrómico de Abe.

En este programa los datos de entrada son:

- a) Nombre de la molécula, frecuencia en fase vapor ( $\text{cm}^{-1}$ ), y número de solventes.
- b) Valor del corrimiento espectral en cada solvente referido a la fase vapor ( $\text{cm}^{-1}$ ).
- c) Para cada solvente: radio ( $\text{Å}$ ), momento dipolar (D), polarizabilidad ( $\text{Å}^3$ ), potencial de ionización (eV) y nombre o sigla que lo identifique.
- d) Para cada soluto: radio ( $\text{Å}$ ), momento dipolar (D), polarizabilidad ( $\text{Å}^3$ ), y potencial de ionización (eV).

Por su parte, el programa entrega la siguiente información:

- a) Datos del soluto.
- b) Parámetro A y B de la ecuación de Abe para cada solvente.
- c) Momento dipolar al cuadrado en estado excitado y su desviación estandar. Polarizabilidad el mismo estado y su desviación estandar. Y el coeficiente de correlación lineal.
- d) Frecuencias de absorción en solución calculadas y teóricas.

Además el programa permite adaptaciones para estudiar propiedades de convergencia, variando tanto la frecuencia de vapor como el radio de cavidad de la especie de soluto en rangos deseados.

Los listados que contienen el detalle de los resultados obtenidos para el conjunto de moléculas estudiadas, forman parte del Compendio de Resultados Computacionales del Laboratorio de Espectroscopía Molecular.

Un listado del Programa SENDAI se entrega a continuación.

#### B.2. Programa GATO'S

Este programa computacional con finalidad similar al anterior, está destinado al desarrollo de la ecuación solvatocrómica de Mc Rae y de su versión modificada. Los datos de entrada son iguales al programa SENDAI, con excepción de la instrucción c), en la cual se introduce el valor del índice de refracción del solvente y su constante dieléctrica.

En la versión modificada del modelo de Mc Rae, este programa considera en su desarrollo un valor de constante dieléctrica efectiva ( $\epsilon'$ ), y considera un radio de interacción soluto-solvente de la solución igual a 1.98 veces el radio de cavidad de Onsager del soluto.

Los datos de salida del programa en cada modelo solvatocrómico son los siguientes:

- a) Datos de la molécula de soluto, función del índice de refracción, función de Stark, y función de la constante dieléctrica e índice de refracción.

b) Momentos dipolares y polarizabilidades en el estado excitado en cuestión, junto a sus desviaciones estandar.

c) Constantes (AL + B), C y D, con sus errores respectivos.

Al igual que en el programa SENDAI, estos programas escritos en lenguaje FORTRAN IV, han sido reunidos en el Compendio de Resultados Computacionales del Laboratorio de Espectroscopía Molecular, para los diferentes sistemas moleculares estudiados.

A continuación, se entrega un listado del Programa GATO'S.

```

C          PROGRAMA SENDAI
C
C          RAUL G. E. MCRALES
C
C          DETERMINACIONES DE MOMENTOS DIPOLARES Y POLARIZABILIDADES
C          EN ESTADOS EXCITADOS DE ACUERDO AL MODELO DE ABE.
C          SE INTRODUCEN LOS PARAMETROS SIGUIENTES:
C          ***SCLUTO***
C          RADIO DE CAVIDAD EN ANGSTROMS**MOMENTO DIPOLAR EN DEBYES**
C          POLARIZABILIDAD EN ANGSTROMS**POTENCIAL DE IONIZACION EN EV**
C          FRECUENCIA EN FASE VAPOR EN CM-1**
C          **SOLVENTES** LOS MISMOS PARAMETROS, MAS EL CORRIMIENTO ESPECTRAL
C
C001      INTEGER SOLVEN,SCLUTO
C002      DIMENSION POLV(20),PIV(20),RV(20),A(20),B(20),SOLUTO(50),SOLVEN
          1(20,25),DIPV2(20),AD(20),AN(20),B2(20),SR6(20),DFTGS(20),DIPV(20),
          2DFGS(1,16),YCM(20),DY2(20)
C          DATOS DEL SCLUTO, N = NUMERO DE SOLVENTES, NF=0 SI ES LA ULTIMA
C003      READ(1,10)N,NF,FGAS,(SOLUTO(I),I=1,50)
C004      FORMAT(12,8X,12,8X,F10.2,50A1)
C005      READ(1,20)IDFGS(1,1),I=1,N)
C006      FORMAT(16F5.0)
C007      DC 22 I=1,N
C008      READ(1,30) RV(I),DIPV(I),POLV(I),PIV(I),(SOLVEN(I,J),J=1,25)
C009      FORMAT(4F10.6,25A1)
C010      RV(I)= RV(I)*1.0E-8
C011      DIPV2(I)= DIPV(I)*DIPV(I)*1.0E-36
C012      PCLV(I)= POLV(I)*1.0E-24
C013      PIV(I)= PIV(I)*1.6021E-12
C014      CONTINUE
C015      READ(1,40) RU,DIPCLU,PCLU,PIU
C016      FORMAT(4F10.6)
C017      RU= RU*1.0E-8
C018      DIPCL2= DIPCLU*DIPCLU*1.0E-36
C019      PCLU= PCLU*1.0E-24
C020      PIU= PIU*1.6021E-12
C021      NAT= 0
C022      CALL ANA (RU,DIPCLU,PCLU,PIU,N,FGAS,SOLUTO,DFGS,SOLVEN,RV,
          1DIPV,PCLV,PIV,NAT)
C023      PIUE=PIU-FGAS*1.9862E-16
          PARAMETROS DE LA EACUACION DE ABE
C          DC 32 I=1,N
C024      AD(I)= PCLV(I)+ DIPV2(I)*1.6206E13
C025      AN(I)= DIPV2(I)+1.5*PCLV(I)*PIV(I)*PIUE/(PIV(I)+PIUE)
C026      B2(I)= DIPV2(I)+ 1.5*PCLV(I)*PIV(I)*PIU/(PIV(I)+PIU)
C027      SR6(I)=3.1416*((1.0/(RU+RV(I))**4.0)+((1.0/(RU+ 3.0*RV(I))**4.0)+

```



```

C029      1 (1.0/(RU+ 5.0*RV(I))**4.0))/(RV(I)**2.0)
C030      B1= DFGS(1,I)*1.9862E-16 / (SR6(I)*AD(I))
C031      A(I)= AN(I)/AD(I)
C032      B(I)= B1+ B2(I)*PCLU/AD(I)
C033      WRITE(3,50) A(I),B(I),(SOLVEN(I,J),J=1,25)
C034      50  FORMAT(1H ,19X,E15.6,20X,E15.6,20X,25A1)
          32  CONTINUE
          C   METODO DE CUADRADOS MINIMOS
C035      AINTER=0.0
C036      PCLUE=0.0
C037      CALL CUADM (B,A,N,DIPU2,POLUE,AINTER,YCM,DY2)
C038      WRITE(3,501)
C039      501  FORMAT(1H ,27X,'FRECUENCIAS TEORICAS (F.T.) Y EXPERIMENTALES (F.
          1  E.) EN SOLUCION',///1H ,10X,'F.T. (CM-1)',10X,'F.E. (CM-1)', 7X,
          2  'DELTA(FT-FE)',6X,'SOLVENTES',13X,'DELTA(GAS-SOLUCION)'//1H , 9X,1
          302(1H*)///)
C040      DELET=0.0
C041      DO 49 I=1,N
C042      DFTGS(I)= (AD(I)*SR6(I)*AINTER+AN(I)*SR6(I)*POLUE*(1.0E-24)-B2(I)
          1  *SR6(I)*POLU)/1.9862E-16
C043      DELET=DELET+(DFGS(1,I)-DFTGS(I))*(DFGS(1,I)-DFTGS(I))
C044      FE= FGAS-DFGS(1,I)
C045      FT= FGAS-DFTGS(I)
C046      DFTE=FT-FE
C047      WRITE(3,81)FT, FE,DFTE,(SOLVEN(I,J),J=1,25) ,DFGS(1,I)
C048      81  FORMAT(1H0,10X,F10.1,10X,F10.1,9X,F7.1,10X,25A1,3X,F7.1)
C049      49  CONTINUE
C050      T= N
C051      DELTA= SQRT(DELET/T)
C052      DELTAM = SQRT(DELET/(T-1.0))
C053      WRITE(3,181) DELTA, DELTAM
C054      181  FORMAT(///1H ,30X,42(1H*)//1H ,30X,'DESVIACION ESTANDAR (N) ',
          1  2X,F10.1,2X,'CM-1',//1H ,30X,'DESVIACION ESTANDAR (N-1) ',F10.1
          2  ,2X,'CM-1',///)
C055      NAT= 10
C056      CALL ANA (RU,DIPCLU,PCLU,PIU,N,FGAS,SOLUTO,DFGS,SOLVEN,RV,
          1  DIPV,PCLV,PIV,NAT)
C057      Z = NF
C058      IF(Z) 99,99,101
C059      99  CALL EXIT
C060      STCP
C061      END

```

```

C001      SUBROUTINE ANA (RU,DIPCLU,PCLU,PIU,N,FGAS,SOLUTO,DFGS,SOLVEN,RV
1      ,DIPV,PCLV,PIV,NAT)
C002      INTEGER SOLVEN, SCLUTC
C003      DIMENSION SCLUTC(50), SOLVEN(20,25),DFGS(1,16),RV(20),DIPOLV(20)
1      ,PCLV(20),PIV(20),DIPV(20)
C004      ZRU= RU*1.0E08
C005      ZPCLU= PCLU*1.0E24
C006      ZPIU= PIU/(1.6021E-12)
C007      IF(NAT) 777,777,7E7
C008      777      CONTINUE
C009      WRITE(3,60) SCLUTC
C010      60      FCRMAT(1H1,40X,'SOLUTO:',7X,50A1/1H ,30X,60(1H*))///)
C011      WRITE(3,605)
C012      605      FORMAT(1H ,75X,'3'/1H ,7X,'R. DE LA CAVIDAD(A)',10X,'M.DIPOLAR(D)
1      ,10X,'POLARIZABILIDAD(A )',8X,'P.DE IONIZACION(EV)',8X,'F.DE GAS(
2CM-1)')///)
C013      WRITE(3,607) ZRU,DIPCLU,ZPCLU,ZPIU,FGAS
C014      607      FORMAT(1H ,10X,F10.3,15X,F10.3,15X,F10.3,16X,F10.3,17X,F8.1,////)
C015      WRITE(3,69)
C016      69      FCRMAT(////1H ,46X,'PARAMETROS DE LA ECUACION DE ABE',/1H ,46X,
132(1H*))///1H ,67X,'3'/1H ,25X,'A, ERG',27X,'B, ERG*CM',22X,'SOLVEN
ZTE',//)
C017      GO TO 100
C018      787      CCNTINUE
C019      WRITE(3,65)
C020      65      FORMAT(1H1,35X,'TABLA DEL CORRIMIENTO ESPECTRAL Y PARAMETROS DEL
1      SOLVENTE',/1H ,34X,61(1H*))///)
C021      WRITE(3,655)
C022      655      FORMAT(1H ,84X,'3'/
1      1H ,5X,'DELTA NU (CM-1)',5X,'SOLVENTE',17X,'M.DIPOLAR(D)'
1,5X,'POLARIZABILIDAD(A )',5X,'R.DE LIQUIDO(A)',5X,'P.DE IONIZACION
2(EV)')///)
C023      DO 62 I=1,N
C024      ZRV = RV(I)*1.0E08
C025      ZPCLV = PCLV(I)*1.0E24
C026      ZPIV = PIV(I)/(1.6021E-12)
C027      WRITE(3,67) DFGS(1,I),SOLVEN(I,J),J=1,25),DIPV(I),ZPOLV,ZRV,ZPIV
C028      67      FORMAT(1H ,6X,F10.1,6X,25A1,5X,F10.3,10X,F10.4,13X,F10.4,14X,F10.
14/)
C029      62      CCNTINUE
C030      100      CCNTINUE
C031      RETURN
C032      END

```

```

C001      SUBROUTINE CUADM (E,A,N,CIPU2,PCLUE,AINTER,YCM,DY2)
C002      DIMENSION B(20),A(20),YCM(20),DY2(20)
C003      SY=0.
C004      SX=0.
C005          SXX=C.0
C006      SXY=C.
C007          SDY2=C.
C008      DC 70 I=1,N
C009          SY=SY+B(I)
C010          SX=SX+A(I)
C011          SXY=SXY+A(I)*B(I)
C012          SXX=SXX+A(I)*A(I)
C013      70      CCNTINCE
C014          T=N
C015          XP=SX/T
C016          YP=SY/T
C017          SXXPY=0.
C018          SXXXP=C.
C019          SYMYP=C.
C020      DC 71 I=1,N
C021          SXXPY=SXXPY+(A(I)-XP)*(B(I)-YP)
C022          SXXXP=SXXXP+(A(I)-XP)*(A(I)-XP)
C023          SYMYP=SYMYP+(B(I)-YP)*(B(I)-YP)*1.0E50
C024      71      CCNTINLE
C025          APEND=(SXY-T*XP*YP)/(SXX-T*XP*XP)
C026          AINTER=YP-APEND*XP
C027          REGLIN= SXXPY*1.0E25/(SQRT(SXXXP*SYMYP))
C028          PCLUE= APEND* 1.0E24
C029          CCNST=1.0E36
C030      DC 313 I=1,N
C031          YCM(I)=A(I)*APEND+AIINTER
C032          DY2(I)=(B(I)-YCM(I))*CCNST*(B(I)-YCM(I))
C033          SDY2=SDY2+DY2(I)
C034      313      CCNTINUE
C035          SIGMA= SQRT(SDY2/(T-2.0))
C036          DLN= (1.0/T)+(XP*XP/SXXXP)
C037          CINTER= SIGMA*(SQRT(DLN))*1.0E18
C038          DPCLUE= SIGMA*(SQRT(1.0/SXXXP))*1.0E06
C039          BINTER=(AIINTER+CIPU2)*1.0E36
C040      80      WRITE(3,80) BINTER,CINTER,PCLUE,DPCLUE,REGLIN
C041      FORMAT(1H ,////1H ,17X,93(1H*)//1H ,89X,'2'/1H ,20X,'M.DIPOLAR C
1UA DRATICO EXCITADO',3X,F8.2,3X,'DEBYES',11X,'ERROR TIPICO ',4X,F8
2.2//1H ,72X,'3'/1H ,20X,'PCLARIZABILIDAD EXCITADA',8X,F8.2, 3X,'AN
3GSTRCMS',8X,'ERRCR TIPICO ',4X,F8.2////1H ,20X,'COEF.DE CORRELACIO
4N LINEAL',8X,F8.4, //1H ,17X,93(1H*)////)
C042      RETURN
C043      END

```



```

C          PROGRAMA CATO'S
C          *****
C          ESTE PROGRAMA CALCULA PROPIEDADES MOLECULARES EN
C          ESTADOS ELECTRONICOS EXCITADOS A PARTIR DE LOS
C          EFECTOS QUE PRODUCEN LOS SOLVENTES EN LAS DISTRIBUCIONES
C          Y/U ORIENTACIONES DE CARGA EN EL SOLUTO
C          MODELO BASADO EN EL DESARROLLO DE E.G. MC RAE Y EL
C          EFECTO STARK DEL SOLVENTE DE BAUR Y NICOL
C          LA POLARIZABILIDAD SE CALCULA CON EL RADIO DE MINIMA DISTANCIA
C          *****
0001      INTEGER SOLV,SOLUTO
0002      DIMENSION NUM(20),CORRE(20),AX(20),AY(20),AYZ(20),
          1XX(20),YY(20),YY2(20),DX(20),DY(20),DY2(20),DU(20),DUDX(20),
          2DUDY(20),DXDY2(20),DY2(20),DY22(20),DY22(20),DYDY2(20),
          3DXDY(20),DUDY2(20),CORRET(20),DCORRE(20),FRESOL(20),FRESOT(20),
          4FRCORR(20),ACORRE(20),SOLUTO(50),SOLV(20,25),X2(20),Y2(20),Z2(20),
          5XY(20),XZ(20),YZ(20),XU(20),YU(20),ZU(20),DUU(20),BORRE(1,16)
0003      61 READ(1,9) N,NF,FREBAS,(SOLUTO(I),I=1,50)
0004      9   FORMAT(I2,8X,I2,8X,F10.2,51A1)
0005      READ(1,10) (BORRE(I,I),I=1,N)
0006      10  FORMAT(16F5.0)
0007      DO 21 I=1,N
0008      READ(1,313) AX(I),AY(I),(SOLV(I,J),J=1,25)
0009      313 FORMAT (F10.5,F10.4,25A1)
0010      21  CONTINUE
0011      READ(1,20) RADIO,DIPOL1,POLARI
0012      20  FORMAT(3F10.6)
0013      ICR = 0
0014      703 CONTINUE
0015      DO 12 I=1,N
0016      CORRE(I) = BORRE(1,I)
0017      CORRE(I)=CORRE(I)*(-1.)
0018      12  CONTINUE
0019      SUMX=0.
0020      SUMY=0.
0021      SUMY2=0.
0022      SUMC=0.
0023      A=0
0024      5   R=N*1.
0025      IF(A) 110,110,111
0026      110 CALL MCRAE (AX,AY,CORRE,XX,YY,YY2,SUMX,SUMY,SUMY2,SUMC,N)
0027      GO TO 80
0028      111 CALL MMRAE (AX,AY,CORRE,XX,YY,YY2,SUMX,SUMY,SUMY2,SUMC,N)
0029      A=1
0030      80  SUMX=0.
0031      SXY2=0.
0032      SY2Z=0.
0033      SY2Z2=0.
    
```



```

0034      SYY2=0.
0035      SXY=1.
0036      SUY=1.
0037      SUY2=0.
0038      SX2=1.
0039      SUZ=1.
0040      PRJMX=LUMX/R
0041      PROMY=SUMY/R
0042      PROMY2=SUMY2/R
0043      DO 210 I=1,N
0044      DX2(I)=XX(I)*XX(I)
0045      DY22(I)=YY(I)*YY(I)
0046      DY222(I)=YY2(I)*YY2(I)
0047      DXDY(I)=XX(I)*YY(I)
0048      DXDY2(I)=XX(I)*YY2(I)
0049      DYDY2(I)=YY(I)*YY2(I)
0050      DUDX(I)=CORRE(I)*XX(I)
0051      DUDY(I)=CORRE(I)*YY(I)
0052      DUDY2(I)=CORRE(I)*YY2(I)
0053      DUDU(I)=CORRE(I)*CORRE(I)
0054      SUX=SUX+DUDX(I)
0055      SY22=SY22+DY22(I)
0056      SY222=SY222+DY222(I)
0057      SYY2=SYY2+DYDY2(I)
0058      SXY=SXY+DXDY(I)
0059      SUY=SUY+DUDY(I)
0060      SUY2=SUY2+DUDY2(I)
0061      SXY2=SXY2+DXDY2(I)
0062      SX2=SX2+DX2(I)
0063      SUZ=SUZ+DUDU(I)
0064      CONTINUE
          CALCULO DE LAS CONSTANTES B , C , D
0065      B1=SY22*SY222-SYY2*SYY2
0066      C1=SYY2*SXY2-SXY*SYY22
0067      D1=SXY*SYY2-SY22*SXY2
0068      B2=SXY2*SYY2-SXY*SYY22
0069      C2=SX2*SY222-SXY2*SXY2
0070      D2=SXY*SXY2-SX2*SYY2
0071      B3=SXY*SYY2-SXY2*SY22
0072      C3=SXY2*SXY-SX2*SYY2
0073      D3=SX2*SY22-SXY*SXY
0074      DD=SX2*(SY222*SY222-SYY2*SYY2)-SXY*(SXY*SY222-SYY2*SXY2)+
          I SXY2*(SXY*SYY2-SY22*SXY2)
0075      B1=B1/DD
0076      C1=C1/DD
0077      D1=D1/DD
0078      B2=B2/DD
0079      C2=C2/DD

```



FORTRAN IV G LEVEL 21

MAIN

DATE = 80108

22/05/22

```

0124      95      IF(A) 111,111,6
0125      6      CONTINUE
0126          FREGAS= FREGAS - 100.
0127          DO 53 I=1,N
0128          BORRE(1,I)= BORRE(1,I) -100.
0129      53      CONTINUE
0130          ICR=ICR+ 1
0131          IF(ICR .GT. 40) GO TO 141
0132          GO TO 703
0133      141     CONTINUE
0134          Z = NF
0135          IF(Z) 60,60,61
0136      60      CALL EXIT
0137          STOP
0138          END

```

FORTRAN IV G LEVEL 21

MMRAE

DATE = 80108

22/05/22

```

0001      SUBROUTINE MMRAE (AX,AY,CORRE,XX,YY,YY2,SUMX,SUMY,SUMY2,SUMC,N)
0002      DIMENSION AX(20),AY(20),XX(20),YY(20),YY2(20),YYN(20),YYF(20),
0003      1CORRE(20)
0004      SUMX=0.0
0005      SUMY=0.0
0006      SUMY2=0.0
0007      SUMC=0.0
0008      DO 100 I=1,N
0009      XX(I)=(AX(I)*AX(I)-1.)/(2.*AX(I)*AX(I)+1.)
0010      YYN(I)=(((AY(I)+2.)*(2.*AY(I)+1.))/AY(I))*(((AY(I)-1.)/(AY(I)+2.)
0011      1)-((AX(I)*AX(I)-1.)/(AX(I)*AX(I)+2.)))
0012      YYF(I)=((YYN(I)+1.)+SQRT((YYN(I)+1.)*2.+8.))/4.
0013      YY(I)=(YYF(I)-1.)/(YYF(I)+2.)
0014      YY2(I)=(2.*YYF(I)+1.)*(YYF(I)-1.)/(YYF(I))
0015      SUMX=SUMX+XX(I)
0016      SUMY=SUMY+YY(I)
0017      SUMY2=SUMY2+YY2(I)
0018      SUMC=SUMC+CORRE(I)
0019      100     CONTINUE
0020      RETURN
0021      END

```

```

0001      SUBROUTINE SRAE (SOLUTO,SOLV,CORRE,AX,AY,XX,YY,YY2,DIPOL1,DIC,
1POLAR1,POL1,FRESOT,FRESOL,FRCORR,CORRET,DCORRE,SDCORN,SDCOR1,N,
2B,C,D,RADIO,DELTAB,DELTAC,A,DED,EDED,EDEC,POL2,DEB,DEC)
0002      INTEGER SOLV,SOLUTO
0003      DIMENSION SOLUTO(16),SOLV(20,25),CORRE(20),AX(20),AY(20),XX(20),
1YY(20),YY2(20),FRESOT(20),FRESOL(20),FRCORR(20),CORRET(20),
2DCORRE(20)
0004      IF(A) 82,82,83
0005      WRITE(3,31)
0006      31  FORMAT(/////1H0,32X,'TABLA DE PARAMETROS DE LOS SOLVENTES Y FUNCIO
1NES DEL MODELO DE MCRAE'/1H,32X,68(1H*)///1H0,3X,'SOLVENTE',16X,
2'CORRIMIENTO',5X,'I.REFRACCION',5X,'C.DIELECTRICA',5X,'F.REFRACCION
3',5X,'F.MEZCLA',5X,'F. E.STARK'/1H,2X,117(1H*))
0007      GO TO 84
0008      83  WRITE(3,41)
0009      41  FORMAT(/////1H0,27X,'TABLA DE PARAMETROS DE LOS SOLVENTES Y FUNCIO
1NES DEL MODELO DE MCRAE MODIFICADO'/1H,27X,79(1H*)///1H0,3X,'SOLV
2ENTE',16X,'CORRIMIENTO',5X,'I.REFRACCION',5X,'C.DIELECTRICA',5X,
3'F.REFRACCION',5X,'F.MEZCLA',5X,'F. E.STARK'/1H,2X,117(1H*))
0010      84  DO 1100 I=1,N
0011      WRITE(3,32) (SOLV(I,J),J=1,24),CORRE(I),AX(I),AY(I),XX(I),YY(I),
1YY2(I)
0012      32  FORMAT(1H0,2X,24A1,1X,F9.1,9X,F7.5,10X,F7.3,9X,E11.4,5X,E11.4,3X,
1E11.4)
0013      1100 CONTINUE
0014      WRITE(3,3000)
0015      WRITE(3,3001)
0016      WRITE(3,3002)
0017      WRITE(3,3001)
0018      WRITE(3,3003) B,DEB
0019      WRITE(3,3001)
0020      WRITE(3,3004) RADIO,RADIO
0021      WRITE(3,3001)
0022      WRITE(3,3001)
0023      WRITE(3,3005) C,DEC
0024      WRITE(3,3006) DIPOL1,DIC,EDEC
0025      WRITE(3,3001)
0026      WRITE(3,3001)
0027      WRITE(3,3007)
0028      IF(A) 3333,3333,3334
0029      3333 WRITE(3,3008) POLAR1,POL1,EDED,D,DED
0030      GO TO 3335
0031      3334 EDED=DED*(POLAR1-POL2)/D
0032      WRITE(3,3008) POLAR1,POL2,EDED,D,DED
0033      3335 WRITE(3,3001)
0034      WRITE(3,3009)
0035      3000  FORMAT(1H0,120X,'-1'/1H,18X,'PARAMETROS MOLECULARES DEL SOLUTO',
130X,'CONSTANTES DE LA ECUACION GENERAL EN CM'/1H,18X,33(1H*),30X,

```



FORTRAN IV G LEVEL 21

SRAE

DATE = 80108

22/05/22

```

0036      243(1H*)/1H0,2X,71(1H*),8X,43(1H*))
0037      3001  FORMAT(1H ,2X,1H*,69X,1H*,8X,1H*,41X,1H*)
0038      3002  FORMAT(1H ,2X,1H*,33X,'ESTADO FUNDAMENTAL  ESTADO EXCITADO *',
0039      3003  18X,1H*,41X,1H*)
0039      3003  FORMAT(1H ,2X,1H*,69X,1H*,8X,1H*,3X,'(A+B) = ',F11.1,1X,'+/-',F
0040      3004  111.1,3X,1H*)
0040      3004  FORMAT(1H ,2X,1H*,1X ,'RADIO DE CAVIDAD (ANGSTROMS)',11X,F5.3,
0041      3005  18X,F5.3,11X,1H*,8X,1H*,41X,1H*)
0042      3005  FORMAT(1H ,2X,1H* ,69X,1H*,8X,1H*,8X,'C = ',F11.1,1X,'+/-',F11.1,
0043      3007  13X,1H*)
0043      3007  FORMAT(1H ,2X,1H*,29X,'3',39X,1H*,8X,1H*,41X,1H*)
0044      3009  FORMAT(1H ,2X,71(1H*),8X,43(1H*))
0044      3006  FORMAT(1H ,2X,1H* ,1X,'MOMENTO DIPOLAR (DEBYES) ',11X,F6.2,7X,
0045      3008  1F6.2,' +/-',F7.2,1X,1H*,8X,1H*,41X,1H*)
0046      3008  FORMAT(1H ,2X,1H*,1X,'POLARIZABILIDAD (ANGSTROMS) ',8X,F6.2,6X,
0046      3008  1F7.2,' +/-',F6.2,1X,1H*,8X,1H*,8X,'D = ',F11.1,' +/-',F11.1,
0046      23X,1H*)
0046      34    WRITE(3,34)
0046      34    FORMAT(1H0,97X,'-1'/1H ,38X,'COMPARACION DE FRECUENCIAS TEORICAS
0047      1Y EXPERIMENTALES EN CM'/1H ,38X,59(1H*)/1H0,3X,'SOLVENTE',15X,'FRE
0048      2CUENCIA TEORICA      FRECUENCIA EXPERIMENTAL      VARIACION
0048      3    DELTA NU TEORICO'/1H ,2X,120(1H*))
0048      DO 400 I=1,N
0048      WRITE(3,39) (SOLV(I,J),J=1,24),FRESOT(I),FRESOL(I),FRCORR(I),
0049      1CORRET(I)
0049      39    FORMAT(1H0,2X,24A1,5X,F7.1,18X,F8.1,17X,F7.1,14X,F7.1)
0050      400    CONTINUE
0051      WRITE(3,333)
0052      333    FORMAT(//1H0,37X,'-1',52X,'-1')
0053      WRITE(3,36) SDCORN,SDCOR1
0054      36    FORMAT(1H ,2X,'DESVIACION ESTANDAR(N) = ',F7.1,' CM',17X,'DESVIACI
0055      1ON ESTANDAR(N-1) = ',F7.1,' CM')
0055      RETURN
0056      END

```

FORTRAN IV G LEVEL 21

MCRAE

DATE = 80108

22/05/22

```

0001      SUBROUTINE MCRAE (AX,AY,CORRE,XX,YY,YY2,SUMX,SUMY,SUMY2,SUMC,N)
0002      DIMENSION AX(20),AY(20),XX(20),YY(20),YY2(20),CORRE(20)
0003      DO 100 I=1,N
0004      XX(I)=(AX(I)*AX(I)-1.)/(2.*AX(I)*AX(I)+1.)
0005      YY(I)=(AY(I)-1.)/(AY(I)+2.)-(AX(I)*AX(I)-1.)/(AX(I)*AX(I)+2.)
0006      YY2(I)=YY(I)*YY(I)
0007      SUMX=SUMX+XX(I)
0008      SUMY=SUMY+YY(I)
0009      SUMY2=SUMY2+YY2(I)
0010      SUMC=SUMC+CORRE(I)
0011      100    CONTINUE
0012      RETURN
0013      END

```

## REFERENCIAS

1. E.C. Lim, "Excited States", vol. I, Academic Press Inc., (1974).
2. N.J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", the Benjamin Cummings Publishing Co., Inc., (1978).
3. H. Labhart, Adv. Chem. Phys., 13, 179 (1967).
4. W. Liptay, Modern Quantum Chem., III, 173 (1965).
5. M.M. Malley, Ph.D. Thesis University of California, San Diego, 1967.
6. L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
7. E.G. Mc Rae, J. Phys. Chem., 61, 562 (1957).
8. P. Suppan, J. Chem. Soc., A, 3125 (1968).
9. M. Baur y M. Nicol, J. Chem. Phys., 44, 3337 (1966).
10. M. Nicol, J. Swain, Y. Shim, R. Merin y R.H. Chen, *ibid.*, 48, 3587 (1968).
11. A. Amos y B. Burrows, Adv. Quant. Chem. 7, 289 (1973).
12. T. Abe, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1314 (1965).
13. F. London, Trans. Faraday Soc., 33, 8 (1937).
14. H. Margenau y N. Kestner, "Theory of Intermolecular Forces", Pergamon Press, Oxford (1969).
15. I. Fischer-Hjalmars, A. Henriksson-Enflo y C. Herrmann, Chem. Phys., 24, 167 (1977).
16. M. Trsic, B. Uzhinov y P. Matzke, Molecular Physics, 18, 851 (1970).
17. J. Hall y G. Barnett, Chem. Phys. Letters, 23, 311 (1973).
18. Albretch y Mathies, J. Chem. Phys., 60, 2500 (1974).
19. A. Amos y B. Burrows, Theor. Chim. Acta, 24, 139 (1973).
20. A. Amos y B. Burrows, *ibid.*, 23, 327 (1972).
21. M. Lamotte, G. Gerhold y J. Joussot-Dubien, J. Chim. Phys., 67, 2006 (1970).

22. Raúl G.E. Morales y Moisés Toporowicz, *Spectrochimica Acta*, 37A (1981).
23. Raúl G.E. Morales, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 89, 515 (1980).
24. M. Toporowicz y Raúl G.E. Morales, *Ciencia e Culture*, 32, 69 (1980).
25. Raúl G.E. Morales, Tesis de Licenciatura, Universidad de Chile (1976).
26. Moisés Toporowicz, Tesis de Licenciatura, Universidad de Chile (1978).
27. J. Bloor y R. Gilson, Closed Shell SCF-LCAO-OM, Quantum Chemistry Program Exchange Indiana (1966).
28. Raúl G.E. Morales y G. Traverso, X Jornadas Chilenas de Química, UTE (1977).
29. Takeiro Abe, Comunicación privada.
30. P. Haberfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 6526 (1974).
31. P. Haberfield, M.S. Lux y D. Rosen, *ibid.*, 99, 6828 (1977).
32. P. Haberfield, M.S. Lux, I. Jasser y D. Rosen, *ibid.*, 101, 645 (1979).
33. P. Haberfield, D. Rosen y I. Jasser, *ibid.*, 101, 3196 (1979).
34. L.S. Frankel, C.H. Langford y T.R. Stengle, *J. Phys. Chem.*, 74, 1376 (1970).
35. W. Liptay, *Angew Internat. Edit.*, 8, 177 (1969).
36. N. Bayliss y E.G. Mc Rae, *J. Phys. Chem.*, 58, 102 (1954).
37. H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.*, 11, 1 (1939).
38. Raúl G.E. Morales y G. Traverso, 26th. Congress of Pure and Applied Chemistry, Tokyo, Japan, September 4-10, 1977.
39. Raúl G.E. Morales y G. Traverso, *Rev. Chil. Educ. Quim.*, 3, 192 (1978).
40. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68, 441 (1964).
41. J. Edward, *J. Chem. Educ.*, 47, 261 (1970).
42. T. Abe, Y. Amako, T. Nishioka y H. Azumi, *Bull. Soc. Chem. Japan*, 39, 845 (1966).
43. Raúl, G.E. Morales, Programa de computación SENDAI, Laboratorio de Espectroscopía Molecular, Facultad de Ciencias. Universidad de Chile (1979).



44. D. L. Davies, "Métodos Estadísticos en Investigación y Producción", Oliver y Boyd, London 1957.
45. Raúl G.E. Morales y M. Toporowicz, Programa de Computación GATO'S, Laboratorio de Espectroscopía Molecular, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile (1979).
46. O. Weingang y D. Wild, J. Chem. Phys., 33, 892 (1960).
47. F.E. Harris, ibid., 23, 1663 (1955).
48. G.A. Gerhold y E. Miller, J. Phys. Chem., 72, 2737 (1968).
49. N.G. Makkshiev, Optics and Spectroscopy, 10 379 (1961).
50. N.S. Bayliss, J. Chem. Phys., 18, 292 (1950).
51. P. Suppan, Spectrochimica Acta, 28A, 599 (1972).
52. Schuyer, Blom y van Krevelen, Trans. Faraday Soc. 49, 1391 (1953).
53. J.J. Moura Ramos, M.L. Stien y J. Reisse, Chem. Phys. Letters, 42, 373 (1976).
54. P.P. Saluja, T.N. Young, R.F. Rodewald, F.H. Fuchs, D. Kohli y R. Fuchs, J. Am. Chem. Soc., 99, 2949 (1977).
55. D. Radic, tesis Dr. C., Pontificia Universidad Católica de Chile (1980).
56. L.S. Frankel, T. Stengle y C. Langford, Chem. Commun., 393 (1965).
57. J. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules" Wiley, New York (1970).
58. G. Guilbault, "Practical Fluorescence", Marcel Dekker, Inc., New York (1973).
59. R. Pariser y R. Parr, J. Chem. Phys., 21, 466 (1953).
60. R. Pariser y R. Parr, ibid., 21, 767 (1953).
61. J. Pople, Trans. Faraday Soc., 49, 1375 (1953).
62. M. Remko y J. Polcin, Chem. Zvesti, 31, 171 (1977).
63. A. Kiss y J. Szoke, KFKI Artículo 74-92, Hungarian Academic of Sciences.
64. A. Kiss y J. Szoke, ibid., Artículo 75-13.
65. J. Bloor, P. Daykin y P. Boltwoos, Can. J. Chem., 42, 121 (1964).
66. H. Longuet-Higgins, Adv. Chem. Phys. Vol. I, 239 (1958).



67. Este programa se encuentra compilado y forma parte de la biblioteca de Programas del Laboratorio de Espectroscopía Molecular. Ver ref. 27.
68. A. Streitwieser, "Molecular Orbital theory for Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York (1961).
69. J. Platt, J. Chem. Phys., 17, 484 (1949).
70. R.C. Weast, "CRC Handbook of Chemical Physics, 49th Edition", E-109 (1969).
71. E. Berg y F. Hartlage, Anal. Chim. Acta, 33, 173 (1965).
72. A. Vogel, "Practical Organic Chemistry", Longmans Green and Co. Ltda., London (1967).
73. E. Miller-Layton, J. Mol. Spectroscopy, 5, 181 (1960).
74. A. Pullman, B. Pullman, E.D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, Y. Hirshberg y J. Pontis, J. Chim. Phys., 48, 359 (1951).
75. L. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", John Wiley and sons, Inc. London, 381 (1966).
76. J. Green y D. Harrison, Spectrochimica Acta, 32A 1265 (1976).
77. J. Smolarek, R. Zwarich y L. Goodman, J. Mol. Spectroscopy, 43, 416 (1972).
78. S. Imanishi, J. Chem. Phys., 19, 389 (1951).
79. G.J. Brealey y M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., 77, 4462 (1955).
80. E. van der Donckt y C. Vogels, Spectrochimica Acta, 28A, 1969 (1972).
81. K. Kimura y S. Nagakura, Mol. Phys., 9, 164 (1965).
82. C.N. Rao y A.S. N. Murthy, Theoret. Chim. Acta, 22, 392 (1971).
83. H. Kroto y D. Santry, J. Chem. Phys., 47, 792, 2736 (1967).
84. C. Rao, G. Ithaturvedi y H. Randhawa, Chem. Phys. Letters, 7, 563 (1970).
85. D. Freemann y W. Klemperer, J. Chem. Phys., 40, 604 (1964).
86. T. Abe, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 936 (1966).
87. T. Abe, ibid., 41, 1260 (1968).
88. J.N. Spencer, J.E. Glein, Ch. Blevins, R. Garrett y F.J. Mayer, J. Phys. Chem., 83, 1249 (1979).

89. J.C. Dederen, L. Coosemans, F. De Schryrer y A. van Dormad, Photochem. Photobiol., 30, 443 (1979).
90. Raúl G.E. Morales y V. Vargas, XIV Congreso Latinoamericano de Química, San José de Costa Rica, Febrero 1-7, 1981.