

UCH-FC  
MAB-Q  
4557  
C-1

*TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR FOTOINDUCIDA  
A DISTANCIA EN SISTEMAS CARBONÍlicos AROMÁTICOS*

*Tesis*

*Entregada a la Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial de los requisitos*

*para optar al grado de*

*Magister en Ciencias Químicas*

*Facultad de Ciencias*

*por*

*Carlos Hernández Tapia*

*Marzo de 1993*

*Directores de Tesis: Dr. Raúl G.E. Morales S.  
Mg. Cs. Victor Vargas C.*



Facultad de Ciencias

Universidad de Chile

INFORME DE APROBACIÓN TESIS DE MAGISTER

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

Carlos Hernández Tapia

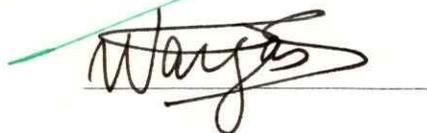
ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas.

Directores de Tesis

Dr. Raúl G.E. Morales S.



Mg. Cs. Victor Vargas C.

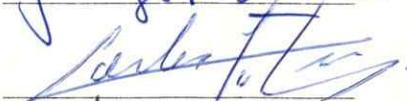


Comisión Informante de Tesis

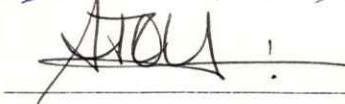
Dra. Elsa Abuin



Dr. Ricardo Letelier D.



Dr. Patricio Sotomayor L.



Dr. Alejandro Toro L.



*Dedico este trabajo a mis padres, a María Isabel, y a mis hijos Daniela, Paula, Pilar, Macarena, Luis Gerardo y Karin.*

*Confiar es arriesgarse a sufrir desesperanza, e intentar es arriesgarse a fracasar. Pero hay que correr riesgos, porque el mayor error en la vida es no arriesgarse a nada. La persona que nada arriesga no hace nada. Podrá esquivar el sufrimiento y el dolor pero simplemente no puede aprender, no puede sentir, cambiar, madurar, amar ni vivir. Encadenado a sus certezas se transforma en un esclavo. Ha perdido su libertad. Sólo el que se arriesga es verdaderamente libre.*



## Agradecimientos

*Deseo expresar mis sinceros agradecimientos al Dr. Raúl Morales S. y al Mg. Cs. Victor Vargas C, directores de esta tesis, por recibirme generosamente en el laboratorio de Luminiscencia y Estructura Molecular. He sido guiado por ellos en el difícil camino de la formación en investigación científica, tarea que siento, han abordado con vocación de verdaderos maestros.*

*También agradezco a los demás amigos del laboratorio, Fresia Parrini, Patricio Jara, Italo Zamudio y Claudio González, con quienes he compartido muchas horas e instancias de mi vida, su compañerismo y sus comentarios han constituido un valioso aliciente a la finalización de esta etapa.*

*A la Dirección Técnica de Investigación de la Universidad de Chile, que a través de los proyectos Q-3282-9214 y Q-3286-9215, aportó el financiamiento a esta tesis.*

*A la Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación, por las facilidades otorgadas y su constante apoyo económico.*



## INDICE DE MATERIAS

RESÚMEN .....	XIII
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Objetivos de la tesis.....	7
1.2 Aspectos teóricos .....	13
CAPÍTULO II MATERIALES Y MÉTODOS .....	17
2.1 Materiales .....	17
2.1.1 Solutos y solventes .....	17
2.2 Métodos experimentales .....	18
2.2.1 Purificación de solutos y solventes .....	18
2.2.2 Espectroscopía de absorción UV .....	19
2.2.2.1 Frecuencia de máximos de absorción .....	21
2.2.2.2 Coeficientes de absorptividad molar .....	21
2.2.2.3 Fuerza del oscilador .....	22
2.3 Métodos teóricos .....	22
2.3.1 Cálculos de densidades de carga de los estados electrónicos .....	24
2.3.2 Momentos dipolares de los estados electrónicos .....	25
2.3.3 Asignación de estados electrónicos .....	26
CAPÍTULO III RESULTADOS .....	27
3.1 Sistemas moleculares tipo <i>p</i> -D-Ar-CH:CH-CO .....	27
3.1.1 Espectros de absorción UV .....	27



3.1.2 Resultados teóricos .....	35
3.2 Sistemas moleculares tipo Ar-[CH:CH] <sub>n</sub> -CO .....	35
3.2.1 Espectros de absorción UV .....	35
3.2.2 Resultados teóricos .....	44
3.3 Ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos .....	47
3.3.1 Espectros de absorción UV .....	47
3.3.2 Resultados teóricos .....	53
CAPÍTULO IV DISCUSIÓN .....	57
4.1 Serie <i>p</i> -D-Ar-CH:CH-CO .....	57
4.2 Serie Ar-[CH:CH] <sub>n</sub> -CO .....	76
4.3 Ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos .....	93
CAPÍTULO V CONCLUSIONES .....	108
APENDICE .....	112
BIBLIOGRAFÍA.....	129

## INDICE DE TÁBLAS

Tabla I	Longitud de onda de máximos de absorción $\lambda_{max}$ (nm), coeficientes de absorción molar máximo $\epsilon_{max}$ (l/mol·cm) y fuerza del oscilador de la serie <i>p</i> -D-Ar-CH:CH-CO en ciclohexano, diclorometano, metanol y acetonitrilo .....	34
Tabla II	Energías de Transición, Fuerza del Oscilador, Polarización de la Transición y diferencia en los momentos dipolares CNDO/S-CI para acetofenona y la serie de moléculas <i>p</i> -D-Ar-CH:CH-CO .....	37
Tabla III	Longitud de onda de máximos de absorción $\lambda_{max}$ (nm), coeficientes de absorción molar máximo $\epsilon_{max}$ (l/mol·cm) y fuerza del oscilador de la serie Ar-[CH:CH] <sub><i>n</i></sub> -CO en ciclohexano, diclorometano, metanol y acetonitrilo .....	43
Tabla IV	Energías de Transición, Fuerza del Oscilador, Polarización de la Transición y diferencia en los momentos dipolares CNDO/S-CI para acetofenona y las moléculas de la serie Ar-[CH:CH] <sub><i>n</i></sub> -CO .....	45
Tabla V	Longitud de onda de máximos de absorción $\lambda_{max}$ (nm), coeficientes de absorción molar máximo $\epsilon_{max}$ (l/mol·cm) y fuerza del oscilador de la serie ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos en ciclohexano, diclorometano, metanol y acetonitrilo .....	52

Tabla VI	Energías de Transición, Fuerza del Oscilador, Polarización de la Transición y diferencia en los momentos dipolares CNDO/S-CI para la serie de moléculas modelos ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos .....	56
Tabla VII	Longitud de onda de máximos de absorción $\lambda_{max}$ (nm), coeficientes de absorción molar máximo $\epsilon_{max}$ (l/mol·cm) y fuerza del oscilador de la serie $p$ -D-Ar-CH:CH-CO en ciclohexano y diclorometano, y efecto batocrómico en $cm^{-1}$ .....	62
Tabla VIII	Diferencias de densidades de carga entre los estados electrónicos excitados $\pi$ - $\pi^*$ ( $^1L_b$ ) y ( $^1L_a$ ) con el estado fundamental, obtenidas por cálculos CNDO/S-CI, para diferentes sectores moleculares de la serie $p$ -D-Ar-CH:CH-CO .....	68
Tabla IX	Longitud de onda de máximos de absorción $\lambda_{max}$ (nm), coeficientes de absorción molar máximo $\epsilon_{max}$ (l/mol·cm) y fuerza del oscilador de la serie Ar-[CH:CH] $_n$ -CO en ciclohexano y diclorometano y efecto batocrómico en $cm^{-1}$ .....	81
Tabla X	Diferencias de densidades de carga entre los estados electrónicos excitados $\pi$ - $\pi^*$ ( $^1L_b$ ) y ( $^1L_a$ ) con el estado fundamental, obtenidas por cálculos CNDO/S-CI, para diferentes sectores moleculares, serie Ar-[CH:CH] $_n$ -CO.....	87
Tabla XI	Longitud de onda de máximos de absorción $\lambda_{max}$ (nm), coeficientes de absorción molar máximo $\epsilon_{max}$ (l/mol·cm) y fuerza del oscilador de la serie de moléculas modelos en ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos en ciclohexano y diclorometano y efecto batocrómico en $cm^{-1}$ .....	98

Tabla XII	Transición $n-\pi^*$ en compuestos carbonílicos simples .....	102
Tabla XIII	Diferencias de densidades de carga entre los estados electrónicos excitados $\pi-\pi^*$ ( ${}^1L_b$ ) y ( ${}^1L_2$ ) con el estado fundamental, obtenidas por cálculos CNDO/S-CI, para diferentes sectores moleculares, serie moléculas modelos en ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos en ciclohexano y diclorometano y efecto batocrómico en $\text{cm}^{-1}$ .....	106

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Serie de moléculas $p$ -D-Ar-CH:CH-CO .....	08
Figura 1.2	Serie de moléculas Ar- [CH:CH] <sub><i>n</i></sub> -CO .....	10
Figura 1.3	Serie de moléculas ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos .....	12
Figura 3.1	Espectros de absorción electrónicos de cinamaldehído en ciclohexano, diclorometano, metanol y acetonitrilo .....	28
Figura 3.2	Espectros de absorción electrónicos de $p$ -metil-benzalacetona en ciclohexano, diclorometano, metanol y acetonitrilo .....	29
Figura 3.3	Espectros de absorción electrónicos de $p$ -metoxi-benzalacetona en ciclohexano, diclorometano, metanol y acetonitrilo .....	30
Figura 3.4	Espectros de absorción electrónicos de $p$ -dimetilamino-benzalacetona en ciclohexano, diclorometano, metanol y acetonitrilo .....	31
Figura 3.5	Sistemas de coordenadas cartesianas adoptadas para la serie de moléculas $p$ -D-Ar-CH:CH-CO .....	36
Figura 3.6	Espectros de absorción electrónicos de benzaldehído en ciclohexano y diclorometano .....	38
Figura 3.7	Espectros de absorción electrónicos de acetofenona en ciclohexano, diclorometano, metanol y acetonitrilo .....	39
Figura 3.8	Espectros de absorción electrónicos de cinamalcetona en ciclohexano y diclorometano .....	40
Figura 3.9	Sistemas de coordenada cartesianas adoptadas para las moléculas de la serie Ar- [CH:CH] <sub><i>n</i></sub> -CO .....	46

Figura 3.10	Espectros de absorción electrónicos de <i>o</i> -hidroxi-benzalacetona en ciclohexano, diclorometano, metanol y acetonitrilo .....	48
Figura 3.11	Espectros de absorción electrónicos de ácido cinámico en ciclohexano, diclorometano, metanol y acetonitrilo .....	49
Figura 3.12	Espectros de absorción electrónicos de cumarina en ciclohexano, diclorometano, metanol y acetonitrilo .....	50
Figura 3.13	Sistemas de coordenadas cartesianas adoptadas para las moléculas modelos de la serie ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos .....	55
Figura 4.1	Espectros de absorción electrónicos de benzaldehidos, <i>p</i> -metil-benzalacetona, <i>p</i> -metoxi-benzalacetona y <i>p</i> -dimetil-aminobenzalacetona en ciclohexano .....	58
Figura 4.2	Espectros de absorción electrónicos de benzaldehidos, <i>p</i> -metil-benzalacetona, <i>p</i> -metoxi-benzalacetona y <i>p</i> -dimetil-aminobenzalacetona en diclorometano .....	59
Figura 4.3	Diagrama de correlación para las energías de las transiciones $\pi$ - $\pi^*$ ( $^1L_b$ ) y ( $^1L_a$ ) obtenidas por cálculos CNDO/S-CI para las moléculas de la serie <i>p</i> -D-Ar-CH:CH-CO .....	64
Figura 4.4	Diagrama de correlación para la energía de los máximos de absorción de las bandas electrónicas $\pi$ - $\pi^*$ para las moléculas de la serie <i>p</i> -D-Ar-CH:CH-CO, en solución de ciclohexano .....	65
Figura 4.5	Diagrama de correlación de las energías de transición $\pi$ - $\pi^*$ ( $^1L_a$ ) en función de la carga cedida por el dador [D] en las moléculas de la serie <i>p</i> -D-Ar-CH:CH-CO .....	66

Figura 4.6	Transferencia de carga total [F], calculada para la transición electrónica $\pi\text{-}\pi^*$ ( ${}^1L_a$ ) en función de la carga cedida por [D], en las moléculas de la serie $p\text{-D-Ar-CH:CH-CO}$ .....	72
Figura 4.7	Efecto de la acidez sobre la absorción electrónica de $p$ -dimetilaminobenzalacetona en metanol .....	74
Figura 4.8	Diagrama de correlación para las energías de los máximos de las bandas de absorción electrónica $\pi\text{-}\pi^*$ ( ${}^1L_a$ ) para las moléculas de la serie $p\text{-D-Ar-CH:CH-CO}$ , en solución de metanol .....	75
Figura 4.9	Espectros de absorción electrónicos de las moléculas de la serie $p\text{-D-Ar-CH:CH-CO}$ , en solución de metanol .....	77
Figura 4.10	Espectros de absorción electrónicos de benzaldehidos, acetofenona, cinamaldehido y cinamalecetona en ciclohexano .....	78
Figura 4.11	Espectros de absorción electrónicos de benzaldehidos, acetofenona, cinamaldehido y cinamalecetona en diclorometano .....	79
Figura 4.12	Diagrama de correlación energética del máximo de banda en solución de ciclohexano para las moléculas de la serie $\text{Ar-}[\text{CH:CH}]_n\text{-CO}$ , en función del N° de dobles enlaces .....	83
Figura 4.13	Diagrama de energía para la transición electrónica $\pi\text{-}\pi^*$ ( ${}^1L_a$ ) en la serie $\text{Ar-}[\text{CH:CH}]_n\text{-CO}$ , en función del largo de la cadena [ $n$ ] en Å .....	86
Figura 4.14	Diagrama de correlación entre energía de la transición $\pi\text{-}\pi^*$ ( ${}^1L_a$ ) y los momentos dipolares permanentes del estado excitado ( ${}^1L_a$ ) en función del número de dobles enlaces [ $n$ ] .....	90
Figura 4.15	Diagrama de correlación entre los momentos dipolares permanentes del estado excitado ( ${}^1L_a$ ) en la serie $\text{Ar-}[\text{CH:CH}]_n\text{-CO}$ y la carga relativa recibida por el CO [ $Q_r$ CO] .....	92

Figura 4.16	Carga relativa recibida por el CO [ $Q_r$ CO] en función del largo de la cadena $l$ [Å] .....	94
Figura 4.17	Espectros electrónicos de absorción de la <i>o</i> -hidroxi-benzalacetona, ácido cinámico y cumarina en ciclohexano .....	95
Figura 4.18	Espectros electrónicos de absorción de la <i>o</i> -hidroxi-benzalacetona, ácido cinámico y cumarina en diclorometano .....	96
Figura 4.19	Diagrama de correlación energética para las transiciones $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ ( ${}^1L_b$ ) y ( ${}^1L_a$ ) obtenidas por cálculos CNDO/S-CI, en la serie de moléculas modelos ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos .....	101
Figura 4.20	Diagrama de correlación energética para las bandas $\pi-\pi^*$ ( ${}^1L_b$ ):y ( ${}^1L_a$ ) en ciclohexano, para las moléculas modelos ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos .....	104

## RESUMEN

Se estudia la transferencia de carga intramolecular fotoinducida a distancia en compuestos carbonílicos aromáticos, con el objeto de conocer respecto de la influencia de la estructura molecular en la estructura electrónica y precisar el rol de ésta en procesos de migración de carga en estado excitado de naturaleza  $\pi\text{-}\pi^*$ , correspondientes al rango de absorción propio del ultravioleta cercano.

Este estudio se lleva a cabo por medio de espectroscopía de absorción UV, de manera de caracterizar los efectos que las variaciones de la estructura molecular tienen sobre la estructura electrónica. El grado de migración de carga en estado excitado fotoinducido se analiza a partir de resultados obtenidos por la aplicación del método cálculo de orbitales moleculares de tipo semiempíricos CNDO/S-CI, y, conjuntamente con la información experimental, aportan antecedentes que determinan criterios para la asignación de los estados electrónicos de transferencia de carga.

En los sistemas moleculares del tipo  $\text{Ar}-[\text{CH}:\text{CH}]_n\text{-CO}$ , se ha asignado la banda transferencia de carga, y se ha seguido el proceso de migración de carga en función del largo de la cadena olefínica [ $n$  variable], determinándose que en la medida que  $n$  crece, la capacidad aceptora de carga del CO disminuye, no obstante que la carga transferida

por el grupo dador aumenta. La oposición a la migración de carga intramolecular ejercida por la cadena olefinica [efecto puente], puede ser definido como un concepto teórico de resistencia molecular por absorción cuántica. Los resultados obtenidos demuestran que la resistencia molecular a la transferencia de carga intramolecular fotoinducida, ejercida por la cadena olefinica, sigue el comportamiento lineal típico de los materiales conductores clásicos.

Por otra parte, el estudio sistemático de la acción de sustituyentes en la serie de *para*-benzalacetonas permitió establecer, en estado excitado, un orden empírico de los sustituyente en cuanto a su capacidad de donar carga:



En la medida que se incrementa la capacidad dadora de carga del sustituyente, va reemplazando al anillo en su primitiva función de transferir carga al grupo CO aceptor. La reversibilidad del proceso de fotoinducción de carga a distancia es analizada a través de la protonación del sustituyente  $N[Me]_2$ , los resultados que en esta tesis se presentan señalan que, en tales condiciones, el sustituyente pierde por completo su capacidad de ceder carga. Así, el sustituyente se constituye en un agente modulador de la carga transferida a distancia.

Finalmente, un análisis de la rigidización de la estructura electrónica en moléculas modelos por ciclación de estructuras vinílicas en sistemas

aromáticos [*o*-hidroxi-benzalacetona y ácido cinámico], mediante cálculos CNDO/S-CI, han permitido concluir que el anillo tipo pirona de la cumarina resultaría químicamente similar a la ciclación de una cadena alifática con un grupo CO sustituido con un OH [ácido cinámico]. El efecto desestabilizador sobre la energía de la transición  $n-\pi^*$  del grupo OH -unido al grupo CO del ácido cinámico- aproxima a éste al primer estado electrónico excitado  $\pi-\pi^*$ , y el cruce de estados se hace efectivo en la cumarina. Como consecuencia de la ciclación de la cadena alifática, su sustitución en la posición *orto* del anillo aromático, hace que la transición  $\pi-\pi^*$  ( $I_{L_b}$ ) se estabilice y pueda ser resuelta espectroscópicamente.

No obstante la rigidización del sistema  $\pi$  en la molécula de cumarina, no contribuye hacer más efectivo el proceso de transferencia de carga intramolecular a distancia.

## Capítulo I

### Introducción

Los sistemas moleculares de tipo aromático que contienen el grupo carbonilo [C=O], constituyen una importante serie de moléculas orgánicas cuyas propiedades químicas están fuertemente determinadas por la presencia de este grupo funcional. Desde un punto de vista estructural, estas entidades moleculares presentan tanto en estado fundamental como excitado, una amplia gama de propiedades moleculares que determinan su comportamiento fotofísico y fotoquímico (1,2). Así, cuando son excitadas a nivel electrónico, la complejidad de su estructura electrónica en estos estados excitados aumenta debido a interacciones entre el estado  $n,\pi^*$  del grupo carbonilo y los estados  $\pi,\pi^*$  del sistema aromático.

La alteración de la estructura molecular por incorporación de un sustituyente en el sistema aromático [Ar], produce reorganización de la estructura electrónica de éste, la reordenación de la estructura electrónica por efecto de sustituyentes dadores [D] y aceptores [A], en sistemas tipo Ar-A, D-Ar y D-Ar-A, genera, como consecuencia de la interacción a distancia entre los sustituyentes y el sistema aromático, un proceso intra-

molecular de migración de carga desde el grupo dador al grupo aceptor, en que el sistema  $\pi$  juega un rol fundamental. Este fenómeno de transferencia de carga intramolecular a distancia [TCI], ha sido de amplio interés por su relación con problemas esenciales en química, biología y procesos físicos luminiscentes (3).

Las reacciones de transferencias de carga, son muy importante en procesos de la química biológica (4). En ellas el medio es determinante en parámetros de activación y energía libres de reactantes y productos, a través de interacciones electroestáticas. En particular, el rol del solvente en la determinación de factores energéticos de la reacción constituyen la base de la teoría de Marcus (5-8), y de varios otros modelos cinéticos para reacciones de transferencia de carga (9-12). Estos modelos teóricos han sido exitosos en su aplicación experimental (13).

Para un tratamiento cuantitativo de la reactividad fotoquímica en función de la naturaleza de los estados excitados, la caracterización de la distribución electrónica es un aspecto fundamental. Aquí, los estados de transferencia de carga generan momentos dipolares en estado excitado, cuya magnitud puede ser varias veces más alta que la del estado fundamental (14), y, en consecuencia, determinan interacciones con el solvente que redundará en los mecanismos de desactivación luminiscentes. De ahí que para comprender el papel de la dinámica del solvente, es necesario determinar la escala de tiempo de relajación del solvente. Estudios recientes de la

dinámica de la desviación de Stokes resuelta en el tiempo de moléculas de prueba en solventes polares, ha revelado que la solvatación es generalmente caracterizada por una distribución del tiempo de relajación  $C(t)$  (13).

Ciertos compuestos aromáticos presentan una doble emisión fluorescente, que es atípica; ellos exhiben un tipo de fluorescencia en solventes nopolares y en solventes polares una anómala desviación al rojo (15-18). Recientes estudios permiten aseverar que el origen de esta doble emisión fluorescente [fluorescencia dual], es consecuencia del fenómeno de estados de transferencia de carga intramolecular torcida [TCIT], en ellos, el sistema  $\pi$  del dador y el aceptor están perpendiculares entre sí, unidos a través de un enlace flexible que permite rotar disminuyendo la conjugación orbital. Ello genera dos rotámeros, cada uno con una especificidad fotofísica responsable de la doble fluorescencia. Detallados estudios de la formación de TCIT muestran que la transferencia electrónica intramolecular precede la relajación del dieléctrico, no obstante que la participación del solvente en la formación de los estados de TCIT no está clara aún y es actualmente motivo de estudios (19).

La determinación de los estados de transferencia de carga y sus propiedades, se logra mediante una asignación sistemática de series moleculares complementadas por la medición experimental de los momentos dipolares del estado excitado a través de estudios de polarización de la fluores-

cencia (20, 21), cuando procede, y por medición del efecto del solvente, en la absorción y espectro de emisión (22, 23).

En el laboratorio de Luminiscencia y Estructura Molecular, previo al desarrollo de esta tesis, se han estudiados diferentes compuestos tipo D-Ar-A, tanto en estado fundamental como excitado. Los resultados de estos estudios muestran que la transferencia de carga fotoinducida depende de la naturaleza del sustituyente, así como también de la estructura aromática del anillo (24-27). A su vez en estado fundamental, ha sido posible determinar la migración de carga entre el grupo dador y aceptor a través del conducto aromático- $\pi$  del anillo, el que para estos efectos, participa como un ducto conductor de la carga que se transfiere. La carga transferida es el resultado de la interacción a distancia entre ambos grupos, viéndose desde un punto de vista experimental, alterada la frecuencia vibracional o la constante de fuerza de estiramiento del enlace del grupo aceptor (28,29).

El análisis de la distribución electrónica en estado excitado, por métodos teóricos, basados en configuraciones localmente excitadas en sistemas electrónicos tipo  $\pi$  dador-fenilo-aceptor (30), ha inducido a despreciar el rol que juega el sustituyente como grupo dador de carga, estimándose el proceso de transferencia de carga intramolecular fundamentalmente entre el anillo y el grupo funcional aceptor. Sin embargo, la consideración de estos estudios en un modelo más completo de cálculo de molécula total, a través de métodos de cálculo semiempíricos del tipo OM-IC, conduce a una

descripción de los estados  $\pi,\pi^*$ , en que se establece la naturaleza de la transferencia de carga fotoinducida en función del efecto de ambos sustituyentes. En efecto, en estudios de bencenos, benzaldehídos y acetofenonas *para*-sustituidos (24, 26, 27), se ha podido establecer una ordenación de los sustituyentes dadores en cuanto a su capacidad de ceder carga en estado excitado. Estos se disponen en forma creciente según la serie:



Con la particularidad de que, tanto el grupo dador como el grupo aceptor, están directamente unidos al sistema aromático.

Los procesos de transferencia electrónica ocurren aún bajo condiciones térmicas o fotoquímicas diversas. Variadas evidencias experimentales han permitido concluir que la transferencia electrónica, térmica o fotoinducida, pueden ocurrir entre especies separadas por una distancia que significativamente excede la suma de los radios de van der Waals. En efecto muchos procesos biológicos, incluyendo las primeras etapas de la fotosíntesis, manifiestan el fenómeno de transferencia electrónica a larga distancia (31).

La transmisión del efecto electrónico del sustituyente en estado fundamental a través de sistemas insaturados en cetonas aromáticas  $\alpha,\beta$ -etilénica, ha sido estudiado correlacionando frecuencias de estiramiento del grupo carbonilo con parámetros de Hammett (32). Estas cetonas presentan conformeros s-cis y s-trans. No obstante la existencia de estos isómeros, los estudios reportan grado de coplanaridad similar, por lo que el valor del coeficiente de transmisión del efecto electrónico no es significativamente dependiente de la naturaleza del conformero (33).

Por otro lado, sistemas aromáticos con cadenas de polienos conjugados, son moléculas de alto interés para ser estudiadas desde la perspectiva de fenómeno de transferencia de carga. Compuestos de estas características, que poseen un grupo dador y un grupo aceptor ubicados en extremos opuestos de la cadena poliénica, presentan interesantes propiedades fotofísicas y procesos de transferencia de carga intramolecular en estado excitado, como se ha podido observar en estilbenos (34, 35), bifenilos (34, 36, 37), polifenilos (34) y oligoacetilenos (38). Además, tales polienos poseen propiedades electrocrómicas (39), semiconductoras (40) y de óptica no lineal (41), etc. Pueden usarse también como pruebas para potencial de membranas (42) o micropolaridad (43), y presentan además analogías con el pigmento visual retinal en la rodopsina (44). Un trabajo reciente en benzoditio y dimetilamino como base para una cadena poliénica con un máximo de ocho dobles enlaces conjugado y distintos grupos aceptores, ha demostrado que el máximo de absorción y de fluorescencia, y

su comportamiento frente a solventes de creciente polaridad, están en concordancia con el proceso de transferencia de carga intramolecular a larga distancia. La cadena poliénica se comportaría como un conductor molecular y sería dependiente de la estructura y de la naturaleza del grupo dador y grupo aceptor que esta presente (45).

### 1.1 Objetivos de la tesis

Con el objeto de ahondar en el conocimiento entre estructura molecular y estructura electrónica que regulan las propiedades conductoras del sistema  $\pi$  en estado excitado para sistemas tipo D-Ar-A, se propone en esta tesis como propósito:

1. Estudiar el rol del sustituyente como modulador de la transferencia de carga intramolecular fotoinducida en sistemas D-Ar-A para los sistemas moleculares: Cinamaldehido, 4-Fenil-3-buten-2-ona, 4-[4-metilfenil]-3-buten-2-ona, 4-[4-hidroxifenil]-3-buten-2-ona, 4-[4-metoxifenil]-3-buten-2-ona, 4-[4-aminofenil]-3-buten-2-ona, 4-[4-dimetilaminofenil]-3-buten-2-ona. Estos sistemas se representan por:



con X = -H, -Me, -OH, -OMe, -NH<sub>2</sub>, -N[Me]<sub>2</sub> (figura 1.1)

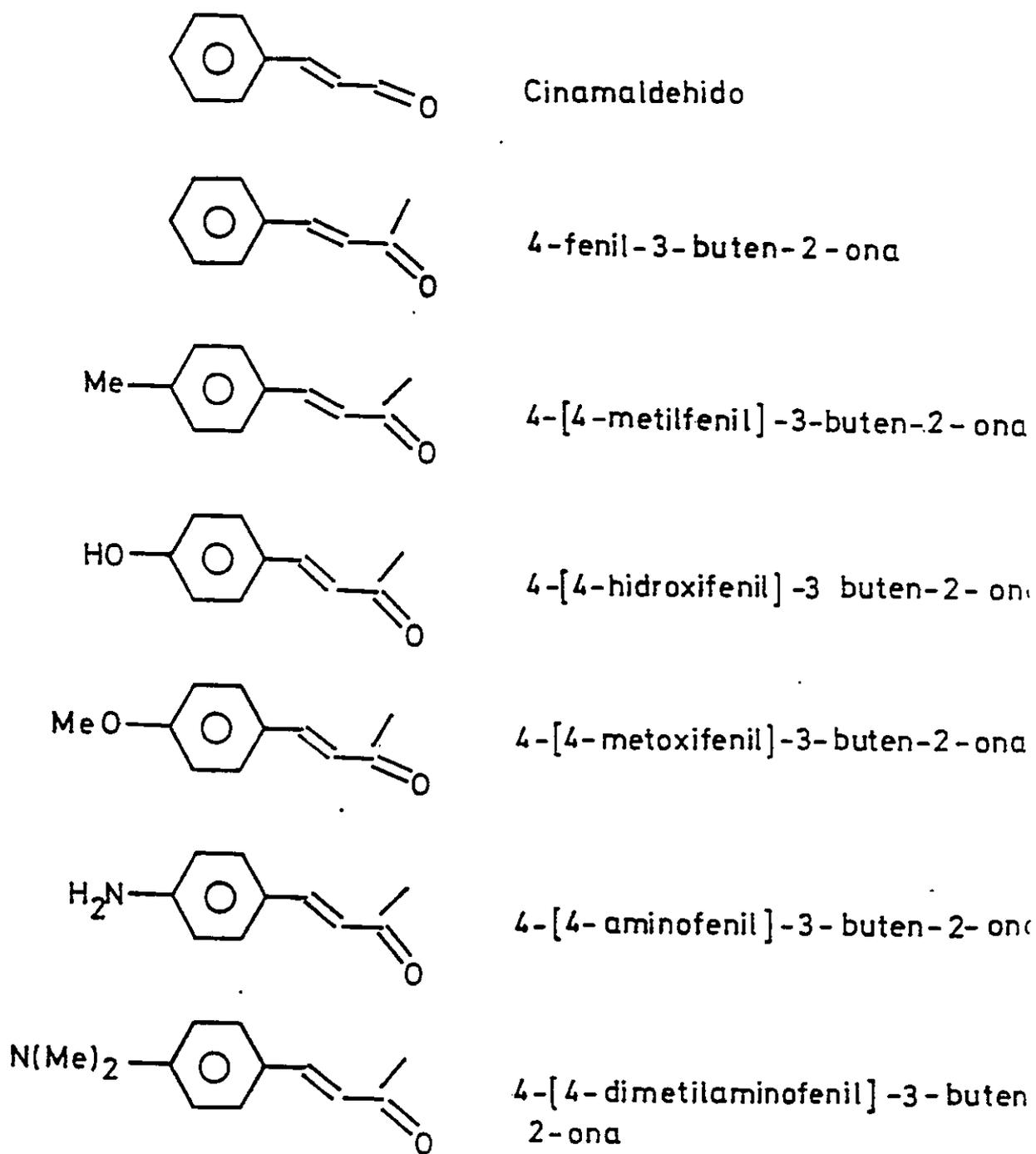


Figura 1.1

El conjunto de sistemas moleculares elegidos constituyen una serie de compuestos aromáticos *p*-sustituídos con sustituyentes que tienen diferente capacidad dadora de carga. Es de interés caracterizar sistemáticamente la capacidad aceptora de carga del grupo [C=O] unido al anillo aromático a través de una cadena vinílica; así también es de interés analizar el comportamiento del sistema  $\pi$  molecular como un todo.

2. Caracterizar el comportamiento del grupo carbonilo [C=O] como aceptor de carga, en sistemas aromáticos en los que al grupo aceptor el anillo se une por medio de un puente olefínico conjugado de largo variable. Para ello se han seleccionado las siguientes moléculas:

Benzaldehído(B), Acetofenona (A0), Cinamaldehído (C), 4-Fenil-3-buten-2-ona(A1), 6-Fenil-3,5-hexadien-2-ona (A2), 8-Fenil-3,5,7-octatrien-2-ona (A3). Los sistemas moleculares elegidos responden al siguiente esquema general:



con  $n = 0,1,2,3$  y  $6$  e  $\text{Y} = -\text{H}, -\text{CH}_3$  (figura 1.2)

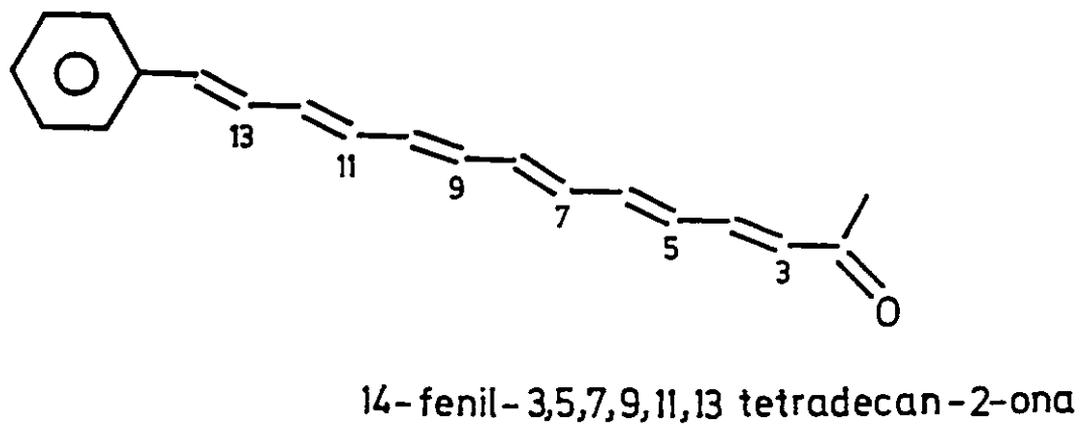
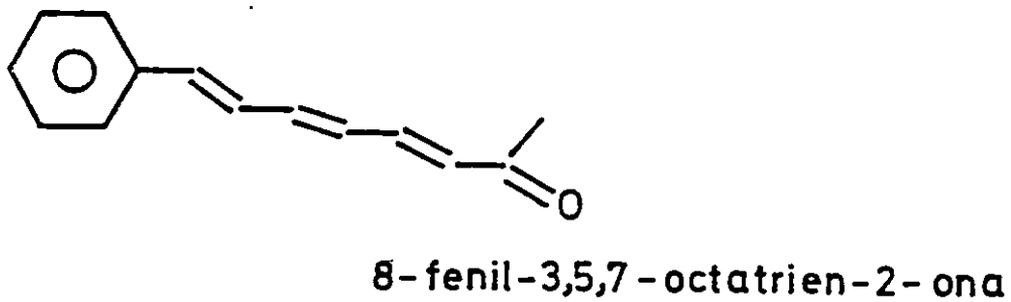
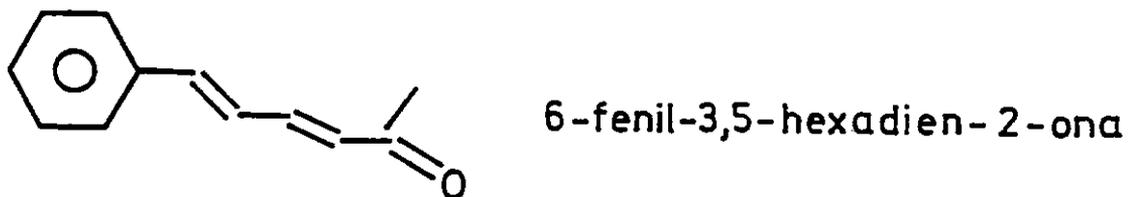
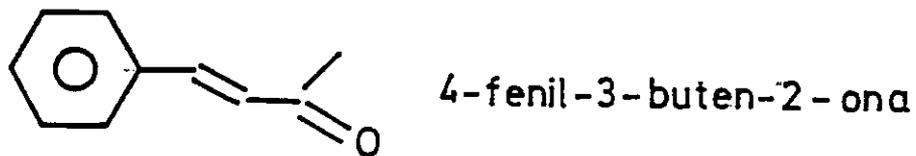
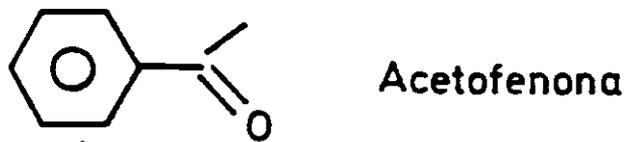
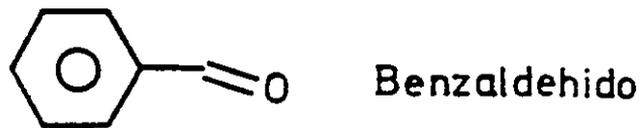


Figura 1.2

El interés fundamental en esta serie es caracterizar la capacidad conductora del esqueleto molecular por donde transcurre el proceso de transferencia de carga, como función del número de dobles enlace de la cadena olefínica por medio de la cual se une a un anillo aromático no sustituido.

3. Estudiar la influencia de la ciclación de la estructura molecular sobre la estructura electrónica, y su relación con el comportamiento del sistema  $\pi$  en la migración de carga desde el grupo dador al grupo  $[C=O]$  como aceptor de carga. Se han considerado los sistemas modelos: 4-[2-hidroxifenil]-3-buten-2-ona, 3-fenil-2-propenóico; estas moléculas, al ciclarse la cadena alifática que las componen, dan lugar a un anillo tipo pirona, y en consecuencia generan un sistema molecular de doble anillo conocido como Cumarina. (figura 1.3). En relación a este punto es de interés en esta tesis analizar las consecuencias que la disposición estructural de mayor rigidez en la cumarina, respecto de los sistemas aromáticos que poseen una cadena vinílica con un  $[C=O]$  terminal, tiene sobre el sistema  $\pi$  de estas moléculas y las consecuencias de ello en el proceso de migración de carga fotoinducido.

En esta tesis, el estudio de estructura electrónica se realiza experimentalmente mediante espectroscopía de absorción UV-Visible. En tanto la asignación y caracterización de estados electrónicos, las correspondientes energías de las transiciones electrónicas y las densidades de

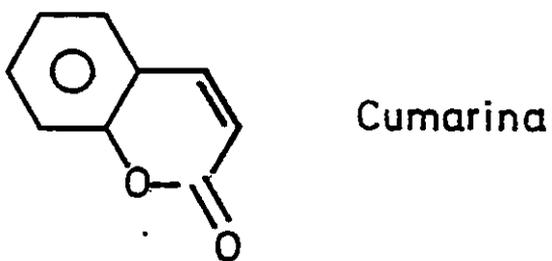
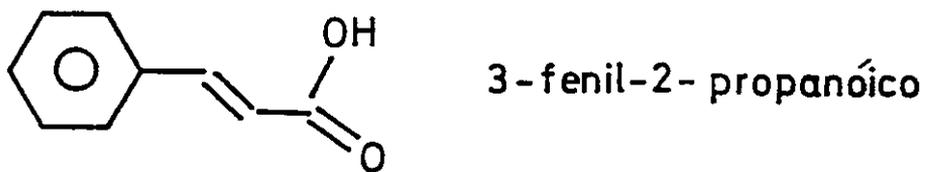
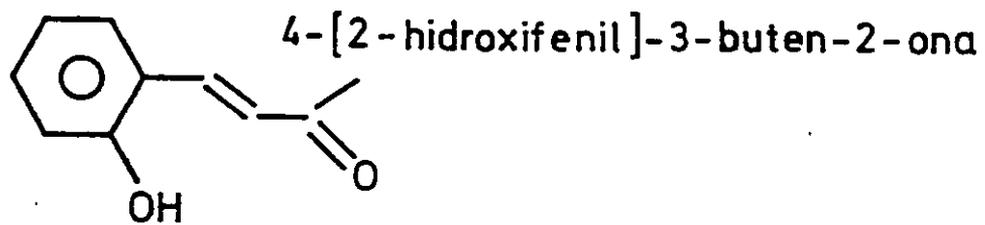


Figura 1.3

carga, se obtienen de resultados teóricos de cálculos computacionales de orbitales moleculares de tipo semiempíricos en la aproximación CNDO/S-CI (46, 47) y MNDO (48).

## 1.2 Aspectos teóricos

En general, todas las especies moleculares en solución, estudiadas en esta tesis presentan dos tipos de transiciones electrónicas en la región del ultravioleta cercano: transiciones  $n-\pi^*$  que se localizan preferentemente en el plano perpendicular al plano molecular, y en las que el Oxígeno del grupo carbonilo tiene una gran participación mediante sus electrones no enlazantes; y transiciones  $\pi-\pi^*$  localizadas en el plano molecular, las que son clasificadas en este trabajo según la nomenclatura propuesta por Platt (49), reconociéndose y asignándose las bandas correspondientes a los estados excitados  ${}^1L_b$  y  ${}^1L_a$ . Puesto que el interés de este trabajo se centra en el efecto del sustituyente dador y su influencia en la conducción de carga a través del sistema  $\pi$ , no se analizará la transición de naturaleza  $n-\pi^*$ .

Las bandas electrónicas correspondientes a las transiciones de los estados  ${}^1A-{}^1L_b$  y  ${}^1A-{}^1L_a$ , son claramente apreciables y distinguibles en los espectros de absorción UV-Visible de Benzaldehído y Acetofenona. Sin embargo, en los restantes sistemas moleculares, estas se presentan bajo una única y bien definida banda espectral que incluye a las transiciones electrónicas  ${}^1A-{}^1L_b$  y  ${}^1A-{}^1L_a$ . Esta situación se va modificando en la serie de



cetonas aromáticas *p*-sustituidas, según sea la naturaleza del sustituyente, evidenciándose en la serie molecular un cruce de estados, el que se manifiesta con mayor claridad en el registro espectral de la 4-[4-dimetilaminofenil]-3-buten-2-ona.

En el proceso de transferencia de carga intramolecular fotoinducido a distancia, tiene lugar un desplazamiento de carga desde el grupo dador al grupo aceptor de carga. Desde un punto de vista espectroscópico, la banda de transferencia de carga es una transición electrónica que conlleva un proceso de redistribución de carga en la molécula, de manera que la densidad de carga que pierde el grupo dador se localiza en el conjunto de átomos que conforman el resto de la estructura, principalmente centrado en el grupo aceptor. Como consecuencia de esta reordenación de carga, el estado excitado se caracterizará por un mayor momento dipolar que el estado fundamental. Esta diferencia de momentos dipolares entre ambos estados electrónicos es dependiente de la naturaleza y magnitud de la interacción a distancia dador-aceptor de los grupos involucrados; en consecuencia, la banda de transferencia de carga debería estabilizarse en mayor grado en solventes más polares. Este hecho constituye uno de los criterios experimentales para la asignación de la banda de transferencia de carga.

Desde un punto de vista teórico, por primera vez Mc Glynn y colaboradores (26) presentaron un estudio de distribución de carga basados en un

desarrollo de cálculo de molécula total mediante métodos semiempíricos. De acuerdo a dicho porcedimiento la densidad de carga que pierde el dador en la transición electrónica entre los orbitales moleculares  $r(k) \leftarrow l(k)$  corresponderá a:

$$f(d) = \left[ \sum_i d_i^2 \right] l(k) - \left[ \sum_i d_i^2 \right] r(k) \quad (\text{ec. 1})$$

y a su vez la variación de carga esperada en el grupo aceptor será:

$$f(a) = \left[ \sum_i a_i^2 \right] r(k) - \left[ \sum_i a_i^2 \right] l(k) \quad (\text{ec. 2})$$

donde,  $d_i$  y  $a_i$  son los coeficientes CLOA del  $i$ -ésimo orbital atómico de cada uno de los átomos pertenecientes al grupo dador o aceptor de carga en el orbital molecular  $r(k)$  o  $l(k)$ . Por tanto, una medida del grado de transferencia de carga intramolecular fotoinducida, para la transición electrónica entre los orbitales moleculares  $r(k) \leftarrow l(k)$ , en un modelo de cálculo químico cuántico de orbitales moleculares de tipo semiempírico, que incluye interacción de configuración queda expresada por la ecuación 3:

$$F = f(a) + f(d) = \sum_k X(k) \left[ \left[ \sum_i a_i^2 - \sum_i d_i^2 \right] r(k) - \left[ \sum_i a_i^2 - \sum_i d_i^2 \right] l(k) \right]$$

$X(k)$ , representa el coeficiente de participación de la *k-ésima* transición que considera el procedimiento de interacción de configuración en la generación de estados electrónicos excitados multiconfiguracionales.

## Capítulo II

### Materiales y Métodos

#### 2.1 Materiales

##### 2.1.1 Solutos y solventes

Benzaldehído, Acetofenona, 3-fenil-2-propenal (Cinamaldehído), 3-fenil-2-propenóico (ácido Cinámico) y Cumarina, son de origen comercial [Merck y Aldrich]. En tanto los compuestos: 4-[4-metilfenil]-3-buten-2-ona (*p*-metilbenzalacetona), 4-[4-metoxifenil]-3-buten-2-ona (*p*-metoxibenzalacetona), 4-[4-dimetilaminofenil]-3-buten-2-ona (*p*-dimetilaminobenzalacetona), 4-[2-hidroxifenil]-3-buten-2-ona (*o*-hidroxibenzalacetona), se sintetizaron por reacción del correspondiente benzaldehído con acetona en ambiente básico, según el procedimiento de síntesis indicado para una reacción de condensación de Claisen-Schmidt (50). El 6-Fenil-3,5-hexadien-2-ona (Cinamalcetona), se obtuvo por condensación del cinamaldehído con acetona según la reacción indicada precedentemente.

Los solventes utilizados: acetonitrilo, diclorometano, metanol y ciclohexano, son de procedencia Merck y Aldrich, y de calidad espectroscópica. También se empleó ácido clorhídrico grado p.a. Merck y agua destilada.

## 2.2 Métodos experimentales

### 2.2.1 Purificación de solutos y solventes

Todos los solutos producto de la síntesis son extraídos del balón de reacción con eter etílico, siendo éste eliminado posteriormente por simple evaporación. Para su purificación, los cristales son disueltos en ciclohexano hasta saturación y a su vez recristalizados en mezcla de ciclohexano-etanol para ser luego sublimados a presión reducida. La única excepción y en la etapa final de este procedimiento, lo constituyó la destilación a presión reducida de la 4-[4-metilfenil]-3-buten-2-ona (*p*-metilbenzalacetona). Finalmente en un equipo Bruker de 300 Mhz., son registrados los espectros R.M.N.

Los solutos de origen comercial en estado sólidos, tales como Cumarina y ácido Cinámico fueron purificados por sublimación a presión reducida; en cambio los líquidos, Benzaldehidos y Acetofenona lo fueron por destilación a presión reducida.

Los solventes fueron empleados en idénticas condiciones a las entregadas por el proveedor, una vez que se verificó que no mostraban una absorbancia anormal en el rango UV y visible.

### 2.2.2 Espectroscopía de absorción UV-Visible

Se registraron los espectros de absorción en solución en condiciones ambientales de temperatura y presión de 25° C y 1 atm. aproximadamente.

Los correspondientes registros espectrales se efectuaron en un espectrofotómetro de absorción UV-Vis-NIR Cary-17 de doble haz, equipado con una lámpara de descarga de deuterio para el rango UV y otra de filamento de tungsteno para el Vis-NIR. La resolución del instrumento en la escala 0-1 de absorción es 0.005 unidades, y de 0.1 nm en la longitud de onda.

Se utilizaron celdas de cuarzo UV-SUPRASIL de 10 mm de paso óptico, en cada caso la referencia fue el solvente puro.

De los registros espectrales se determinaron los parámetros espectroscópicos que caracterizan los estados electrónicos excitados singuletes de interés para esta tesis:

- i) posiciones de banda y energías de los estados singuletes,

- ii) coeficientes de absortividad molar en el máximo de la banda espectral,
- iii) fuerza del oscilador.

Los espectros de absorción UV-visible fueron registrados en el rango espectral de 200 nm a 400 nm y bajo las siguientes condiciones instrumentales:

- i) ancho de banda espectral de 0.2 nm,
- ii) fidelidad de la pluma igual a dos,
- iii) una velocidad de barrido correspondiente a 0.2 nm/s y una velocidad para la movilidad del papel de 6 nm/pulgada.

Todas las soluciones se prepararon al momento de uso, a temperatura ambiente, en el rango de 1 mM, previa pesada en una balanza SARTORIUS 2434 de sensibilidad 0.01 mg, siendo luego aforadas a 5 ml. De estas soluciones madre se adicionan a la celda de la muestra, que contiene 3 ml del respectivo solvente, alícuotas sucesivas de ellas con una micropipeta de desplazamiento marca SMI, que posee un rango de volumen seleccionable que incluye desde los 3 a 50  $\mu$ l, de manera de obtener varios registros espectrales que permitieron verificar el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer en todo el rango de concentraciones en que se trabajó.

### 2.2.2.1 Frecuencias de máximos de absorción UV-Visible

La posición de los máximos de absorción UV-Visible se determinó midiendo la longitud de onda del máximo de cada banda, registrado a una velocidad de barrido correspondiente a 0.05 nm/s y una velocidad de movilidad del papel de 1.5 nm/pulgada.

### 2.2.2.2 Coeficientes de absortividad molar

Los coeficientes de absorción molar fueron calculados a partir de los espectros de absorción. De acuerdo a la ley de Lambert-Beer éste está definido por la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \frac{\log \left[ \frac{I_0}{I_t} \right]}{lc} \quad (\text{ec. 4})$$

donde  $I_0$  e  $I_t$  son las intensidades de la luz incidente y transmitida respectivamente,  $l$  la longitud de paso óptico y  $c$  la concentración de la sustancia absorbente.

### 2.2.2.3 Fuerza del oscilador

Para todas las moléculas estudiadas se han evaluado experimentalmente la fuerza del oscilador para la banda de absorción y para ello se ha utilizado la siguiente expresión:

$$F . osc . = f = 4 . 315 * 10^{-9} * \int \epsilon(\nu) d(\nu) \quad (ec. 5)$$

donde  $\epsilon(\nu)$  es el coeficiente de absorción molar a una frecuencia dada, y  $\nu$  la frecuencia en  $\text{cm}^{-1}$  para cada longitud de onda del rango de barrido del espectro de absorción. La integral de la ecuación 5 ha sido evaluada numéricamente por medio del procedimiento de Simpson discreto.

### 2.3 Métodos teóricos

Se calcularon teóricamente parámetros espectroscópicos a través de cálculos de orbitales moleculares del tipo semiempíricos CNDO/S-CI (46). La metodología utilizada, basada en la aproximación ZDO, calcula las funciones de ondas del estado fundamental, luego crea configuraciones de estados excitados usando interacción de configuración [IC] (51) para monoexcitaciones en las que participan orbitales virtuales del estado fundamental;

obteniendo la energía de los estados excitados, momentos dipolares de transición y polarización de las transiciones. Este método comprende dos etapas:

- i) construcción de orbitales moleculares CNDO a través de un cálculo CLOA-OM-SCF con todos los electrones de valencia,
- ii) generación de estados espectroscópicos por interacción de configuración. El grado de mezcla de los estados depende principalmente de la diferencia de energía entre ellos.

El archivo de entrada requiere, entre otros, definir el número de interacción de configuración, forma de cálculo para las integrales bicéntricas y las coordenadas cartesianas del sistema molecular. En este estudio se usó la mejor geometría en fase gas obtenida con cálculos de orbitales moleculares MNDO (48) basada en la aproximación NDDO, las integrales de repulsión bicéntricas fueron calculadas usando la aproximación de Mataga (47), a la vez que se consideraron las 45 primeras monoexcitaciones en el procedimiento de interacción de configuración.

El archivo de resultados contiene: matriz de distancias interatómicas, densidades electrónica y densidades de carga del estado fundamental y de los estados excitados, funciones propias y sus correspondientes valores propios, matriz densidad, momento dipolar del estado fundamental y

excitados con sus componentes cartesianas, energías de las transiciones entre las configuraciones desde el estado fundamental y primer excitado con su fuerza de oscilador y polarización correspondiente, además la matriz de composición IC de los diferentes estados.

### 2.3.1 Cálculos de densidades de carga y momentos dipolares de los estados electrónicos

El reordenamiento de los electrones producto de la transición electrónica entre los estados fundamental y excitado, modifica la distribución de la carga en la molécula; en la aproximación de carga puntual se consideran ordenamientos parcializados en diferentes centros, para los cuales la densidad electrónica en el centro  $n$  y en el estado excitado  $j$  es:

$$Q_{jn}^* = Q_{on} + \sum_k^{SCF} c_{kj}^2 [ c_f^2(n) - c_i^2(n) ] \quad (\text{ec. 6})$$

$Q_{on}$  representa la densidad de carga en el centro  $n$  en el estado fundamental,  $c_{kj}^2$  corresponde a la ponderación de la  $k$  configuración  $SCF$  en el estado excitado IC  $j$  y  $c_f^2(n)$ ,  $c_i^2(n)$  son los coeficientes de la matriz densidad de carga para el orbital molecular final e inicial en el centro

$n$ . La densidad de carga eléctrica en el centro  $n$ , para el mismo estado excitado  $j$  es:

$$q_{jn}^* = Z_n - Q_{jn}^* \quad (\text{ec. 7})$$

donde  $Z_n$  es el número atómico del centro  $n$ .

### 2.3.2 Momentos dipolares de los estados electrónicos excitados

El reordenamiento de la carga como consecuencia de la transición electrónica, determina un momento dipolar del estado excitado que corresponde a:

$$\mu = 4.80325 * \sum_n^N q_{jn}^* * r_n \quad (\text{ec. 8})$$

donde  $r_n = (X_n, Y_n, Z_n)$ , representa las coordenadas cartesianas del centro  $n$  en Å, 4.80325 es un factor de conversión del momento dipolar en unidades Debye. En el evento que, en la ec. 8  $q_{jn}^* = q_{0n}$ ,  $\mu$  corresponde al momento dipolar del estado fundamental. La variación absoluta del

momento dipolar del estado excitado  $j$  respecto del estado fundamental está dada por:

$$\Delta\mu = |\mu_j| - |\mu_0| \quad (\text{ec. 9})$$

### 2.3.3 Asignación de estados electrónicos

Para ejecutar los cálculos, los sistemas moleculares objeto de estudio fueron ubicados en el plano (x,y), orientando a las moléculas de tal manera que el eje x coincidiera con el eje largo de cada molécula, que es a su vez colineal con el eje dador-aceptor.

Para la asignación de las banda de absorción electrónicas se usó la nomenclatura propuesta por Platt (49). Para ello se consideraron los parámetros espectroscópicos de absorción experimentales y los obtenidos con el método de cálculo semiempírico CNDO/S-CI. Además se compararon el orden de magnitud y precisión de las energías de transición y fuerzas del oscilador experimentales y teóricas. La asignación se complementó considerando además otros criterios tanto experimentales como teóricos, como ser el coeficiente de absorptividad molar y la polarización de la transición respectivamente.

## Capítulo III

### Resultados

#### 3.1.- Sistemas moleculares tipo $p$ -D-Ar-CH:CH-CO

##### 3.1.1 Espectros de Absorción UV

Los correspondientes espectros de absorción registrados en solución de ciclohexano, diclorometano, metanol y acetonitrilo, para los sistemas moleculares estudiados: cinamaldehido,  $p$ -metil-benzalacetona,  $p$ -metoxi-benzalacetona y  $p$ -dimetilamino-benzalacetona se observan en las figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4. En estos espectros es posible apreciar banda anchas bien definidas y sin estructura.

El cinamaldehido muestra para todos los solventes una única banda (fig. 3.1). En ciclohexano se aprecia una banda intensa centrada en los 280 nm, la que presenta un corrimiento al rojo dependiendo de la polaridad del solvente. Así, en un solvente más polar como diclorometano, esta banda se sitúa en torno a los 290 nm apreciándose además una pérdida de intensidad en relación a la observada en ciclohexano. En metanol, solvente polar con el cual el soluto puede establecer puentes de hidrógeno, la única banda que muestra el cinamaldehido en el rango espectral de trabajo también se corre

## Espectros de Absorción UV-Visible Cinamaldehido

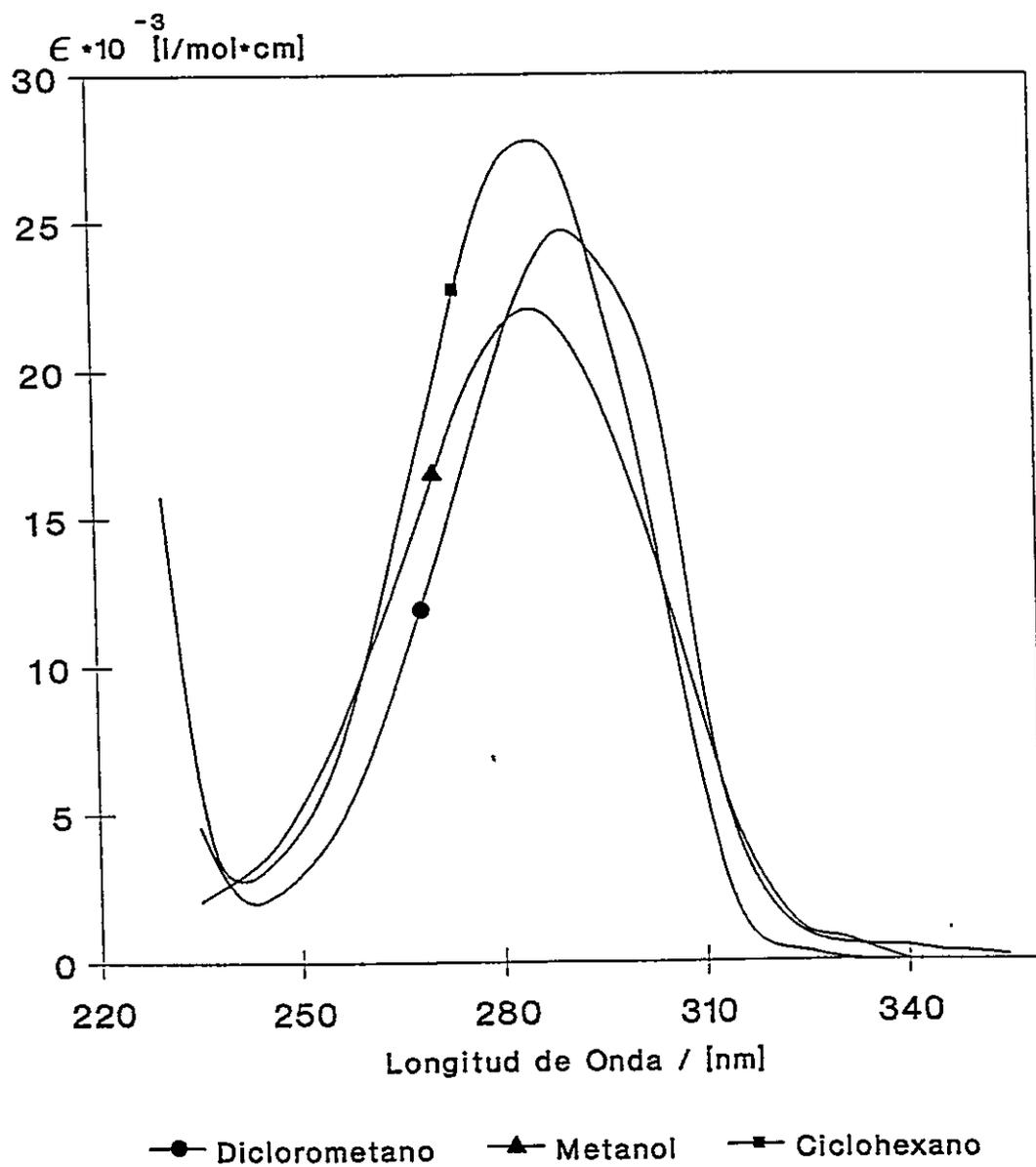


Figura 3.1

## Espectros de Absorción UV-Visible p-Me-Benzalacetona

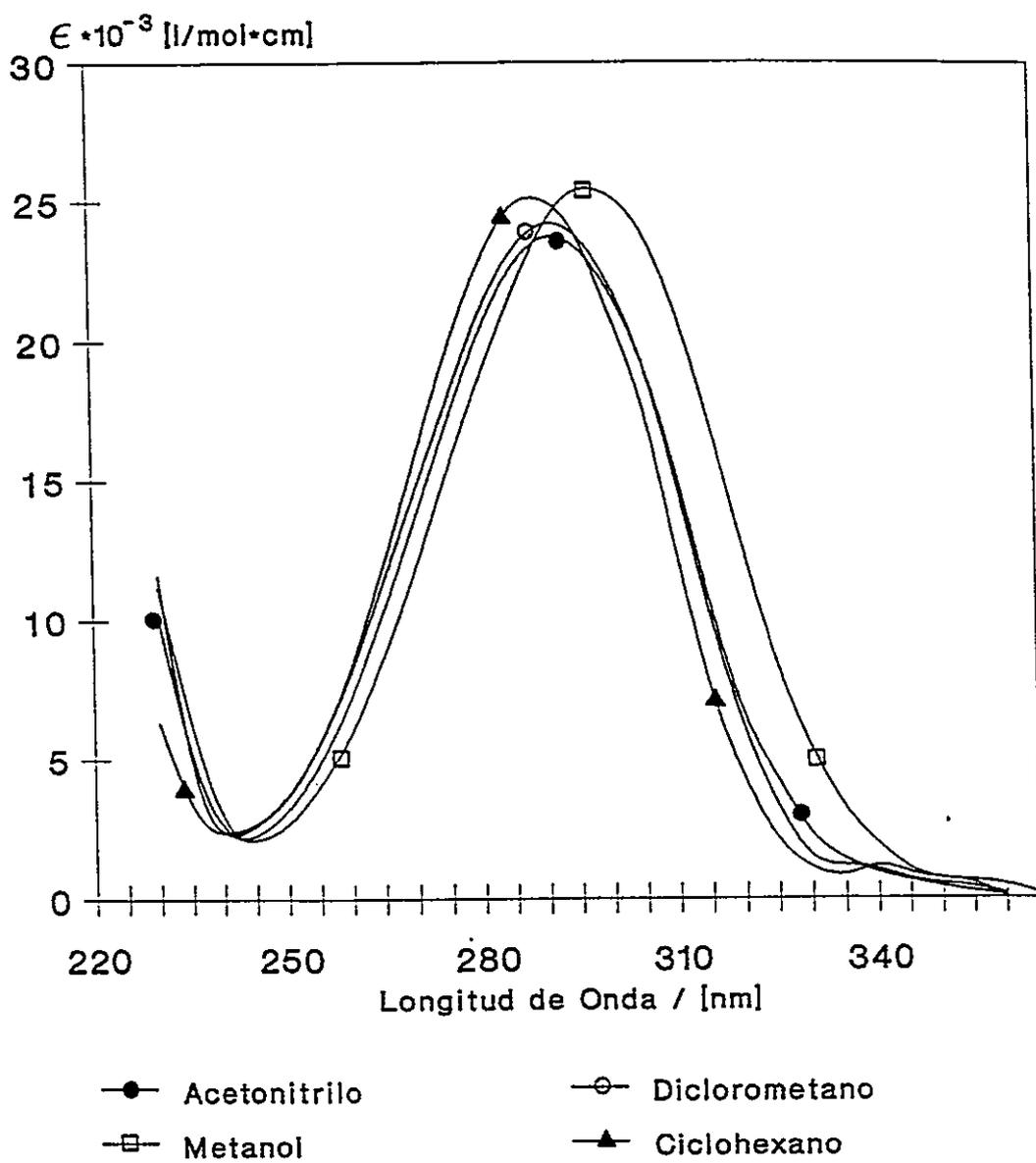


Figura 3.2

## Espectros de Absorción UV-Visible p-OMe-Benzalacetona

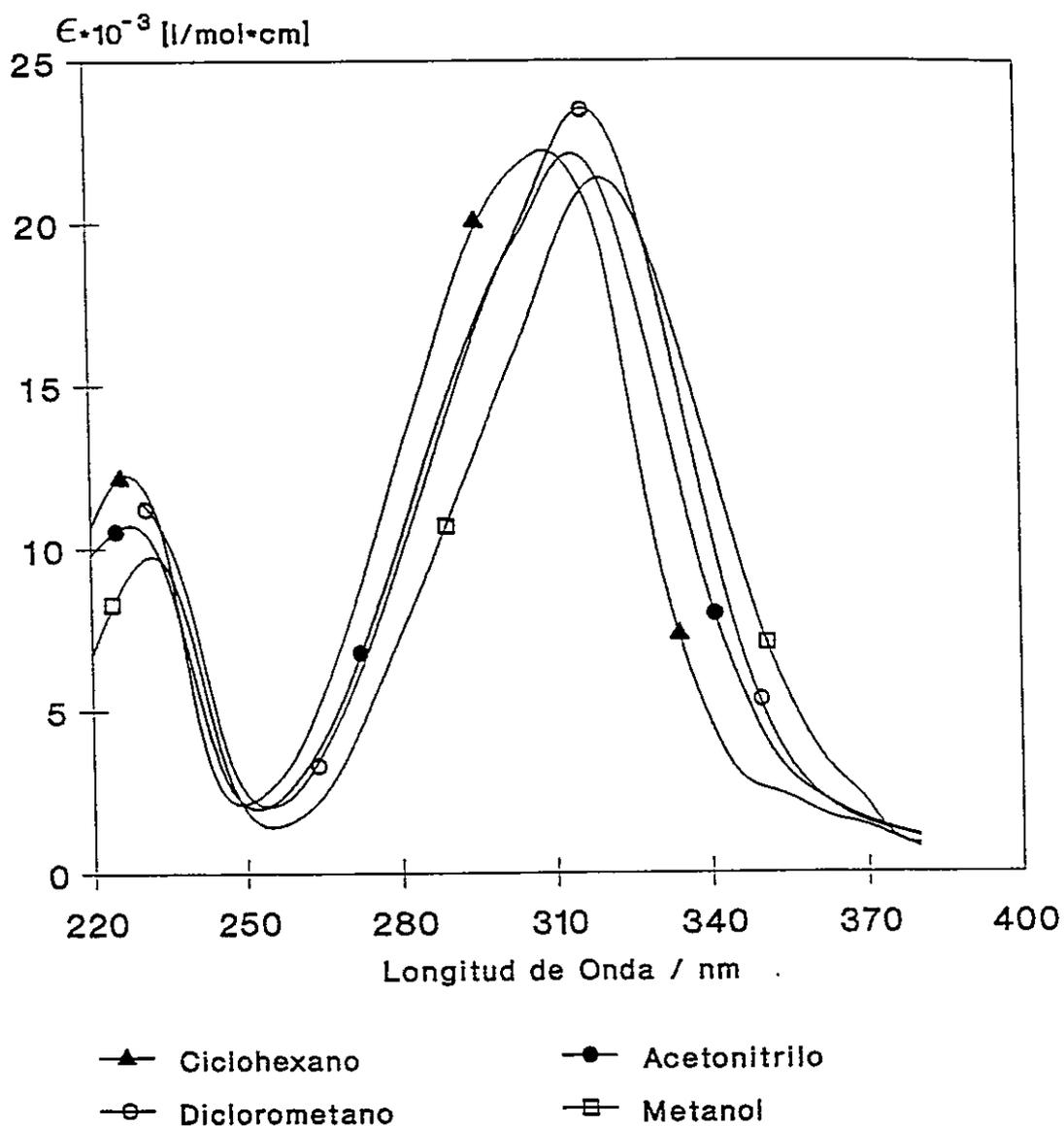
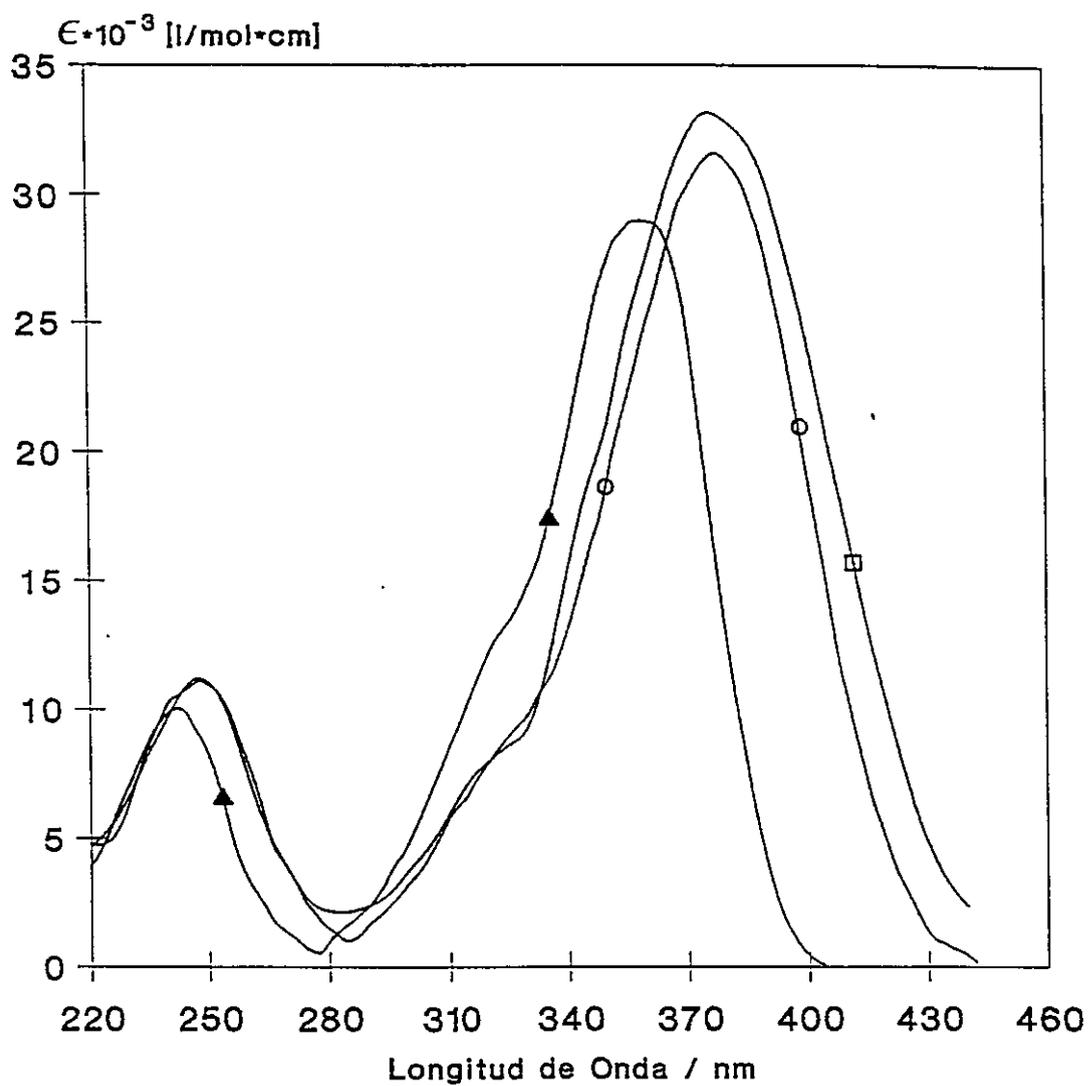


Figura 3.3



### Espectros de Absorción UV-Visible p-N[Me]<sub>2</sub>-Benzalacetona



▲ Ciclohexano    ○ Diclorometano    □ Metanol

Figura 3.4

al rojo respecto a la posición vista en ciclohexano, no obstante la estabilización de esta banda es de menor cuantía que la mostrada en diclorometano.

La *p*-metil-benzalacetona (fig. 3.2), muestra en general un padrón espectral similar al descrito para el cinamaldehído. En ciclohexano el máximo de la única banda se ubica próximo a los 290 nm, es de mayor intensidad que lo observado para los demás solventes, no obstante es una banda menos intensa que la del cinamaldehído en el mismo solvente. Esta banda es sensible a la polaridad del solvente apreciándose un corrimiento al rojo al pasar a diclorometano y acetonitrilo; en ambos casos el máximo de ella está próximo a los 300 nm.

Por otro lado la *p*-metoxi-benzalacetona presenta la banda de mayor intensidad en diclorometano y no en ciclohexano (fig. 3.3). En diclorometano y acetonitrilo esta banda se ubica en posición cercana a los 315 nm, en cambio en solvente ciclohexano está situada en los 310 nm, por lo que se evidencia también un corrimiento al rojo dependiendo de la naturaleza y polaridad del solvente. Hay sí un aspecto adicional en los registros espectrales de este sistema molecular que lo diferencia de los dos primeros, aparece un hombro en la región izquierda de la banda, ( $\approx 300$  nm), este efecto se manifiesta con mayor firmeza en acetonitrilo.

En la *p*-dimetilamino-benzalacetona se mantiene en general el desplazamiento al rojo de todo el registro espectral independientemente del tipo de

solvente como es posible observar por la posición del máximo de banda (fig. 3.4); en este caso además se aprecia claramente la aparición de una nueva banda en la zona comprendida entre los 200 a 250 nm, fenómeno que se manifestaba ya en los registros espectrales de la molécula de *p*-metoxibenzalacetona y que para los otros sistemas moleculares se situaba a mayor energía. Por otro lado, en la banda intensa situada en la región comprendida entre los 300 y 430 nm, se aprecia ahora con mayor claridad la existencia de una banda que comienza a emerger en lado izquierdo de esta banda principal.

La longitud de onda del máximo de absorción, coeficiente de absortividad molar en el máximo de la banda y fuerza del oscilador para todas estas especies se muestran en la Tabla I.

De la inspección de la Tabla I, se aprecia una desviación al rojo en la longitud de onda del máximo de la banda de absorción dependiendo de la naturaleza del sustituyente. Este fenómeno se manifiesta en todos los solventes empleados. Así, la dependencia entre la naturaleza del sustituyente y la desviación al rojo de la longitud de onda del máximo absorción sigue el siguiente orden empírico:



Tabla I

Longitud de onda de máximos de absorción  $\lambda_{max}$  (nm), coeficientes de absorción molar máximo  $\epsilon_{max}$  (l/mol·cm) y fuerza del oscilador de la serie  $p$ -D-Ar-CH:CH-CO

Compuesto	Solvente	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max} \pm 1\%$	$f. osci. \pm 10\%$
Cinamaldehido	Ciclohexano	$280.8 \pm 0.2$	28700	0.61
	Metanol	$286 \pm 2$	23080	0.54
	Diclorometano	$286 \pm 2$	25280	0.56

$p$ -Me-BA	Ciclohexano	$289.5 \pm 0.5$	25750	0.58
	Metanol	$298.0 \pm 0.5$	25580	0.62
	Diclorometano	$297.0 \pm 0.5$	23840	0.49
	Acetonitrilo	$292.0 \pm 0.5$	23950	0.55

$p$ -OMe-BA	Ciclohexano	$310.0 \pm 0.5$	22220	0.52
	Metanol	$321.0 \pm 0.5$	21550	0.50
	Diclorometano	$317.5 \pm 0.5$	24250	0.56
	Acetonitrilo	$314.5 \pm 0.5$	22330	0.54

$p$ -N[Me] <sub>2</sub> -BA	Ciclohexano	$358 \pm 2$	28710	0.38
	Metanol	$384.0 \pm 0.5$	32900	0.64
	Diclorometano	$378.5 \pm 0.5$	31280	0.56
	Acetonitrilo	$374.0 \pm 0.5$	24980	0.46

### 3.1.2 Resultados Teóricos

Para el cálculo teórico de las transiciones electrónicas se ha adoptado el ordenamiento espacial de las moléculas de acuerdo al sistema de coordenadas cartesianas que se indica en la fig. 3.5.

En la Tabla II se presentan los resultados teóricos de cálculos CNDO/S-CI para la serie *p*-D-Ar-CH:CH-CO, correspondientes a dos transiciones electrónicas singuletes  $\pi$ - $\pi^*$ .

Como se aprecia en la Tabla II, las dos transiciones predichas por el cálculo teórico presentan un comportamiento diferente. Así, en la primera transición, el efecto estabilizador aportado por el sustituyente, en toda la serie, representa un corrimiento al rojo de 0.21 eV; en cambio para la segunda transición, la acción estabilizadora significa un corrimiento batocrómico de 0.36 eV. Por otro lado, estas transiciones aun que son coplanares, están polarizadas perpendicularmente entre sí.

## 3.2.- Sistemas moleculares tipo Ar-[CH-CH]<sub>n</sub>CO

### 3.2.1 Espectros de Absorción UV

Los espectros de absorción para este conjunto de moléculas con  $n=0,1,2$ , se muestran en las figuras 3.6, 3.7, 3.8. Estos registros espectrales correspondientes a las bandas  $\pi$ - $\pi^*$ , presentan bandas anchas y bien

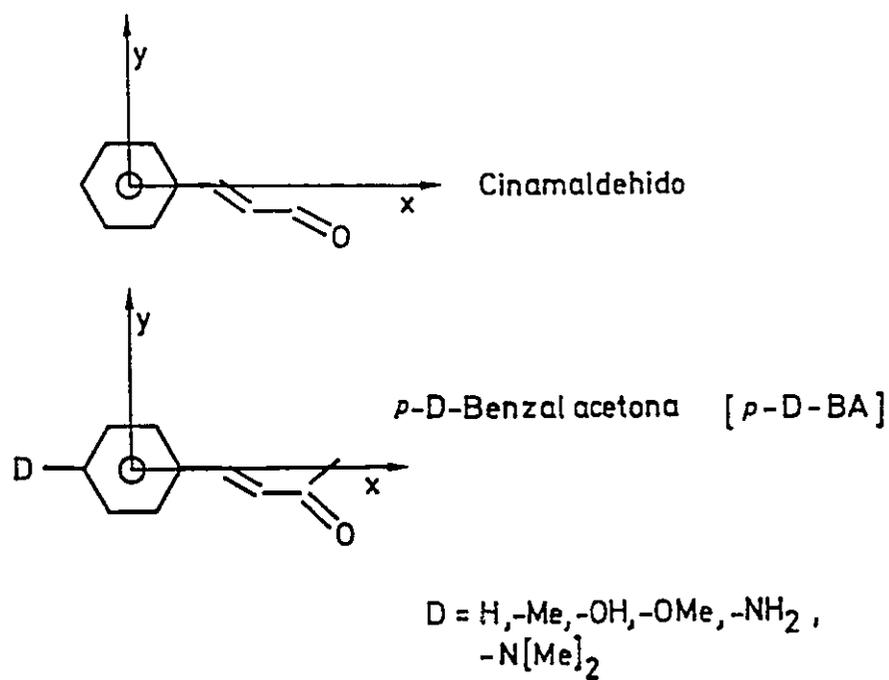
SERIE  $p$ -D-Ar-CH:CH-CO

Figura 3.5

Tabla II

Energías de Transición, Fuerza del Oscilador, Polarización de la Transición y diferencia en los momentos dipolares CNDO/S-CI para acetofenona y la serie de moléculas *p*-D-Ar-CH:CH-CO

Compuesto	Energía, eV	F. osc.	Px	Py	Pz	$\Delta\mu(D)$
-----------	-------------	---------	----	----	----	----------------

Transición  $\pi-\pi^*$  ( $L_b$ )

Acetofenona	4.70	0.009	-0.374	-0.928	-0.002	0.33
-H	4.53	0.0003	0.262	-0.965	-0.009	-0.04
-Me	4.45	0.003	-0.561	-0.827	-0.022	-0.35
-OH	4.41	0.013	0.700	0.714	0.005	-0.41
-OMe	4.40	0.010	0.422	0.906	0.008	-0.56
-NH <sub>2</sub>	4.40	0.008	0.972	-0.229	0.047	-0.46
-N[Me] <sub>2</sub>	4.32	0.026	0.804	0.594	0.004	0.15
-NH[Me] <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4.43	0.001	0.891	0.453	0.000	-1.79

Transición  $\pi-\pi^*$  ( $L_a$ )

Acetofenona	5.69	0.285	0.992	-0.130	0.003	2.36
-H	4.79	0.977	0.965	-0.261	0.026	3.27
-Me	4.67	0.964	-0.99	0.240	-0.061	4.46
-OH	4.62	0.990	-0.969	0.246	-0.026	3.96
-OMe	4.58	0.993	0.972	-0.233	0.023	5.24
-NH <sub>2</sub>	4.59	0.994	0.958	0.271	0.095	4.83
-N[Me] <sub>2</sub>	4.42	0.977	-0.974	0.226	-0.018	6.24
-NH[Me] <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4.69	0.8540	0.975	-0.221	0.001	-5.02

### Espectros de Absorción UV-Visible Benzaldehido

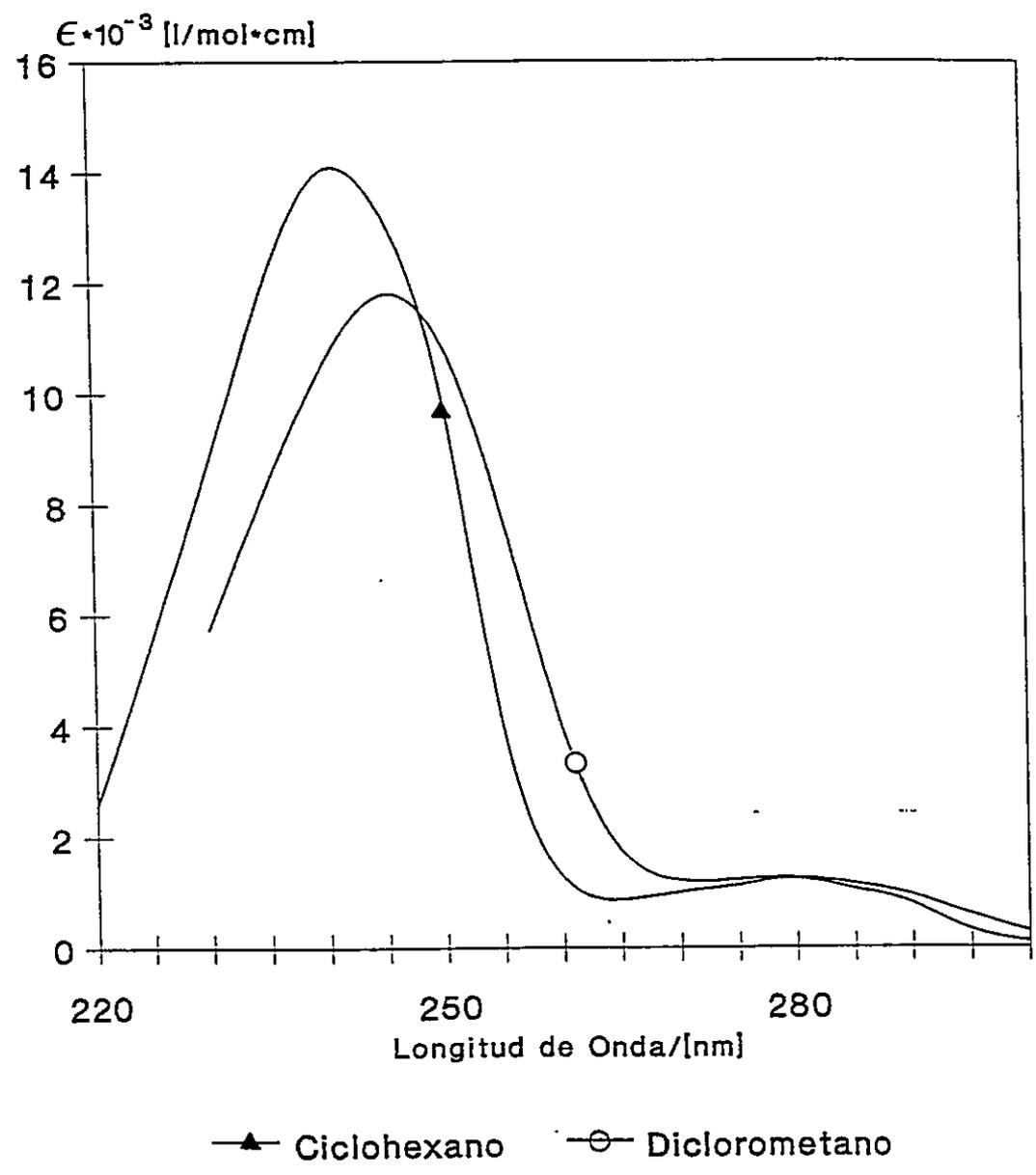


Figura 3.6

## Espectros de Absorción UV-Visible Acetofenona

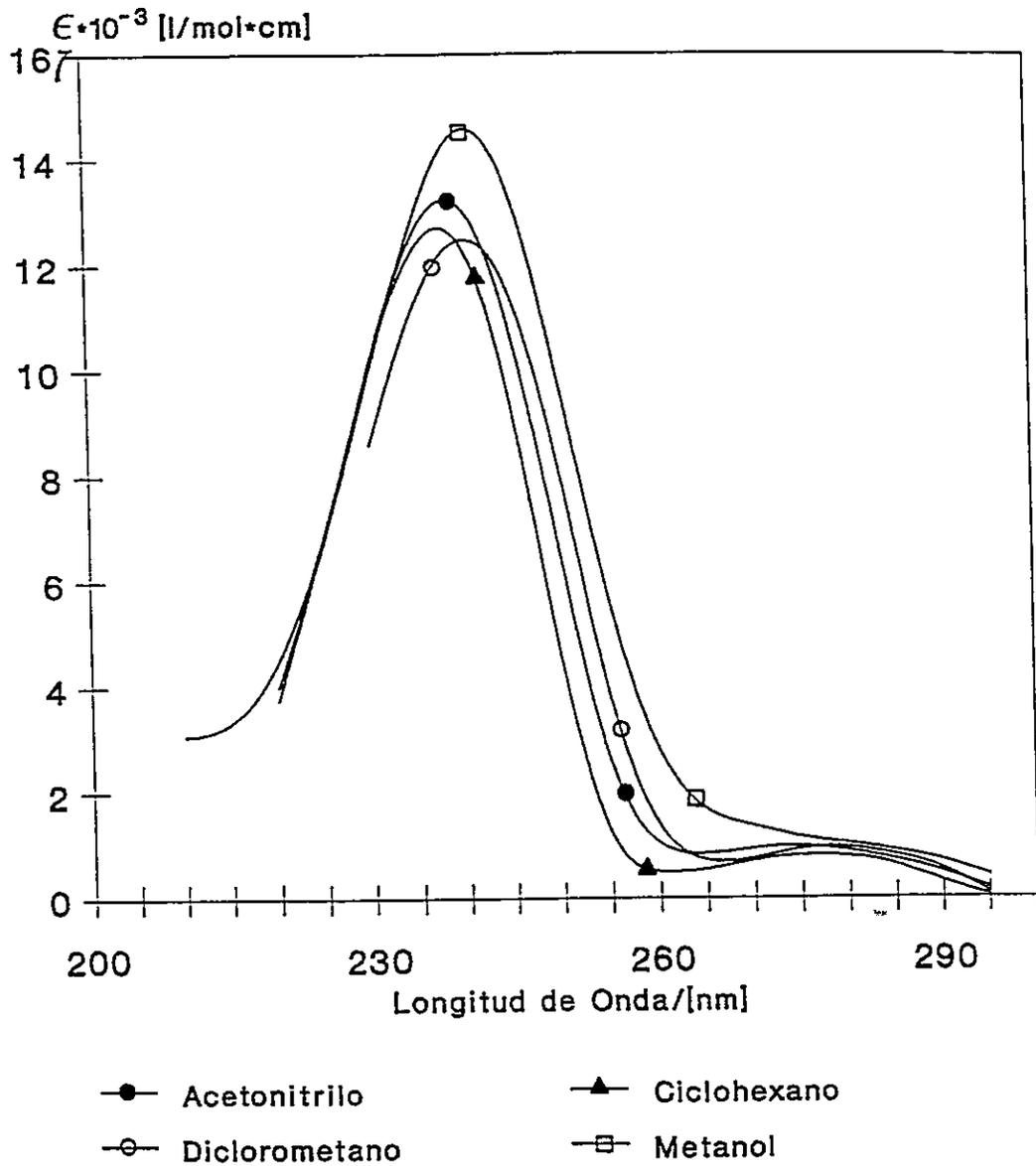


Figura 3.7

## Espectros de Absorción UV-Visible Cinamalce-tona

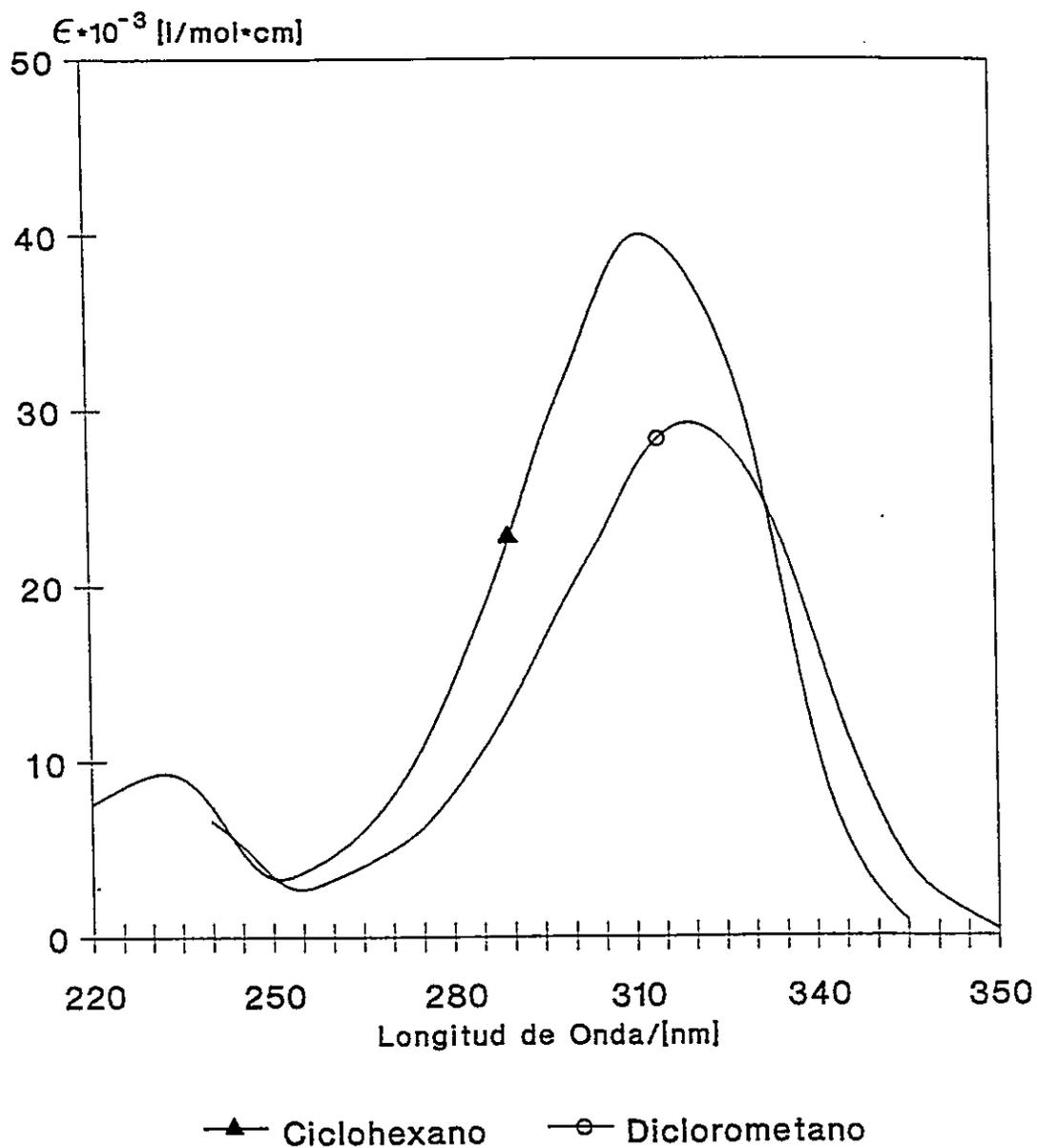


Figura 3.8

definidas. En la figura 3.6 se aprecia el espectros de absorción del benzaldehído en ciclohexano y diclorometano. En el se observan dos bandas, una poco intensa centrada en los 280 nm, la que no es efectada ni en su intensidad ni en su posición por la naturaleza del solvente; y otra muy intensa, que cubre la zona comprendida entre los 220 a 270 nm, y que muestra un desplazamiento al rojo en diclorometano respecto de la posición que tiene la banda en solvente ciclohexano.

Los espectros de absorción de acetofenona se presentan en la figura 3.7. El mismo padrón espectral del benzaldehído se observa también para esta molécula. La banda de poca intensidad se mantiene centrada en los 280 nm y su posición no varía con la naturaleza del solvente. La banda intensa cubre la misma zona que la correspondiente banda del benzaldehído, y también al igual que esta muestra un corrimiento al rojo al pasar de ciclohexano a diclorometano, acompañada además de una disminución en la intensidad de absorción, evidenciando un comportamiento similar al benzaldehído.

En la figura 3.8 se presentan los espectros de absorción de la cinamal cetona en solución de ciclohexano y diclorometano. En esta figura es posible apreciar un desplazamiento al rojo de todo el tren espectral, observándose en la región comprendida entre los 220 y 250 nm la aparición de una banda. Estos espectros, al igual que los anteriores, muestran una banda intensa. En ciclohexano esta banda está centrada alrededor de los 310 nm, en cambio

esta misma banda es menos intensa en diclorometano y se ubica en torno a los 320 nm.

Parámetros espectroscópicos experimentales para las moléculas de la serie se presentan en la Tabla III. De la inspección de los guarismos entregados en la Tabla III, se aprecia que para cada solvente hay un corrimiento al rojo de la banda, en función del número de dobles enlaces que distancian al anillo aromático del grupo carbonilo. Así por ejemplo, la disminución de la energía del máximo de la banda de absorción en función del número de dobles enlaces  $n$  de la cadena olefinica, referida a la acetofenona, tiene una variación en ciclohexano de 74 nm, en cambio en diclorometano esta diferencia aumenta a 79.5 nm. A su vez el  $\epsilon$  del máximo de banda aumenta en la medida que se extiende la cadena olefinica, y se puede apreciar, en ciclohexano, un incremento de tres veces el valor de este parámetro, al comparar éstos en las moléculas de acetofenona y cinamalcetona; no obstante lo anterior, en cada molécula, el  $\epsilon$  del máximo de la banda disminuye al pasar de un solvente no polar a uno polar como ciclohexano y diclorometano respectivamente. Para la fuerza del oscilador se aprecia la misma tendencia que la comentada para el  $\epsilon$  máximo, es decir un crecimiento en el valor de este parámetro en la medida que aumenta  $n$ , y particularmente para cada molécula, un decrecimiento con el aumento de la polaridad del solvente.

Tabla III

Espectros electrónicos de absorción UV-Visible de serie: Ar-[CH:CH]<sub>n</sub>-CO  
 longitud de onda de máximos de absorción  $\lambda_{max}$  (nm), epsilon del máximo  
 de banda  $\epsilon_{max}$  (l/mol·cm), y fuerza del oscilador

Compuesto	Solvente	$\lambda_{max}$ [L]	$\lambda_{max}$ [L <sub>d</sub> ]	$\epsilon_{max} \pm 1\%$	$f. osci. \pm 10\%$
Benzaldehido	Ciclohexano	279 ± 1	241 ± 2	14450	0.27
	Metanol	281 ± 1	244 ± 1	--	--
	Diclorometano	281 ± 1	245.5 ± 0.5	12120	0.25
	Acetonitrilo	280 ± 1	244 ± 1	--	--

Compuesto	Solvente	$\lambda_{max}$ [L <sub>d</sub> ]	$\epsilon_{max} \pm 1\%$	$f. osci. \pm 10\%$
Acetofenona	Ciclohexano	238.0 ± 0.5	13290	0.22
	Metanol	241.0 ± 0.5	14680	0.24
	Diclorometano	241.0 ± 0.5	13300	0.20
	Acetonitrilo	239.5 ± 0.5	13620	0.26

Compuesto	Solvente	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max} \pm 1\%$	$f. osci. \pm 10\%$
Cinamaldehido	Ciclohexano	280.8 ± 0.2	28700	0.61
	Metanol	286 ± 2	23080	0.54
	Diclorometano	286 ± 2	25280	0.56

Compuesto	Solvente	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max} \pm 1\%$	$f. osci. \pm 10\%$
Cinamalcetona	Ciclohexano	312.0 ± 0.5	40589	0.85
	Diclorometano	320.5 ± 0.5	29170	0.69

### 3.2.2 Resultados Teóricos

En la tabla IV se muestran el conjunto de parámetros espectroscópicos obtenidos por cálculos CNDO/S-CI para las dos primeras transiciones electrónicas  $\pi-\pi^*$  singuletes. En la ejecución del cómputo teórico se utilizaron las coordenadas cartesianas obtenidas de una optimización de geometría con el método de cálculo MNDO, para tal efecto las moléculas que constituyen esta serie se dispusieron espacialmente como se indica en la figura 3.9.

En la primera transición electrónica la información aportada en la tabla IV indica que ésta es una transición polarizada en el plano molecular, para la mayoría de los casos la componente y del vector momento dipolar de transición es predominante. Para la fuerza del oscilador las cantidades estimadas por el cálculo indican que es un transición débil. La energía para esta transición en el conjunto de moléculas estudiadas, disminuye en la medida que  $n$  el número de dobles enlaces conjugados de la cadena olefinicas crece; así, es posible encontrar una diferencia de alrededor de 0.47 eV entre los sistemas moleculares con  $n=0$  y 6. Las diferencias entre momentos dipolares involucrados en esta transición electrónica singulete, muestra variaciones poco significativas, excepto en el caso de la molécula que posee la cadena olefinica más larga.

Tabla IV

Energías de Transición, Fuerza del Oscilador, Polarización de la Transición y diferencias en los momentos dipolares [CNDO/S-CI] en serie de moléculas Ar-[CH:CH]*n*-CO

Compuesto	Energía, eV	F. osc.	Px	Py	Pz	$\Delta\mu(D)$
-----------	-------------	---------	----	----	----	----------------

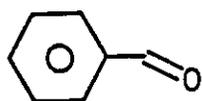
Transición  $\pi-\pi^*$  ( $L_b$ )

A0	4.70	0.009	-0.374	-0.928	-0.002	0.33
B	4.69	0.011	-0.215	0.977	-0.001	0.52
A1	4.52	0.001	0.262	-0.965	-0.009	-0.04
C	4.53	0.004	0.819	-0.573	0.023	0.18
A2	4.47	0.003	-0.820	0.570	-0.061	-0.77
A3	4.45	0.002	-0.469	0.883	-0.024	-1.36
A6	4.23	0.030	-0.543	-0.840	0.000	3.49

Transición  $\pi-\pi^*$  ( $L_a$ )

A0	5.69	0.285	0.992	-0.130	-0.002	2.36
B	5.66	0.335	0.995	0.102	0.001	2.81
A1	4.79	0.977	0.965	-0.261	0.026	3.27
C	4.75	0.935	0.990	-0.129	0.048	3.92
A2	4.22	1.477	0.934	-0.351	0.063	3.66
A3	3.85	1.943	0.910	-0.413	0.045	3.90
A6	3.33	2.903	-0.818	0.575	0.000	3.90

SERIE  $\text{Ar}-[\text{CH}:\text{CH}]_n-\text{CO}$   
 $n=0, 1, 2, 3, 6$



Benzaldehido [B]

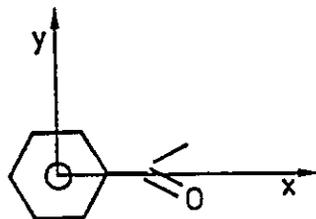
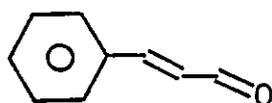
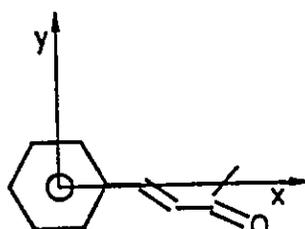
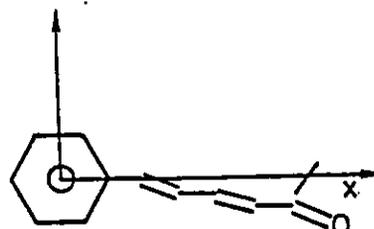
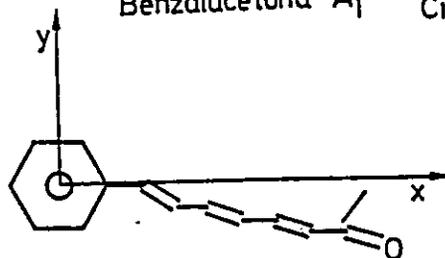
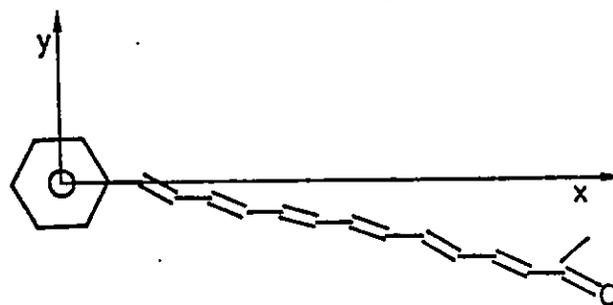
Acetofenona [A<sub>0</sub>]  
(Aceto)Cinamalaldehido [C]  
(Cin)Benzalacetona A<sub>1</sub>Cinamalacetona [A<sub>2</sub>][A<sub>3</sub>][A<sub>6</sub>]

Figura 3.9

Por su parte la segunda transición electrónica es predicha por el cálculo como muy intensa, intensidad que se acrecienta en la medida en que también crece  $n$ . A su vez, la energía para esta transición tiende al rojo en función del aumento en el número  $n$ , y se alcanzan diferencias de 2.36 eV entre moléculas con  $n=0$  y 6 de la serie, esta diferencia es cinco veces más grande que el encontrado para la primera transición. En cuanto a la polarización, esta transición está polarizada en el plano molecular y orientada a lo largo del eje  $x$ , acorde con el alto valor de esta componente en el vector momento dipolar de transición. En lo relativo a la polaridad de los estado electrónicos involucrados en esta transición, los antecedentes aportados en la Tabla IV señalan que el estado excitado es más polar que el estado fundamental y primero excitado.

### 3.3.- Ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos

#### 3.3.1.- Espectros de Absorción UV

Los espectros de absorción de *o*-hidroxi-benzalacetona, ácido cinámico y cumarina se muestran en las figuras 3.10, 3.11 y 3.12. Los registros espectrales de estos sistemas moleculares muestran bandas anchas, definidas y sin estructura.

En la figura 3.10 se presenta el espectro de absorción de la *o*-hidroxi-benzalacetona en diclorometano. Se observan dos bandas, la de menor intensidad centrada en los 330 nm, en cambio la de mayor intensidad ubica su máximo de banda en los 260 nm aproximadamente.

## Espectros de Absorción UV-Visible o-Hidroxibenzalacetona

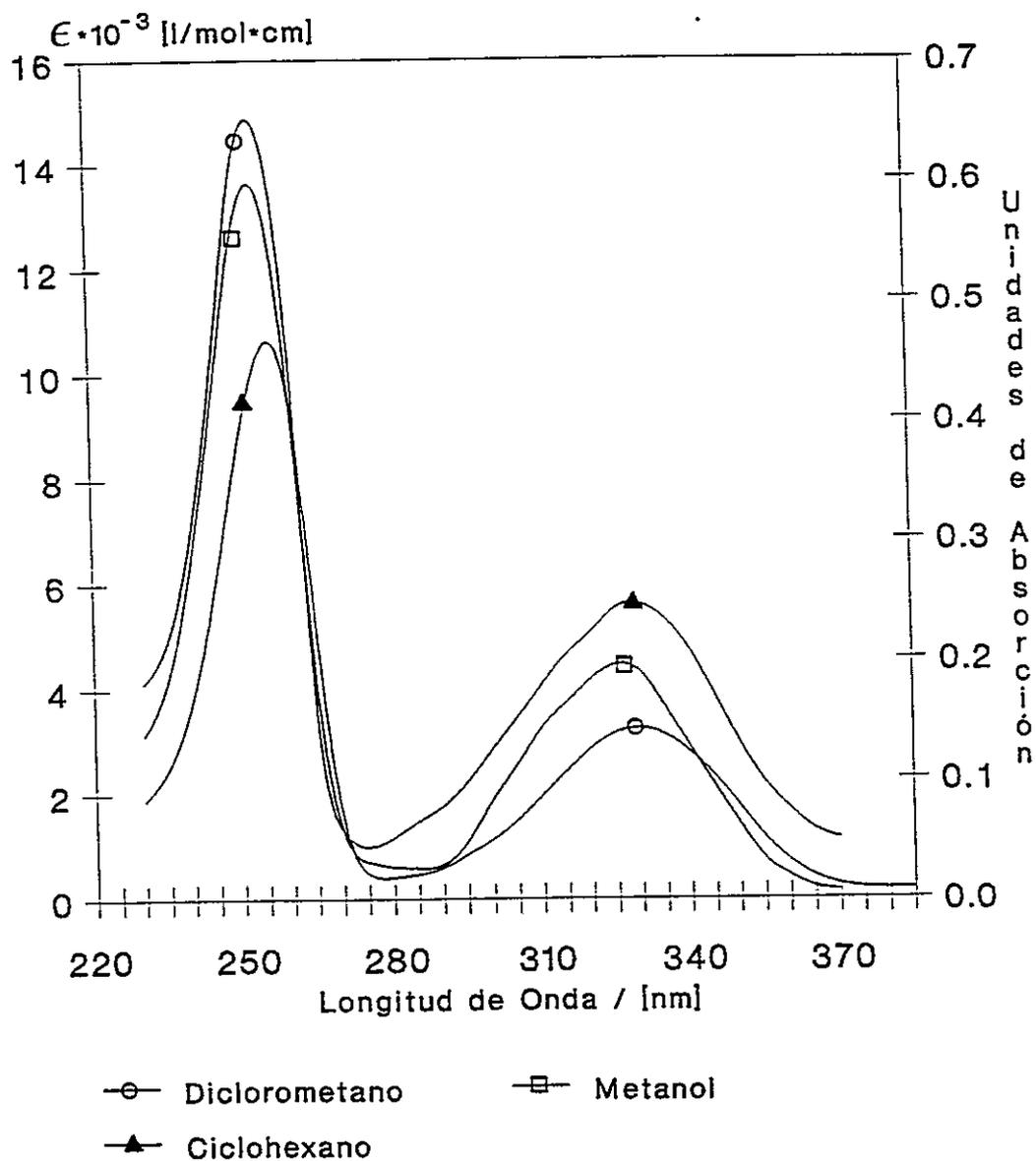


Figura 3.10  
Unidades de Absorción en ciclohexano

## Espectros de Absorción UV-Visible ácido Cinámico

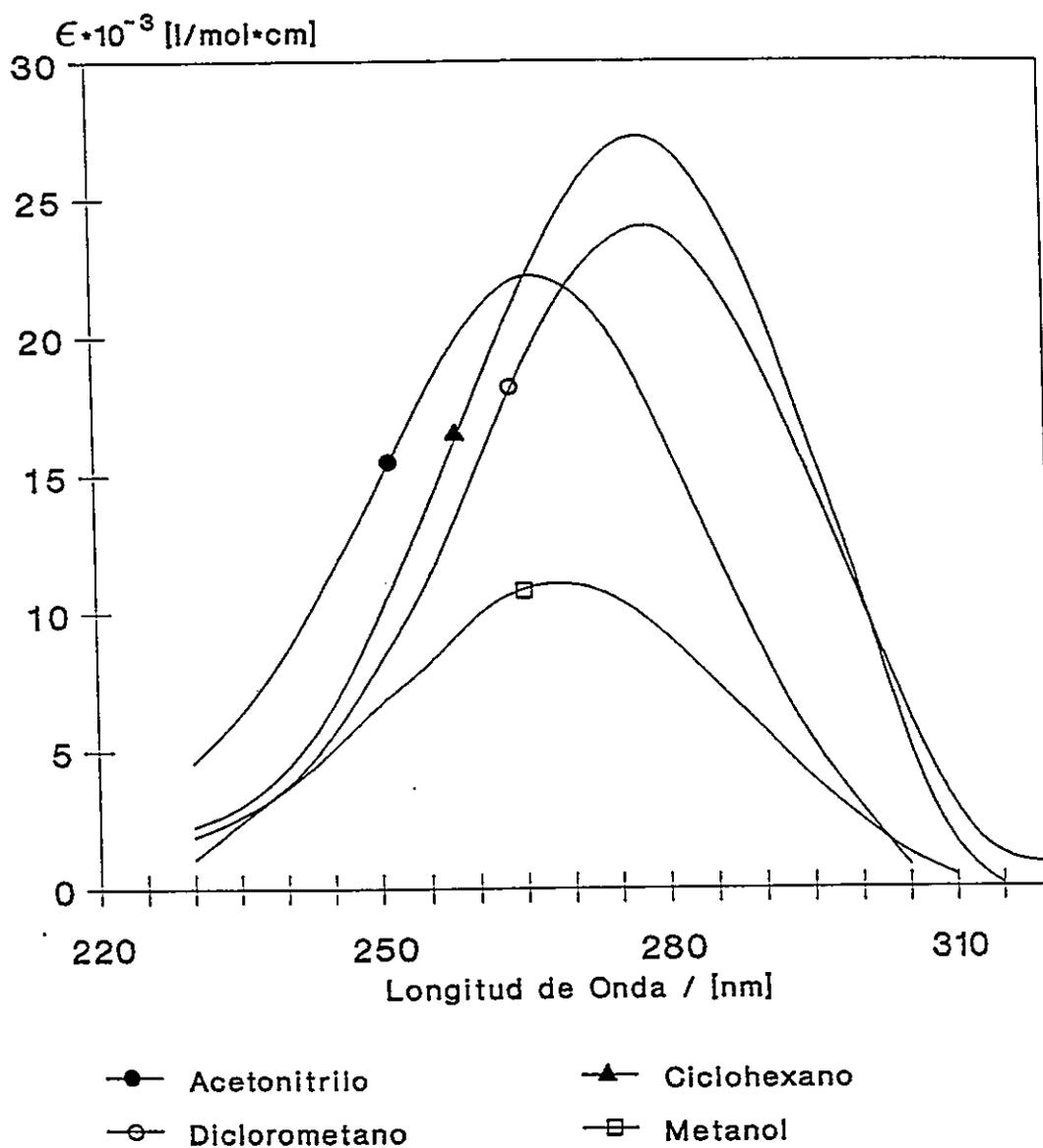


Figura 3.11

## Espectros de Absorción UV-Visible Cumarina

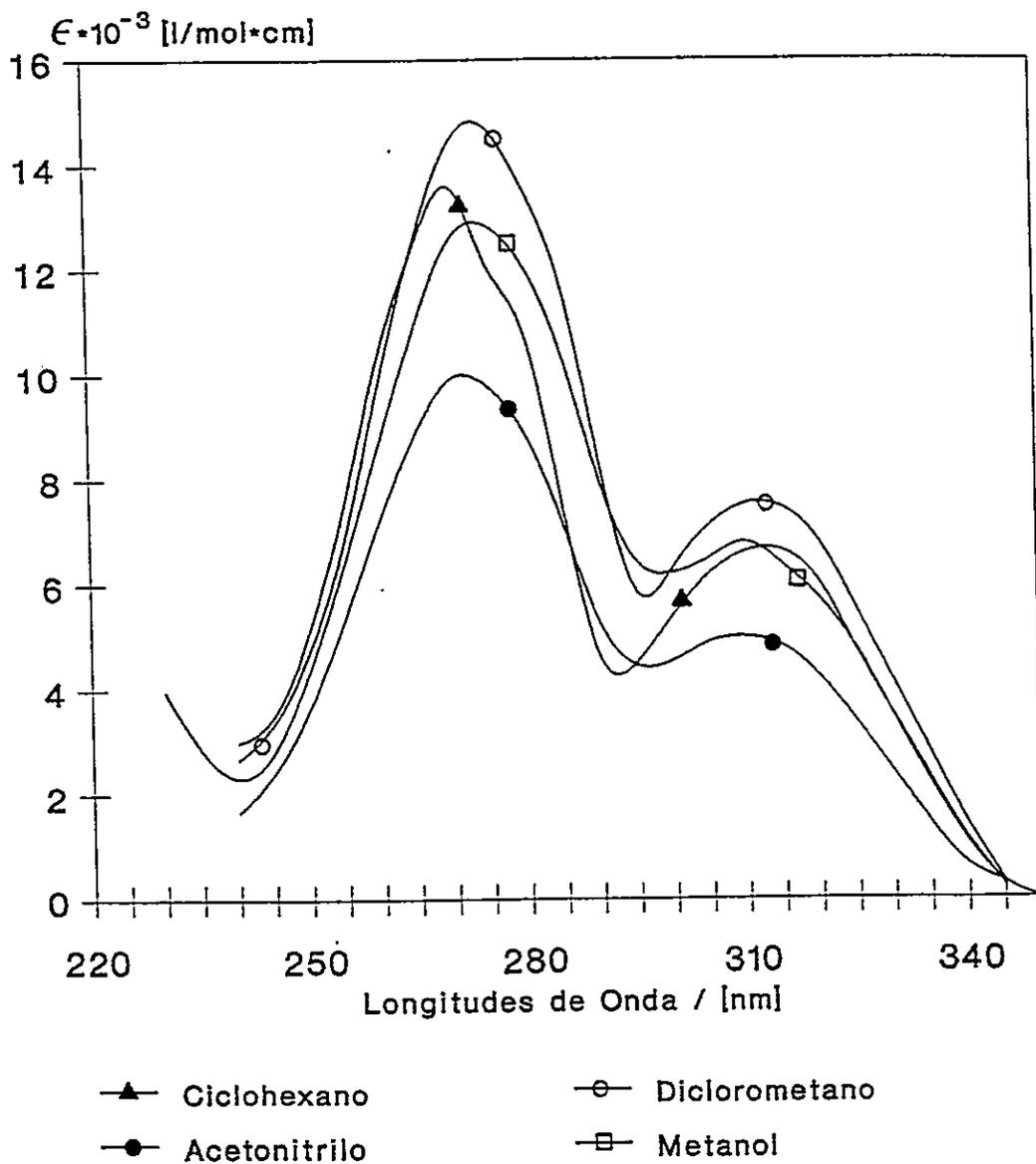


Figura 3.12

Los registros espectrales del ácido cinámico que se observan en la figura 3.11, muestra en todos los solventes una banda ancha y simétrica que cubre la zona comprendida entre los 235 y 310 nm, de intensidad variable dependiendo de la naturaleza del solvente. En ciclohexano, respecto a los otros solventes, esta banda presenta la más alta intensidad, centrada alrededor de los 280 nm no se altera su posición en diclorometano, pero si su intensidad.

De la inspección de la Tabla V, se aprecia para el ácido cinámico que la banda no presenta una alta sensibilidad al corrimiento espectral, así tanto en ciclohexano como en diclorometano, la longitud de máxima absorción se ubica en los 278.5 nm, sin embargo en acetonitrilo ésta se desvía a mayor energía situándose en 270 nm; desviación que es más acentuada en el solvente metanol, en donde el máximo de banda se registra en los 267.5 nm. A su vez el epsilon máximo presenta una disminución en los solventes polares, así esta disminución es de 10% aproximadamente al pasar de ciclohexano a diclorometano; en cambio la disminución es de un 55% en acetonitrilo respecto del reportado para ciclohexano. Similar comportamiento tiene la fuerza del oscilador, la mayor disminución se presenta entre el par de solventes ciclohexano-acetonitrilo y resulta ser de 52% respecto a ciclohexano.

En la cumarina se aprecian en general dos bandas (figura 3.12). La posición del máximo de banda de la de menor intensidad, que es la que

Tabla V

Espectros electrónicos de absorción UV-Visible de ácido cinámico, *o*-hidroxi-banzalacetona y cumarina. Longitud de onda máxima  $\lambda_{max}$  (nm), epsilon del máximo de absorción  $\epsilon_{max}$  (l/mol·cm), y fuerza del oscilador

Compuesto	Solvente	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max} \pm 1\%$	$f. osci \pm 10\%$
ác. Cinámico	Ciclohexano	278.5 $\pm$ 0.5	26780	0.64
	Metanol	267.5 $\pm$ 0.5	23820	0.60
	Diclorometano	278.5 $\pm$ 0.5	24300	0.59
	Acetonitrilo	270.0 $\pm$ 0.5	12020	0.31

Cumarina	Ciclohexano	313.5 $\pm$ 0.5	6820	0.11
		282.0 $\pm$ 0.5	12090	(hombro)
		271.0 $\pm$ 0.5	14530	0.21
	Metanol	311.5 $\pm$ 0.5	6990	0.11
		273.5 $\pm$ 0.5	13680	0.26
	Diclorometano	313.5 $\pm$ 0.5	7550	0.12
		274.0 $\pm$ 0.5	15400	0.30
	Acetonitrilo	311.5 $\pm$ 0.5	5100	0.09
272.0 $\pm$ 0.5		10320	0.20	

<i>o</i> -OH-BA	Ciclohexano	252.0 $\pm$ 0.5	--	--
		257.5 $\pm$ 0.5	--	--
		326.5 $\pm$ 0.5	--	--
	Metanol	254.0 $\pm$ 0.5	14310	0.22
		325.0 $\pm$ 0.5	4610	0.075
	Diclorometano	257.0 $\pm$ 0.5	11190	0.14
		330.0 $\pm$ 0.5	3320	0.035

aparece a menor energía, no se ve alterada por la naturaleza del solvente, situándose en torno a los 312 nm. Por otro lado, la de mayor intensidad presenta un leve desplazamiento al rojo según la naturaleza del solvente, así en ciclohexano esta se sitúa en 271 nm, en cambio en diclorometano esta banda se registra en 274 nm. En cuanto el epsilon del máximo de banda para todos los solventes, la banda más intensa duplica el valor de la menos intensa. Por otro lado el epsilon de la primera y segunda banda crece en solvente diclorometano respecto del valor de este parámetro espectroscópico en ciclohexano, sin embargo sucede lo contrario en acetonitrilo, solvente igualmente aprótico pero más polar que el diclorometano.

La *o*-hidroxi-benzalacetona al igual que la cumarina también presenta dos bandas, en este caso, situadas a mayor distancia relativa que la posición que estas presentan en cumarina. Una inspección de las cantidades del epsilon del máximo de la banda muestra que la primera se sitúa en los 330 nm, y corresponde a un 30% del epsilon de la banda intensa ubicada a 257 nm. Por otro lado, la fuerza del oscilador de la banda intensa es cuatro veces más grande.

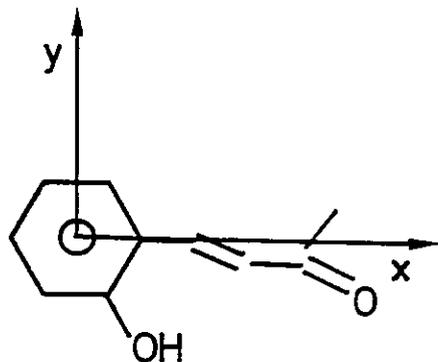
### 3.3.2 Resultados Teóricos

En la Tabla VI se muestran para estas tres moléculas las transiciones que predicen los cálculos teóricos semiempíricos de orbitales moleculares del tipo CNDO/S-CI. Para la ejecución de los cálculos las moléculas fueron

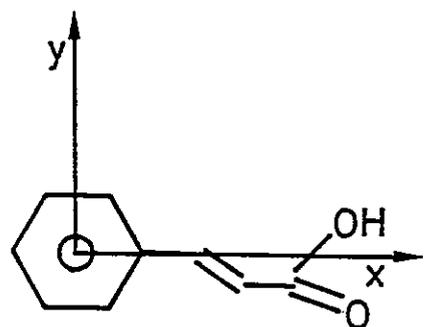
dispuestas espacialmente de acuerdo al sistema cartesiano que se indica en la figura 3.13. Las transiciones se agruparon a base de: fuerza del oscilador, energía de la transición y en algunos casos la polarización para la transición que predice el cómputo teórico.

De la inspección de las componentes del momento dipolar de transición, la primera transición está polarizada en el plano molecular. Las energías de esta transición muestran que en el ácido cinámico está desplazada al rojo respecto de la posición que esta segunda transición tiene en las moléculas de cumarina y *o*-hidroxi-benzalacetona [ $\Delta E=0.23$  eV]. Por otro lado en el valor de la fuerza del oscilador también el ácido cinámico muestra un comportamiento singular respecto de las otras dos moléculas, en efecto, ésta es aproximadamente dos ordenes de magnitud menos intensa.

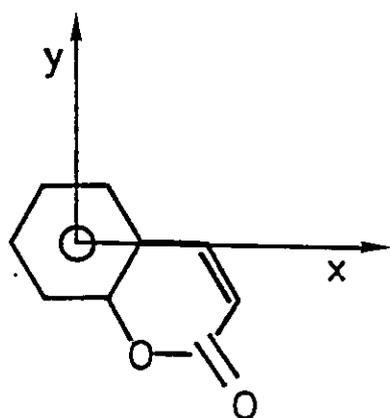
La segunda transición, también polarizada en el plano molecular, es claramente la más intensa, a lo menos cuatro veces más fuerte que la primera. Las energías de transición muestran que la correspondiente transición del ácido cinámico está desplazada al rojo respecto de la posición que muestran al respecto las otras dos moléculas, esta diferencia sí es de menor cuantía [0.02 eV] que la observada en la primera transición.



4 - [ 2 - hidroxifenil ] - 3 - buten - 2 - ona [  $\sigma$ -OH-BA ]



3-fenil - 2 - propanóico ácido cinámico



Cumarina

Figura 3.13

Tabla VI

Energías de Transición, Fuerza del Oscilador, Polarización de la Transición y diferencias en los momentos dipolares [CNDO/S-CI] para ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos

Compuesto	Energía, eV	F. osc.	Px	Py	Pz	$\Delta\mu(D)$
-----------	-------------	---------	----	----	----	----------------

Transición  $n-\pi^*$ 

o-OH-BA	3.45	0.0002	-0.588	0.183	0.788	-2.73
ác Cinámico	4.23	0.0009	0.360	-0.124	0.925	-2.79
Cumarina	6.64	0.0022	0.139	0.139	0.850	0.92

Transición  $\pi-\pi^*(L_b)$ 

o-OH-BA	4.35	0.117	-0.994	-0.097	-0.053	0.54
ác Cinámico	4.53	0.003	-0.679	0.734	0.000	0.23
Cumarina	4.30	0.108	-0.960	0.273	0.067	-0.95

Transición  $\pi-\pi^*(L_a)$ 

o-OH-BA	4.77	0.735	0.990	-0.121	0.068	2.53
ác Cinámico	4.79	0.906	0.989	-0.145	-0.022	3.61
Cumarina	4.77	0.444	-0.883	0.470	0.019	1.60

## Capítulo IV

### Discusión

La discusión de los resultados de esta tesis se orientarán a establecer la influencia de la estructura molecular en la estructura electrónica a fin de caracterizar, en estado excitado, el proceso de migración de carga a distancia. La buena correlación encontrada para los resultados experimentales y teóricos presentados en el capítulo III, permitirán efectuar un análisis de las densidades de carga e identificar al grupo dador y aceptor de carga con el objeto de poder establecer algunas relaciones y/o parámetros que cuantifiquen la magnitud de la transferencia de carga intramolecular a distancia fotoinducida para los tres tipos de serie moleculares elegidas en este estudio. Los antecedentes experimentales aportados por la espectroscopía de absorción electrónica UV-Visible constituyen la base para la discusión que se presenta a continuación. Los resultados ya informados en el capítulo precedente son agrupados y presentados en tablas y figuras de manera que faciliten la discusión.

#### 4.1.- Serie *p*-D-Ar-CH:CH-CO

En las figuras 4.1 y 4.2 se presentan los espectros de absorción de las moléculas de la serie para los solventes ciclohexano y diclorometano.

### Espectros de Absorción UV-Visible p-D-Ar-CH:CH-CO en Ciclohexano

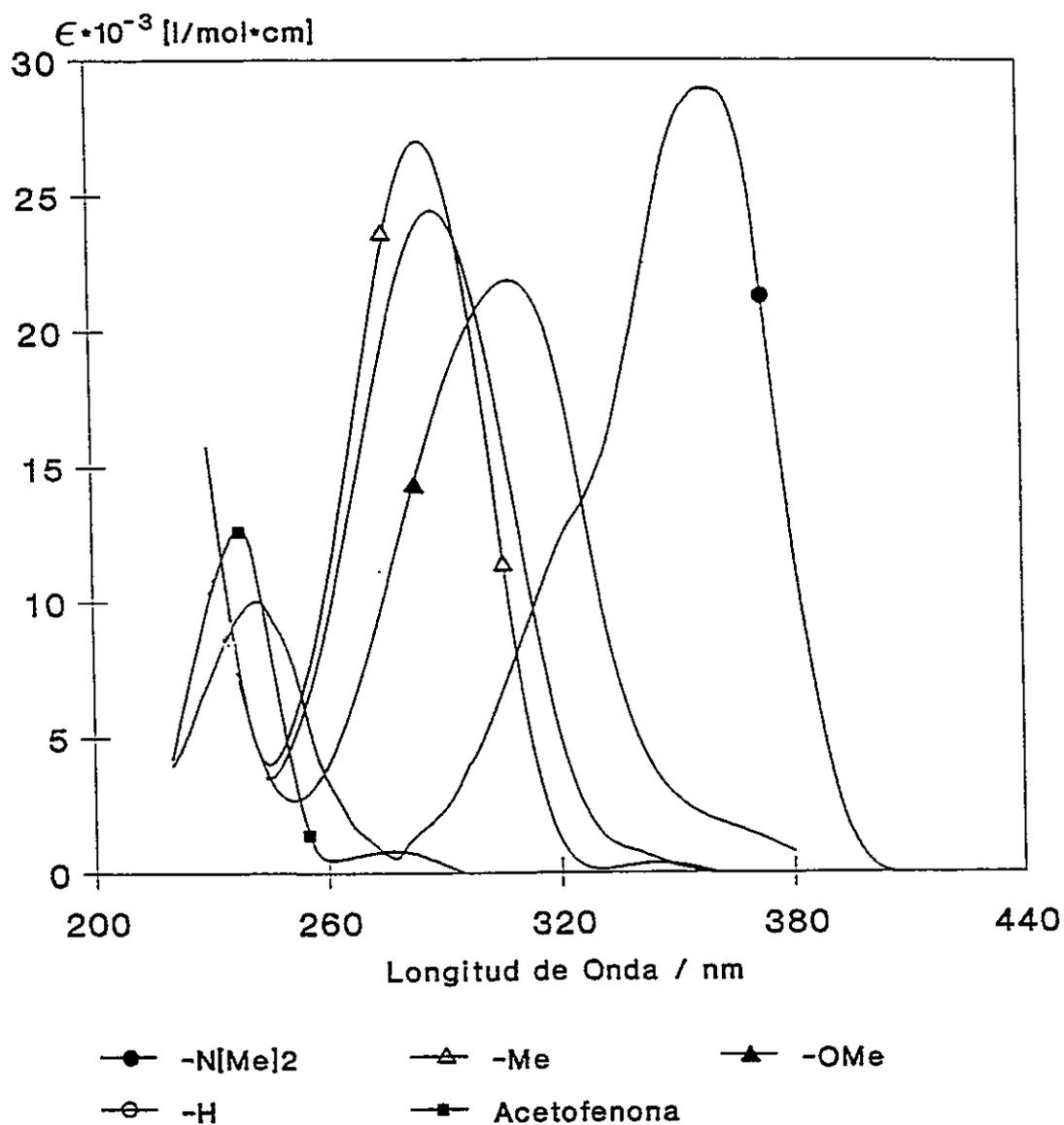


Figura 4.1

### Espectros de Absorción UV-Visible p-D-Ar-CH:CH-CO en Diclorometano

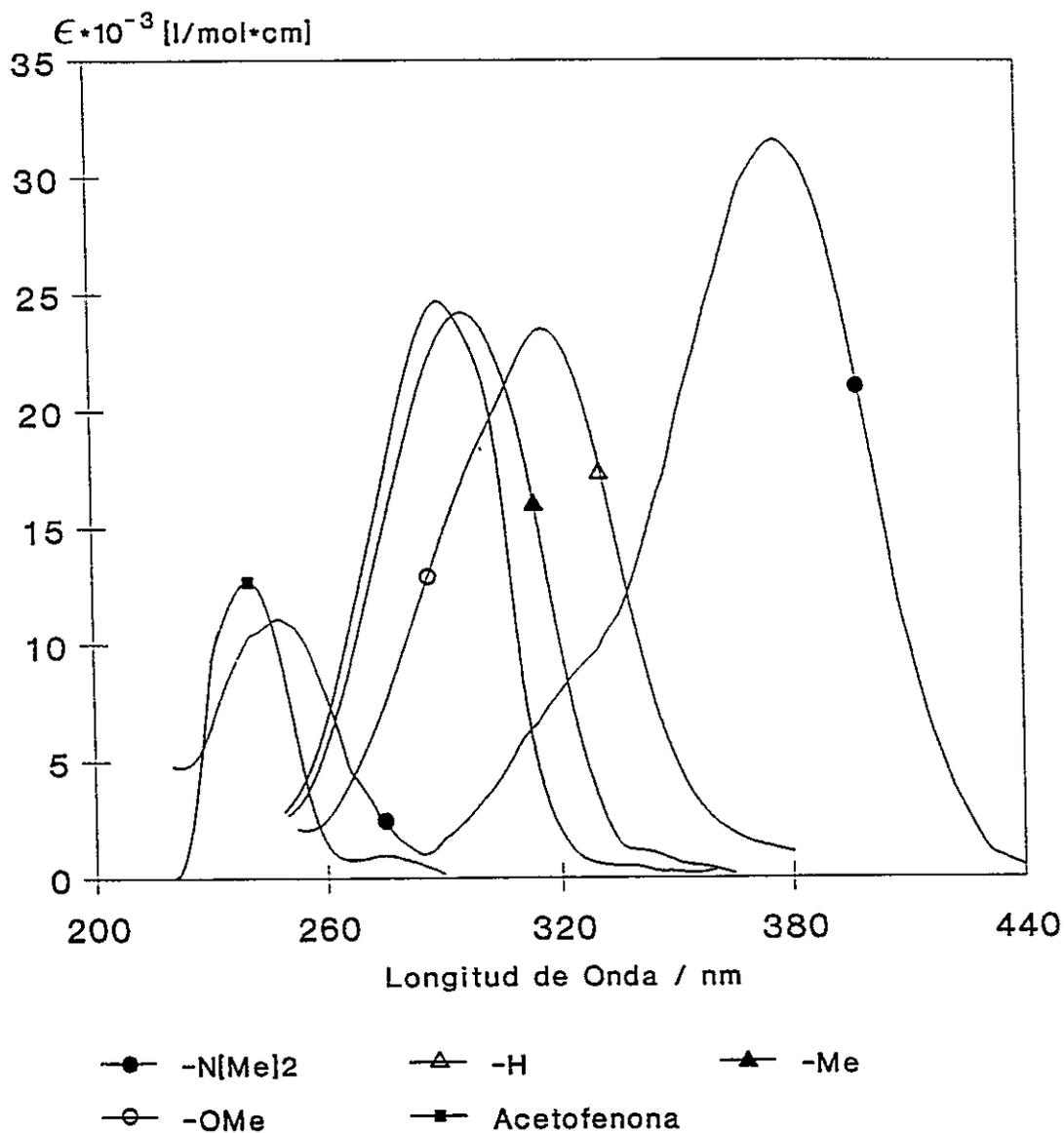


Figura 4.2

El perfil espectral de los sistemas moleculares estudiados se caracterizan por presentar una sólo banda de absorción, en cambio en el registro espectral de la acetofenona se distinguen dos banda, una, de baja intensidad centrada en 280 nm, y otra, la más intensa centrada en torno a los 240 nm. En cambio, en los sistemas moleculares en los que se incorpora un sistema etilénico entre el anillo aromático y el grupo carbonilo, se estabiliza la banda de mayor intensidad que se aprecia en la acetofenona, desplazándose al rojo en tal magnitud que cubre a la banda poco intensa. La acción de sustituyentes de mayor capacidad dadora como -OMe y -N[Me]<sub>2</sub>, sobre la estructura electrónica molecular, producen una estabilización de la banda de mayor intensidad y es posible observar la aparición de una nueva banda en la zona de baja longitudes de onda. Este hecho se presenta con mayor énfasis en diclorometano.

Por otro lado, en las figuras 4.1 y 4.2 es posible apreciar el efecto del sustituyente sobre las características de los espectros de absorción electrónicos de estos sistemas moleculares. En ambos solventes, ciclohexano y diclorometano, se observa sistemáticamente un corrimiento al rojo según la naturaleza del sustituyente, así de acuerdo al grado de desplazamiento hacia menores energías, observado en la banda de absorción, empíricamente se determina el siguiente orden para los sustituyentes:



En la tabla VII se presentan los resultados de la acción del solvente para la serie de moléculas estudiadas experimentalmente en soluciones de ciclohexano y diclorometano. De la inspección de los resultados informados en esta tabla se aprecia el corrimiento al rojo que experimenta la banda de absorción en diclorometano respecto de ciclohexano en función de la naturaleza del sustituyente. La mayor diferencia se reporta para el sustituyente  $-N[Me]_2$ , con un  $\Delta E=1513 \text{ cm}^{-1}$ , el que es 2.3 veces superior al desplazamiento al rojo respecto de la especie con sustituyente  $-H$ . Puesto que el diclorometano es un solvente polar, las interacciones de éste con un estado electrónico excitado polar del soluto serán favorecidas, y en consecuencia, producto de estas interacciones, el estado electrónico excitado se estabilizará en mayor cuantía que en un solvente no polar, por tanto la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado disminuye, y así, espectroscópicamente, resulta un corrimiento al rojo en la banda de absorción, que es tanto más intenso como más polar sea la naturaleza del estado excitado. La causa para el orden experimental encontrado para los sustituyentes radica entonces en la capacidad de éstos para inducir cambios en la estructura electrónica molecular, de manera que generan estados electrónicos excitados más polares que el fundamental.

Los resultados teóricos para la polarización del vector momento dipolar de transición que se presentan en la Tabla II, conjuntamente con parámetros espectroscópicos determinados por cálculos teóricos CNDO/S-CI,

Tabla VII

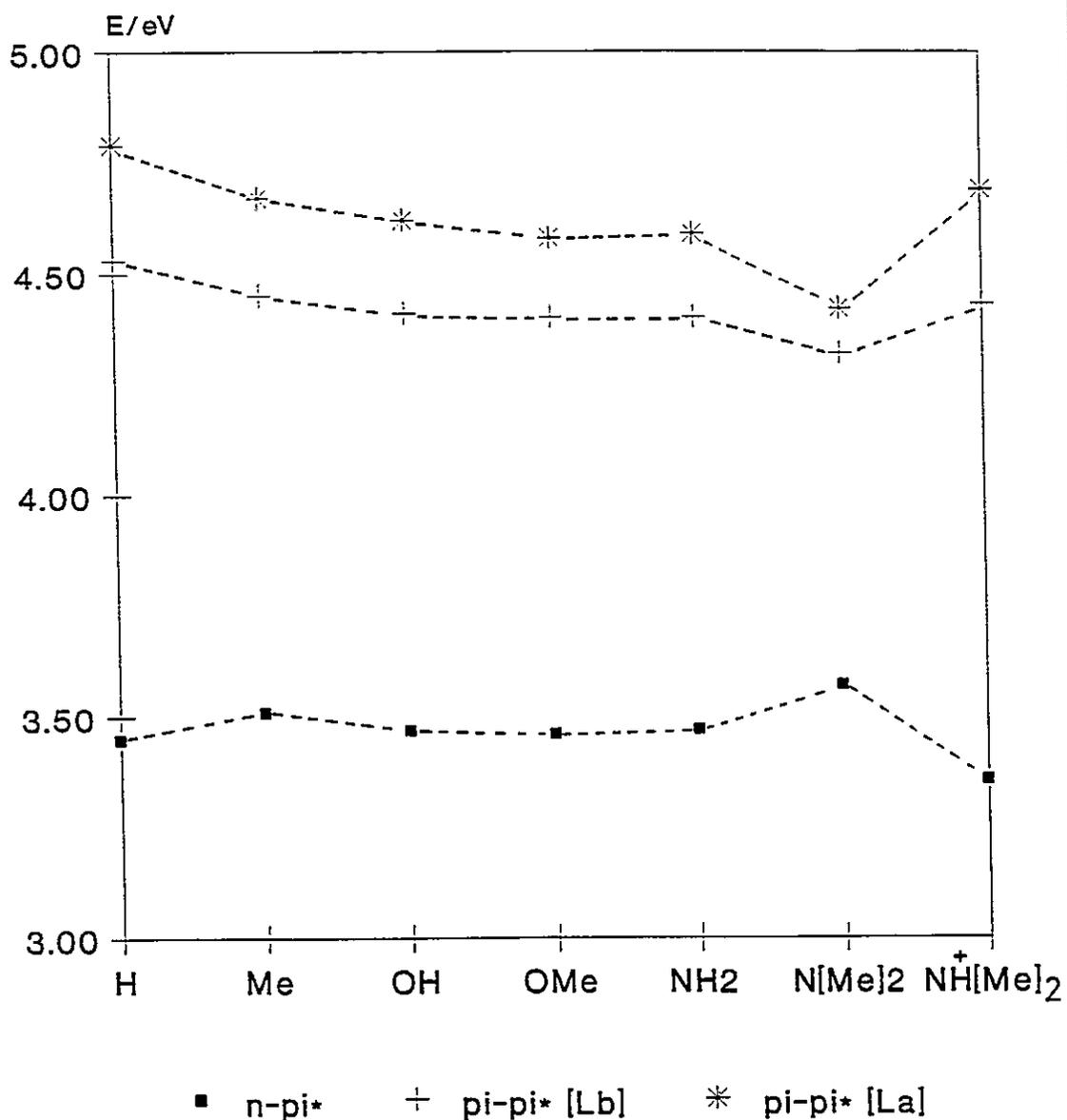
Longitud de onda de máxima absorción  $\lambda_{max}$  (nm), coeficientes de absorptividad molar y fuerza del oscilador para la serie *p*-D-Ar-CH:CH-CO y efecto batocrómico en  $\text{cm}^{-1}$

		Ciclohexano	Diclorometano	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Cin.	$\lambda_{max}$ (nm)	$280.8 \pm 0.2$	$286 \pm 2$	648
	$\epsilon_{max}$	28700	25280	
	<i>f. osc.</i>	0.61	0.56	
-Me	$\lambda_{max}$ (nm)	$289.5 \pm 0.5$	$297.0 \pm 0.5$	872
	$\epsilon_{max}$	25750	23840	
	<i>f. osc.</i>	0.58	0.49	
-OMe	$\lambda_{max}$ (nm)	$310.0 \pm 0.5$	$317.5 \pm 0.5$	762
	$\epsilon_{max}$	22220	24250	
	<i>f. osc.</i>	0.52	0.56	
-N[Me] <sub>2</sub>	$\lambda_{max}$ (nm)	$358 \pm 2$	$378.5 \pm 0.5$	1513
	$\epsilon_{max}$	28710	31280	
	<i>f. osc.</i>	0.38	0.56	

permiten proponer una asignación para los estados electrónicos de estos sistemas moleculares y por tanto clasificar las transiciones. La primera transición está polarizada en el plano molecular y orientada en el eje perpendicular al eje de unión sustituyente-grupo CO (eje y), posee para toda la serie una baja fuerza del oscilador, antecedentes todos que caracterizan a una transición del tipo  ${}^1A-{}^1L_b$  de acuerdo a la nomenclatura de Platt. La energía para el estado electrónico singlete excitado  ${}^1L_b$  presenta una leve estabilización en función del sustituyente (ver figura 4.3). La segunda transición posee, para toda la serie, una alta fuerza del oscilador y está, además polarizada en el plano molecular y a su vez orientada en el mismo sentido que el eje sustituyente-grupo CO (eje x). Estos antecedentes permiten clasificarla como una transición  ${}^1A-{}^1L_a$ . La gradual estabilización energética del estado electrónico excitado singlete  ${}^1L_a$  en función del sustituyente, es mayor, respecto de la transición  ${}^1L_b$ , cuando el sustituyente es el  $-N[Me]_2$  (figura 4.3).

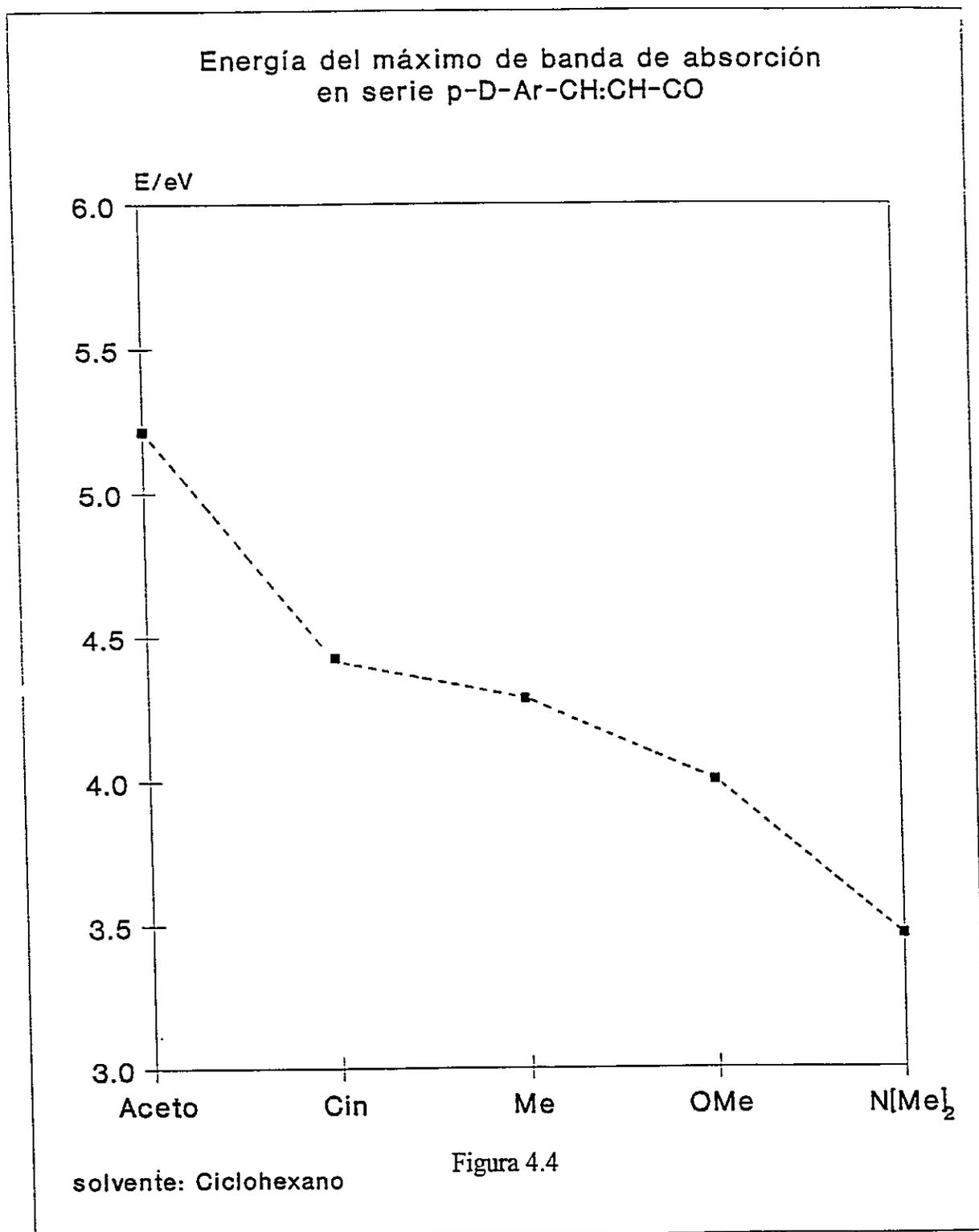
En la figura 4.4 se muestra la tendencia que tiene la banda de absorción para la serie de moléculas estudiadas en función de la naturaleza del sustituyente. Para ello se ha graficado la energía del máximo de banda en solvente ciclohexano en relación al orden empírico encontrado para los sustituyentes. A su vez en la figura 4.5 se presenta una gráfica similar construida en base a los datos proporcionados por el cómputo teórico para la transición  ${}^1A-{}^1L_a$ . Como se aprecia, las energías estimadas siguen la misma tendencia que la encontrada experimentalmente. Estos resultados permiten

## Diagrama de Energía p-X-Benzalacetona

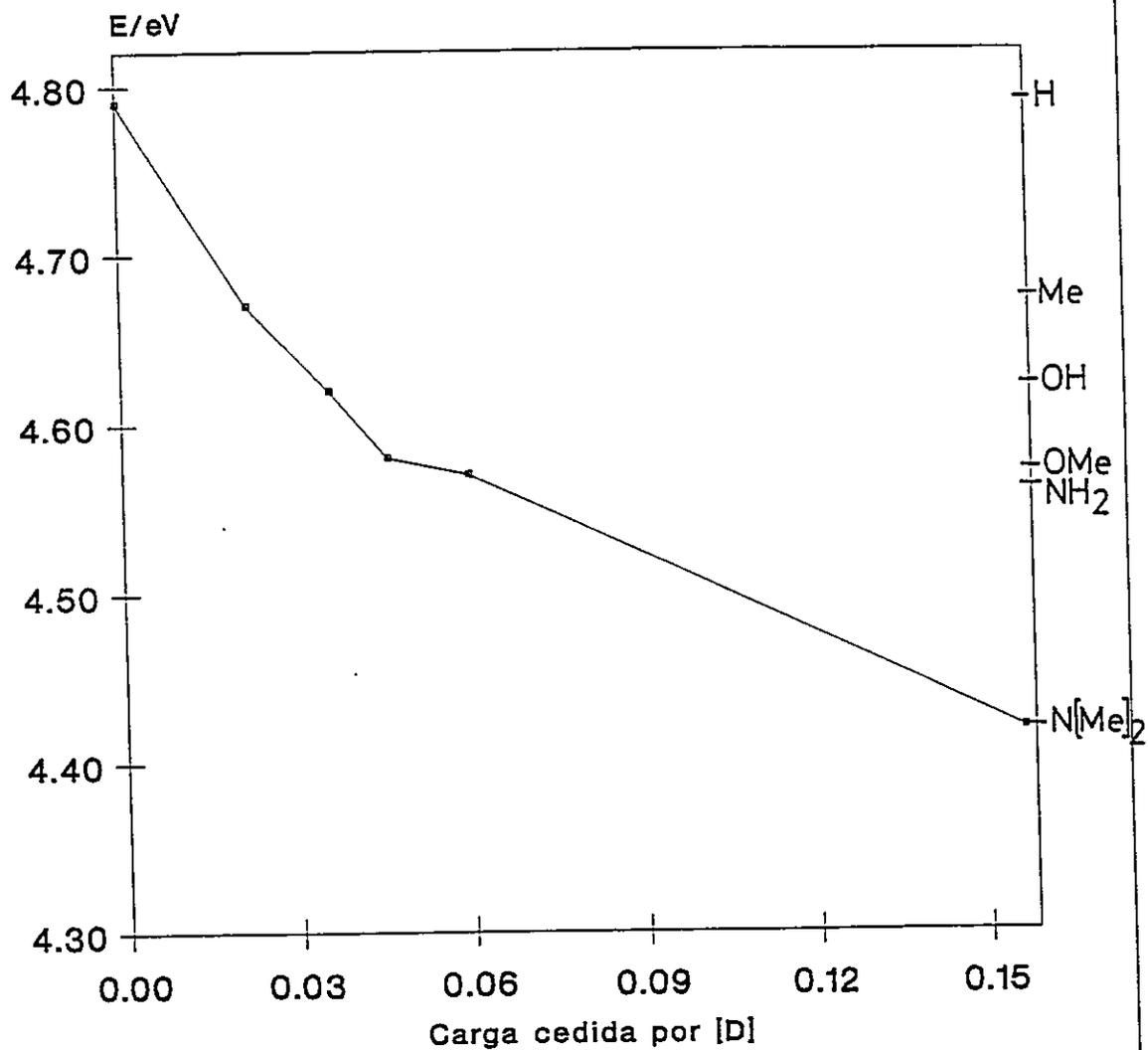


CNDO/S-CI

Figura 4.3



Energía de la transición  $\pi$ - $\pi^*$  (La) en  
función de carga cedida por el dador [D]  
en la serie p-D-Ar-CH=CH-CO



—•—  $\pi$ - $\pi^*$  [La]

Figura 4.5

CNDO/S-CI

concluir que la banda experimental sensible a las características del sustituyente vincula a los estados electrónicos fundamental y singulete excitado de naturaleza  $^1A$  y  $^1L_a$  respectivamente.

Una inspección de la diferencia entre los momentos dipolares del estado excitado y fundamental  $[\Delta\mu]$  que se entregan en la Tabla II para la primera transición, polarizada en el plano molecular, sólo muestra leves diferencias entre los momentos dipolares permanentes de los estados excitados y fundamental, esto lleva a pensar que las modificaciones de la estructura electrónica molecular son poco significativas y en consecuencia se trata solamente de una reordenación menor de la densidad carga en la molécula. En cambio la segunda transición polarizada en el plano molecular y orientada en el eje del sustituyente-CO, las variaciones del momento dipolar indican que el estado excitado es más polar que el estado fundamental, por lo que las variaciones en la estructura electrónica molecular modifican la densidad de carga en tal magnitud, que se fotoinduce migración de carga en el sistema molecular.

Un análisis de las diferencias de densidades de carga CNDO/S-CI entre los estados fundamental y excitado, para los estados de interacción de configuración correspondientes a las dos primeras transiciones  $\pi-\pi^*$  se muestran en la Tabla VIII. En ella es posible apreciar el efecto del sustituyente sobre la estructura electrónica molecular parcializada ésta, para efecto del análisis, en diferentes sectores, los que integrados en un todo conforman al sistema molecular. Así se diferencian los segmentos: Anillo,

Tabla VIII

Diferencias de densidades de carga para los estados electrónicos fundamental y excitados de las dos primeras transiciones  $\pi-\pi^*$  ( ${}^1L_b$ ) y ( ${}^1L_a$ ) para la serie *p*-DAR-CH:CH-CO

I.- Transición  $\pi-\pi^*$   ${}^1A-L_b$ 

Cin	BA	<i>p</i> -Me-BA	<i>p</i> -OH-BA
anillo	anillo 0.077	anillo 0.019	anillo -0.029
C=O	C=O -0.060	C=O -0.048	C=O -0.039
Ole	Ole -0.015	Ole 0.018	Ole 0.044
	<i>p</i> -H 0.000	<i>p</i> -Me 0.013	<i>p</i> -OH 0.025
	Me -0.002	Me -0.001	Me -0.001

<i>p</i> -OMe-BA	<i>p</i> -NH <sub>2</sub> -BA	<i>p</i> -N[Me] <sub>2</sub> -BA	<i>p</i> -NH[Me] <sup>+</sup> <sub>2</sub> -BA
anillo -0.034	anillo -0.027	anillo -0.094	anillo -0.194
C=O -0.039	C=O -0.039	C=O -0.039	C=O 0.018
Ole 0.039	Ole 0.028	Ole 0.021	Ole 0.171
<i>p</i> -OMe 0.035	<i>p</i> -NH <sub>2</sub> 0.039	<i>p</i> -N[Me] <sub>2</sub> 0.112	<i>p</i> -NH[Me] <sup>+</sup> <sub>2</sub> 0.004
Me -0.001	Me -0.001	Me -0.001	Me 0.000

+ cede carga (carga en unidades de electrón)

- acepta carga

II.- Transición  $\pi-\pi^*$   $^1A-L_a$

Cin	BA	<i>p</i> -Me-BA	<i>p</i> -OH-BA
anillo	0.179	0.198	0.194
C=O	-0.110	-0.112	-0.106
Ole	-0.065	-0.105	-0.120
	<i>p</i> -H	<i>p</i> -Me	<i>p</i> -OH
	0.000	0.022	0.036
	Me	-0.003	Me
			-0.003

<i>p</i> -OMe-BA	<i>p</i> -NH <sub>2</sub> -BA	<i>p</i> -N[Me] <sub>2</sub> -BA	<i>p</i> -NH[Me] <sup>+</sup> <sub>2</sub> -BA
anillo	0.208	0.191	-0.247
C=O	-0.118	-0.107	0.011
Ole	-0.176	-0.140	0.235
<i>p</i> -OMe	0.045	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	<i>p</i> -NH[Me] <sup>+</sup> <sub>2</sub>
Me	-0.003	Me	Me
			0.003
			0.000

+ cede carga (carga en unidades de electrón)

- acepta carga

grupo carbonilo [C=O], cadena olefínica que media entre el sistema aromático y el grupo carbonilo [Ole], metilo unido al carbonilo [Me] y sustituyentes [*p*-X, X= H, Me, OH, OMe, NH<sub>2</sub>, N[Me]<sub>2</sub>].

El análisis de las densidades de carga para la primera transición de naturaleza  ${}^1A-\mathcal{L}_v$ , que se informan en la Tabla VIII, no muestran variaciones significativas en los diferentes segmentos de las moléculas de la serie, por ello esta transición se caracteriza por una reordenación de la estructura electrónica, en consecuencia no deberían esperarse cambios significativos en los momentos dipolares de los estados electrónicos singuletes excitado y fundamental, tal como lo corroboran los valores de diferencias de momentos dipolares presentados en la Tabla II.

Las distribuciones de carga para la transición  ${}^1A-\mathcal{L}_v$ , polarizada en el plano molecular y orientada en el eje sustituyente-grupo C=O que se muestran en la Tabla VIII, indican que los segmentos moleculares anillo y sustituyentes ceden carga, en cambio la cadena alifática y el grupo carbonilo ganan carga. A su vez, paulatinamente de acuerdo con la naturaleza del sustituyente, el anillo va perdiendo participación en el proceso transferir de carga a distancia en la misma medida en que el sustituyente es más activo en la transferencia de carga. Así, por ejemplo, en la *p*-metil-benzalacetona el anillo transfiere nueve veces más carga que el sustituyente metilo, en cambio en la *p*-N[Me]<sub>2</sub>-benzalacetona ambos segmentos (anillo y sustituyente) participan en igual proporción. Este proceso de migración de carga intramo-

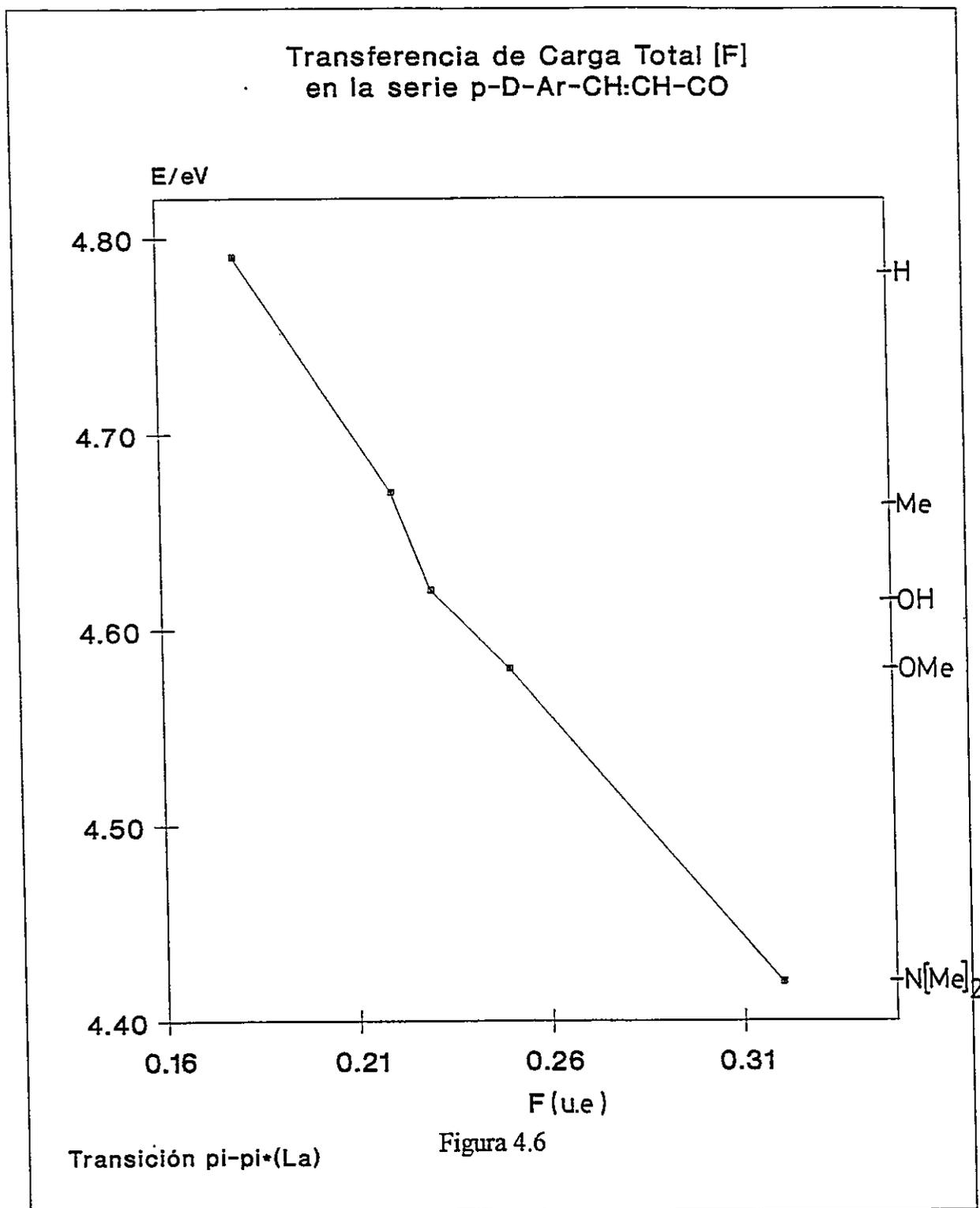
lecular fotoinducida a distancia a través de la estructura  $\pi$  del sistema molecular, genera en la molécula un estado excitado más polar que el fundamental, así la diferencia entre los momentos dipolares permanentes para los estados excitado y fundamental deben ser  $> 0$ , esta inferencia es consecuente con los datos aportados en la Tabla II; las consecuencias espectroscópicas de lo señalado se verifica en los respectivos espectros de absorción electrónicos (figuras 4.1, 4.2 y Tabla VII), en ellos es posible apreciar el corrimiento al rojo por efecto del sustituyente, el que es favorecido (en el solvente más polar) en diclorometano; estos antecedentes permiten designar a esta banda, como la banda de transferencia de carga. El proceso de migración de carga que se ha detallado se conoce como transferencia de carga intramolecular a distancia fotoinducida [TCIDF].

Como se observa en la Tabla VIII, para la serie de moléculas estudiadas, en estado excitado la acción dadora del sustituyente se incrementa según el orden:



este orden es coincidente con el encontrado experimentalmente para la acción del sustituyente en el desplazamiento espectral.

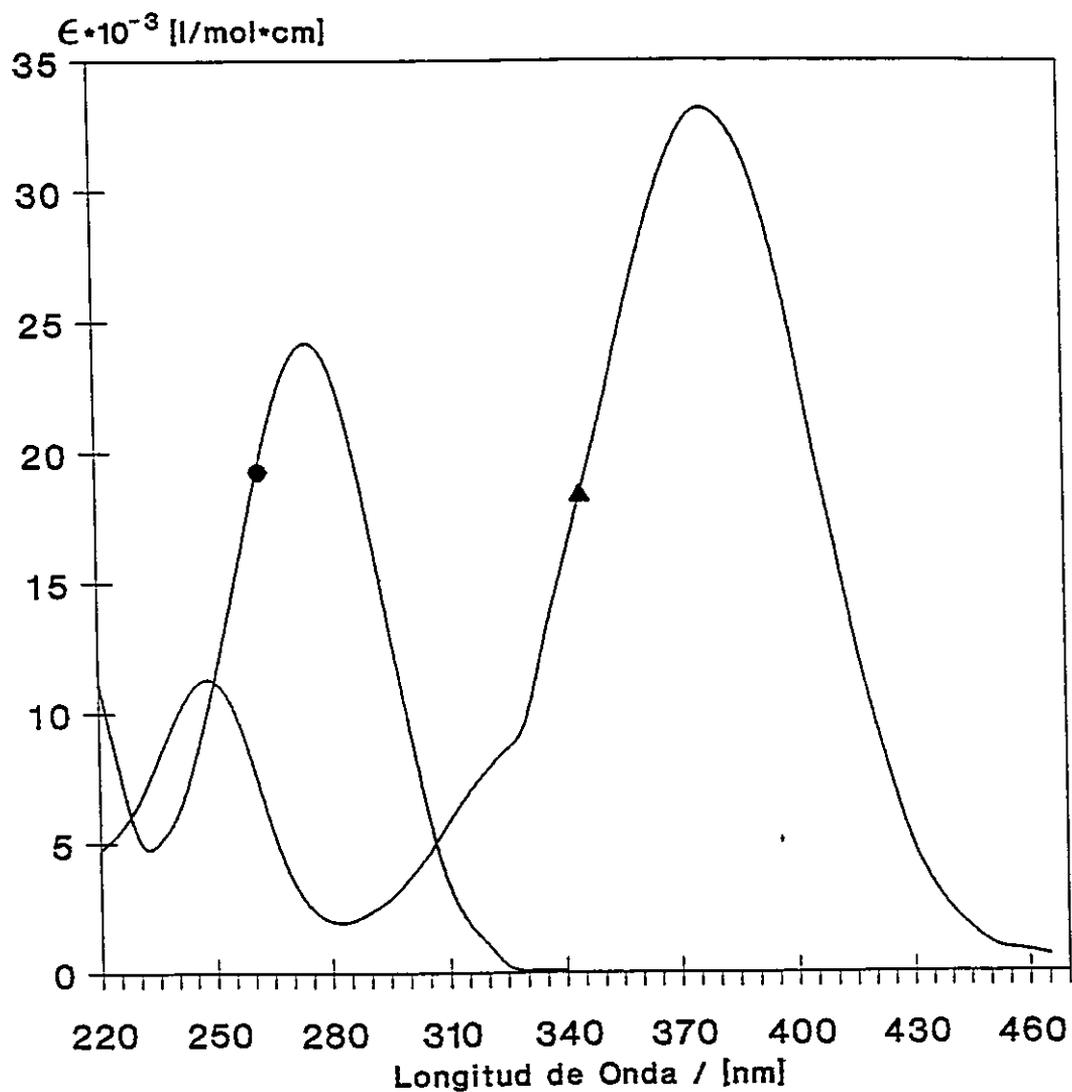
En la figura 4.6 se presenta la correlación existente entre la energía de la transición  ${}^1A-L_a$  CNDO/S-CI y el grado de transferencia de carga [F],



computado a partir de la ecuación 3. Como es posible apreciar de esta correlación la energía de la transición  ${}^1A \rightarrow {}^1L_u$  queda determinada por el grado de transferencia de carga, en donde, el aumento de la capacidad dadora del sustituyente, en el orden señalado precedentemente, es el factor determinante dado que la participación del grupo CO es prácticamente constante [ $\approx 0.11 e$ ]. Esta ordenación, como ya se ha analizado, es también la misma que la encontrada experimentalmente para la estabilización de la banda de absorción y el efecto de las características del solvente en la banda de transferencia de carga en función de la naturaleza del sustituyente.

En la figura 4.7 se presentan los espectros de absorción electrónicos de la *p*-dimetilaminobenzalacetona en metanol y la acción que la acidez tiene sobre esta especie molecular. El efecto de la acidez ( $\text{pH} \approx 1.0$ ), tiene como consecuencia la aparición de una banda centrada en los  $275.0 \pm 0.5$ , con un  $\epsilon$  en el máximo de banda de 24210 unidades y una fuerza del oscilador igual a 0.59. Desde el punto de vista de la transferencia de carga intramolecular a distancia fotoinducida, la acidificación del medio genera la especie protonada  $\text{NH}^+[\text{Me}]_2$ , esto debe afectar la capacidad dadora del sustituyente  $\text{N}[\text{Me}]_2$  de manera que desde el punto de vista espectroscópico, la banda de transferencia de carga debiera observarse tanto más al azul, respecto de la especie no protonada, en cuanto menos dador se convierte el sustituyente como consecuencia de la protonación. El efecto de la protonación sobre la energía del máximo de banda para las especies de la serie, en solución de metanol se muestran en la figura 4.8, en esta figura se

### Espectros de Absorción UV-Visible p-N[Me]<sub>2</sub>-Benzalacetona

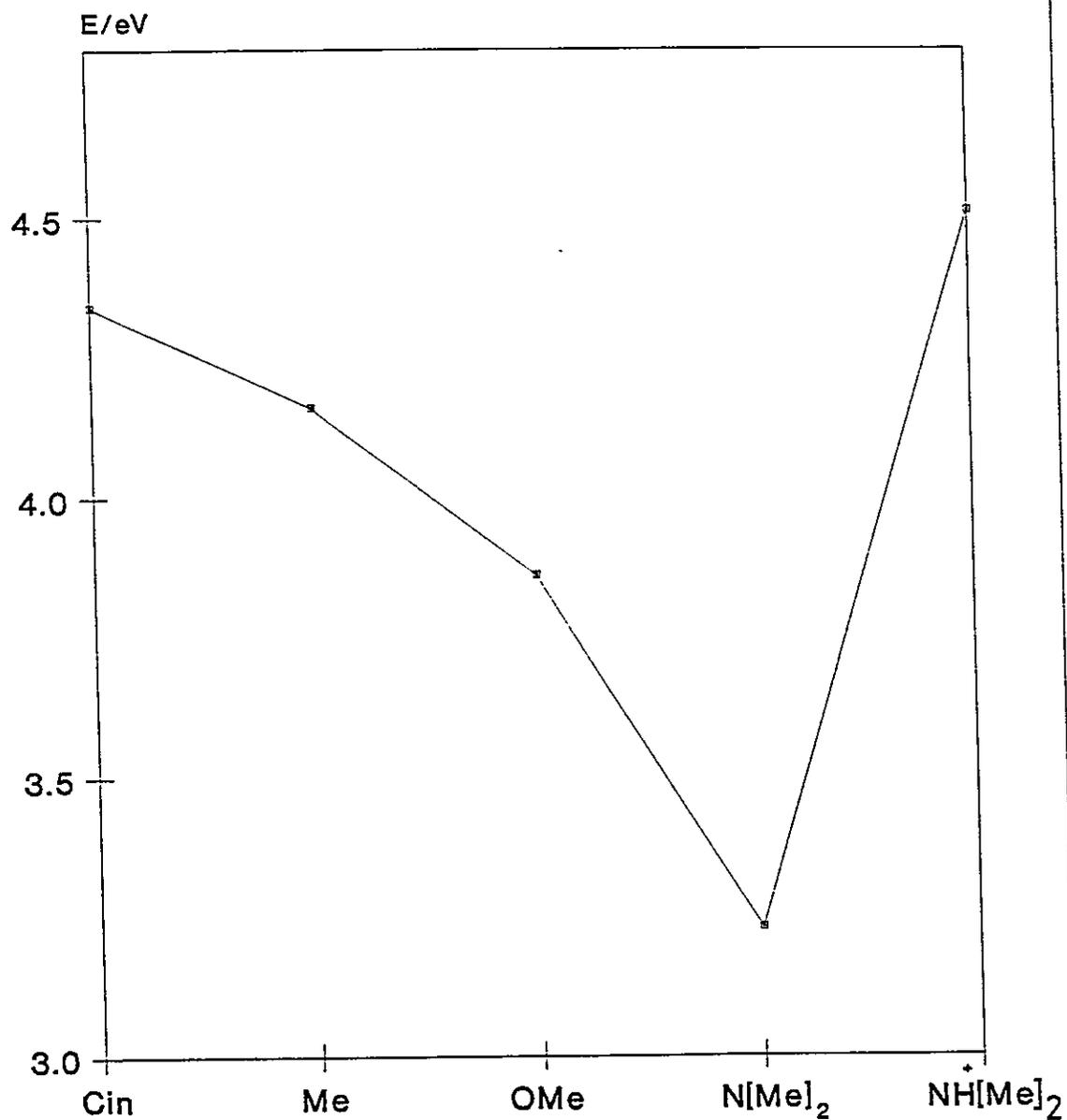


● Protonada      ▲ sin Protonar

Metanol

Figura 4.7

Energía del máximo de banda de absorción  
en serie p-D-Ar-CH:CH-CO



Metanol

Figura 4.8

evidencia la pérdida de estabilización que sufre la *p*-dimetil-aminobenzalacetona por efecto de la protonación.

En la figura 4.9 se presentan los espectros de absorción electrónicos registrados en solución de metanol para algunas de las benzalacetonas *p*-sustituidas, un análisis comparativo de la posición de la banda de transferencia de carga de acuerdo a las características del sustituyente, lleva a estimar en base a criterios empíricos, que la acidificación de la especie afecta la capacidad dadora del sustituyente en tal magnitud que la transferencia carga resulta fuertemente inhibida, alcanzando un grado de eficiencia menor al de la *p*-metil-benzalacetona.

Un análisis de las diferencias en las densidades de carga para la transición de  ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$  para la especie protonada (Tabla VIII), muestra que el grupo dimetilamino pierde su capacidad de dar carga, por lo, que como consecuencia de la protonación se inhibe la migración de carga hacia el grupo carbonilo en el estado  $\pi\text{-}\pi^*$  [ ${}^1L_d$ ].

#### 4.2.- Serie Ar-[CH:CH]<sub>n</sub>-CO

En las figuras 4.10 y 4.11 se muestran los espectros de absorción electrónicos de benzaldehído [Benz≡B], acetofenona [Aceto≡A0], cinamalaldehído [Cina≡C] y cinamalacetona [Cinace≡A2], en solvente ciclohexano y diclorometano respectivamente. En ellos se aprecia, como es sabido (25),

### Espectros de Absorción UV-Visible p-D-Ar-CH:CH-CO en Metanol

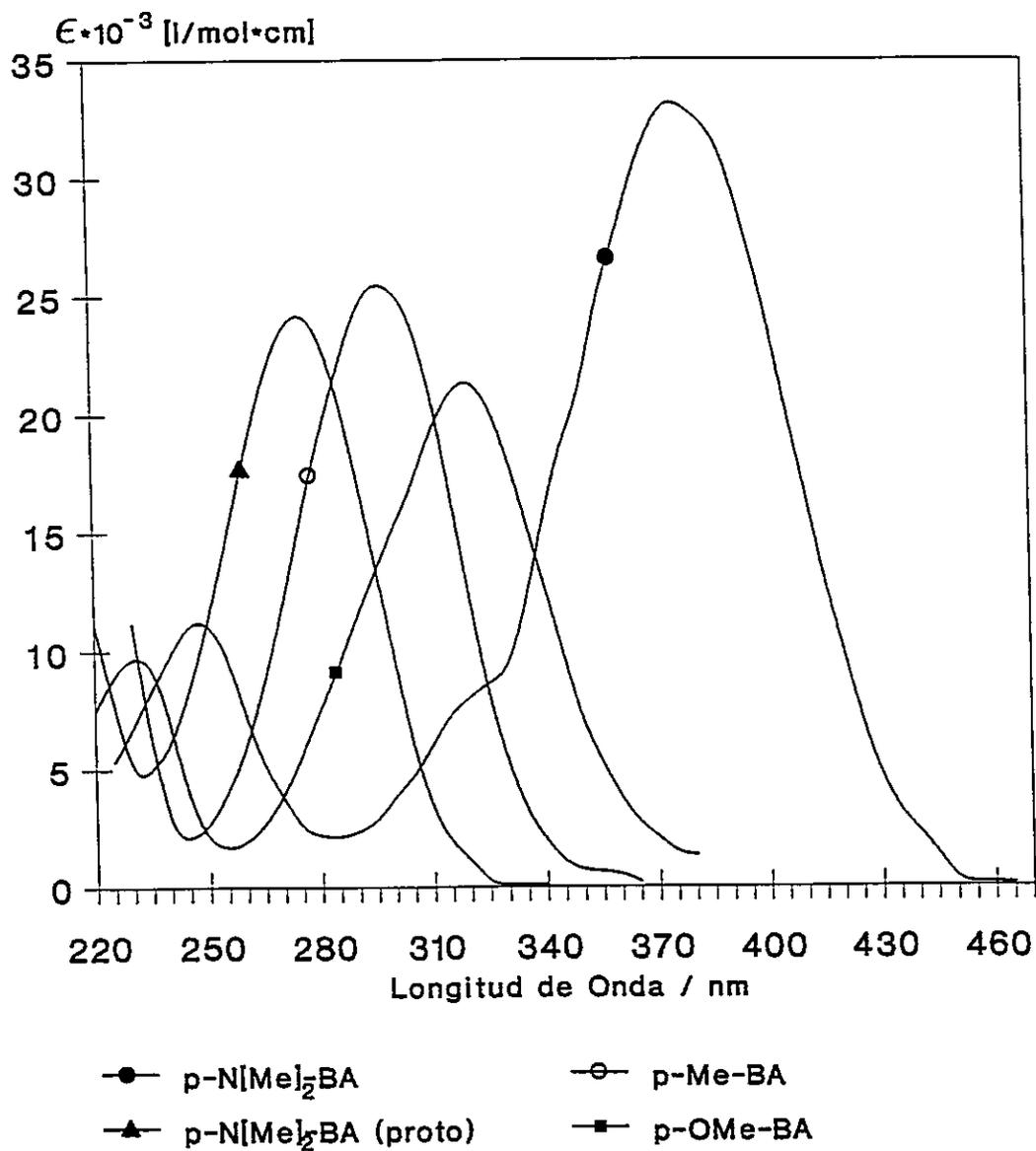


Figura 4.9

## Espectros de Absorción UV-Visible Solvente Ciclohexano

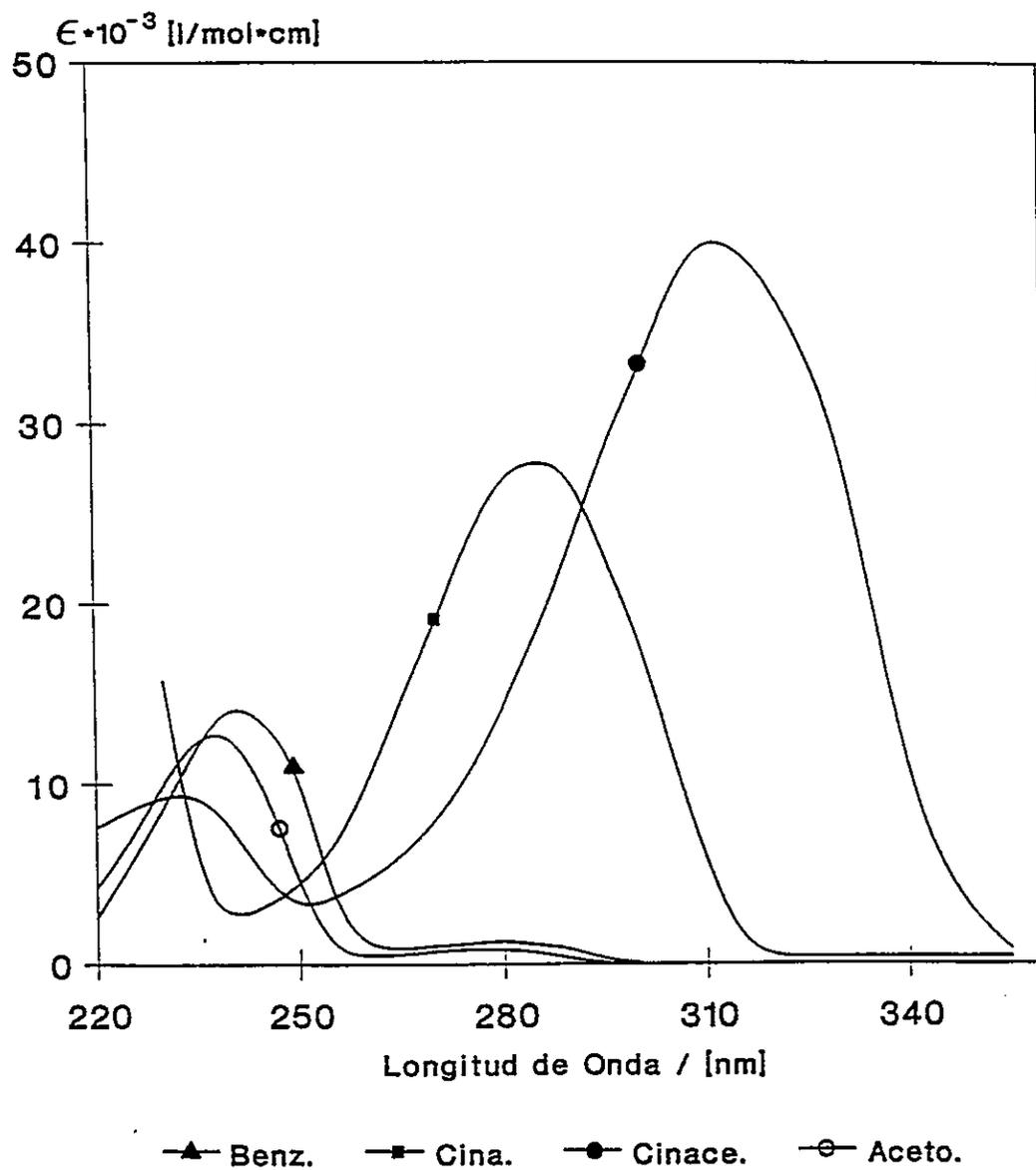


Figura 4.10

## Espectros de Absorción UV-Visible Solvente Diclorometano

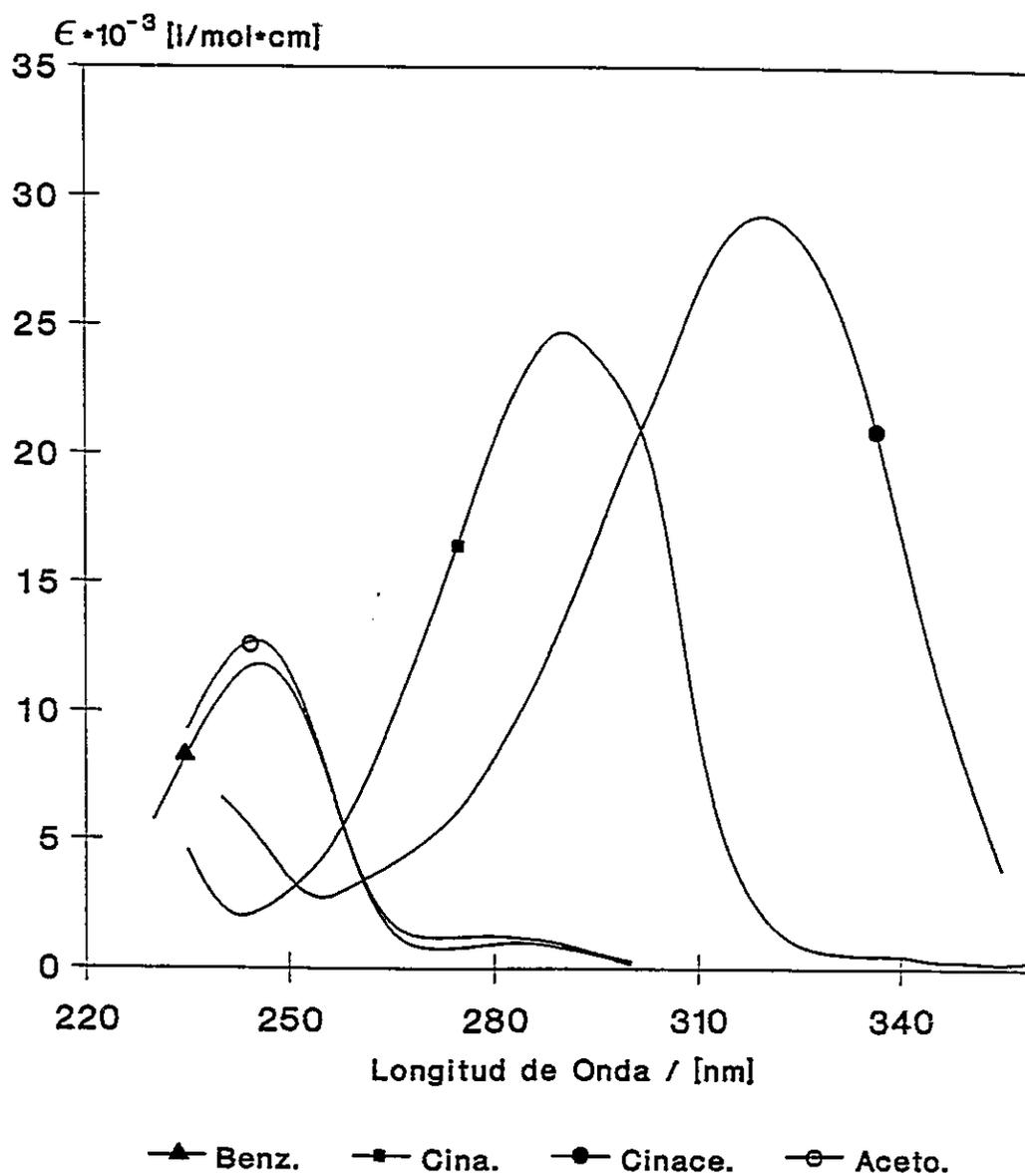


Figura 4.11



que el benzaldehído y la acetofenona tienen el mismo patrón espectral puesto que el grupo metilo que diferencia estructuralmente a estas moléculas es espectroscópicamente poco activo. Los restantes sistemas presentan una única banda espectral en la misma región y cubre a la banda de menor intensidad observada en benzaldehído y acetofenona. En ambos registros espectrales es posible observar el corrimiento al rojo de la banda de absorción. Este corrimiento muestra una directa proporcionalidad con el número  $[n]$  de dobles enlaces conjugados que median entre el grupo CO y el anillo aromático, así, de acuerdo a lo observado experimentalmente, se establece la ordenación para moléculas de la serie como sigue: acetofenona  $[n=0]$ , cinamaldehído  $[n=1]$ , cinamalcetona  $[n=2]$ , el que es concordante con el aumento en la intensidad de la banda.

En la Tabla IX se presentan el efecto del largo de la cadena olefínica que media entre el anillo aromático y el grupo carbonilo para la serie de moléculas estudiadas en solventes de distinta polaridad. Así cuantitativamente en función del aumento de  $n$  se mide un corrimiento al rojo en la banda de absorción tanto en ciclohexano como diclorometano. La misma correlación se evidencia con el aumento en la fuerza del oscilador y el coeficiente de absorción molar ( $\epsilon_{max}$ ), cuando la cadena olefínica se alarga. A su vez en la Tabla IX se muestra el efecto cuantitativo en el desplazamiento de la banda de absorción en función del número de dobles enlaces de la cadena olefínica, este corrimiento es favorecido en solvente diclorometano, por lo que las características estructurales de estas moléculas

Tabla IX

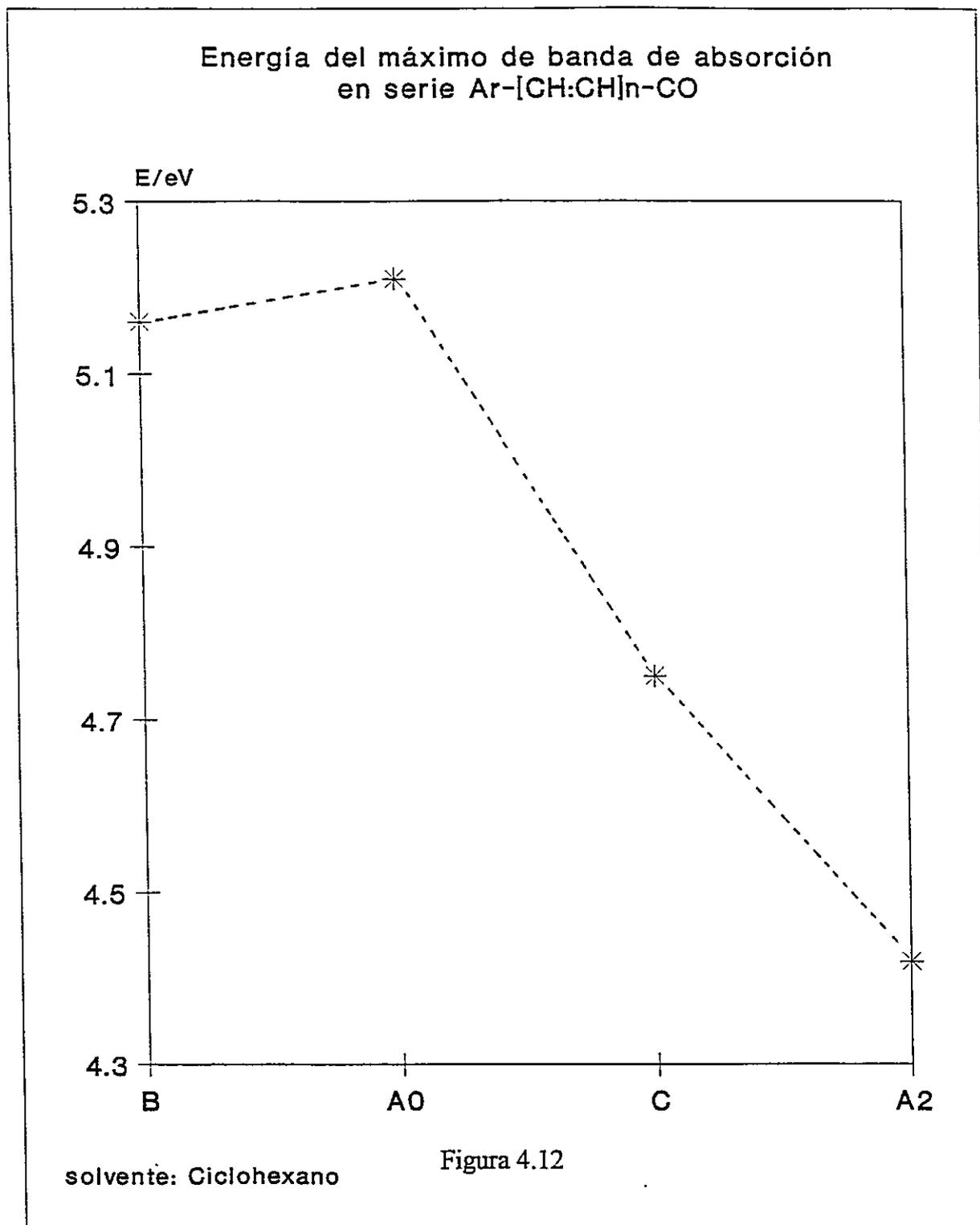
Longitud de onda de máxima absorción, coeficiente de absortividad molar y fuerza del oscilador para la serie Ar-[CH:CH]<sub>n</sub>-CO y efecto batocrómico en cm<sup>-1</sup>

		Ciclohexano	Diclorometano	ΔE (cm <sup>-1</sup> )
Benzaldehido [n=0]	$\lambda_{max}$ (nm)	241 ± 2	245.5 ± 0.5	760
	$\epsilon_{max}$	14454	12121	
	<i>f. osc.</i>	0.27	0.25	
Acetofenona [n=0]	$\lambda_{max}$ (nm)	238.0 ± 0.5	241.0 ± 0.5	523
	$\epsilon_{max}$	13287	13296	
	<i>f. osc.</i>	0.22	0.20	
Cinamaldehido [n=1]	$\lambda_{max}$ (nm)	280.8 ± 0.2	286 ± 2	654
	$\epsilon_{max}$	28700	25278	
	<i>f. osc.</i>	0.61	0.56	
Cinamalcetona [n=2]	$\lambda_{max}$ (nm)	312.0 ± 0.5	320.5 ± 0.5	850
	$\epsilon_{max}$	40589	29170	
	<i>f. osc.</i>	0.85	0.69	

- representadas por el parámetro  $n$ - produce cambios en la estructura electrónica molecular de manera que induce un estado excitado más polar.

Datos reportados en la bibliografía (45), para sistemas aldehídicos tipo *p*-dimetilaminofenilpolienos con  $n=1$  y 4, en solución de ciclohexano y diclorometano, presentan el mismo comportamiento que el analizado en el párrafo precedente. La *p*-dimetilaminocinamaldehído presenta una estabilización en su banda de absorción de  $2048\text{ cm}^{-1}$  en diclorometano respecto de ciclohexano. Por su parte si  $n=4$ , la mayor estabilización alcanzada en solución de diclorometano implica un desplazamiento de  $733\text{ cm}^{-1}$  más al rojo que en ciclohexano. Estos antecedentes más los aportados en la Tabla IX señalan claramente que la sensibilidad de la absorción a la polaridad del solvente, depende del largo de la cadena olefínica que media entre el anillo aromático y el grupo carbonilo. La misma relación de dependencia se observa también con los demás parámetros espectroscópicos: coeficiente de absorptividad molar máximo y fuerza del oscilador.

En la figura 4.12 se muestra el comportamiento de la energía del máximo de banda en solución de ciclohexano para todas las especies estudiadas experimentalmente. Claramente se aprecia la dependencia entre el largo de la cadena de dobles enlace conjugados y la estabilización de la banda. Estos resultados son esperables dado que, con el aumento de  $n$ , aumenta también el grado de conjugación en el sistema molecular y en consecuencia una mayor deslocalización del sistema  $\pi$ .



Un análisis de las polarizaciones de los componentes del vector momento dipolar de transición que se desprenden del cálculo CNDO/S-CI para el conjunto de moléculas estudiadas se muestra en la Tabla IV. Para la primera transición que está polarizada en el plano molecular, la alta participación de la componente y del vector momento dipolar de transición orienta a esta transición electrónica en el eje corto de la molécula, perpendicular al eje anillo aromático-grupo carbonilo. A su vez, según los valores computados para la fuerza del oscilador, esta transición es débil, de ahí que esto permite sugerir que es una transición de naturaleza  ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ . Por su parte la segunda transición polarizada también en el plano molecular, se orienta en el eje largo de la molécula en el mismo sentido en que se orienta el anillo y el grupo carbonilo. La alta participación de la componente x en esta transición, así como los altos valores para la fuerza del oscilador permiten clasificarla como una transición de naturaleza  ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ . Como es posible observar en la Tabla IV, esta segunda transición entre estados electrónicos excitados singuletes muestra una fuerte sensibilidad al corrimiento al rojo en la energía de transición predicha por el cálculo teórico en función de  $n$ , a diferencia del comportamiento observado para las primera transición. A su vez, las variaciones en los momentos dipolares permanentes entre los dos estados involucrados en esta transición electrónica se incrementa en la medida en que crece  $n$ . Los valores de  $\Delta\mu$  informados en la Tabla IV también muestran una relación directa con el aumento de  $n$ , ello significa la fotoinducción de un estado excitado más polar que el fundamental como consecuencia de la modificación de la estructura electrónica en función del largo de la cadena olefínica.

En el gráfico de la figura 4.13 se presentan las energías de las transiciones que predice el cálculo teórico de orbitales moleculares de tipo semiempíricos CNDO/S-CI en función del largo de la cadena. Las estimaciones teóricas muestran una buena correlación con el comportamiento observado experimentalmente (figura 4.11) para las bandas  $\pi, \pi^*$ . La transición entre estados singuletes  $\pi-\pi^*$  asignada como  ${}^1A-{}^1L_a$ , es la que presenta el mayor grado de sensibilidad al largo de la cadena olefínica [ $n$ ], así para las moléculas extremos de la serie, [ $n=0$  y  $n=6$ ], esta transición se desplaza al rojo, alcanzando una estabilización energética de 2.33 ev. La fuerte estabilización de esta transición tiene como consecuencia un cruce de estados. Los antecedentes aportados por los cálculos teóricos muestran una buena correlación con el comportamiento experimental observado.

En la Tabla X se presentan las diferencias entre las densidades de carga de los estados electrónicos de interacción de configuración fundamental y excitado para dos primeras transiciones singuletes  $\pi-\pi^*$ . Para efecto del análisis se han parcializado las moléculas al igual que en la Tabla VIII.

Por su parte, para la transición  $\pi-\pi^*$  de naturaleza  ${}^1A-{}^1L_b$ , se aprecia en la Tabla X leves variaciones en las densidades de carga en los distintos segmentos que en que se ha sectorizado la molécula. Esta transición, polarizada en el plano molecular y orientada perpendicularmente al eje de unión anillo aromático-grupo carbonilo [Tabla IV], presentan diferencias po-

### Diagrama de Energía de Estados CNDO/S-CI en función del largo de la cadena

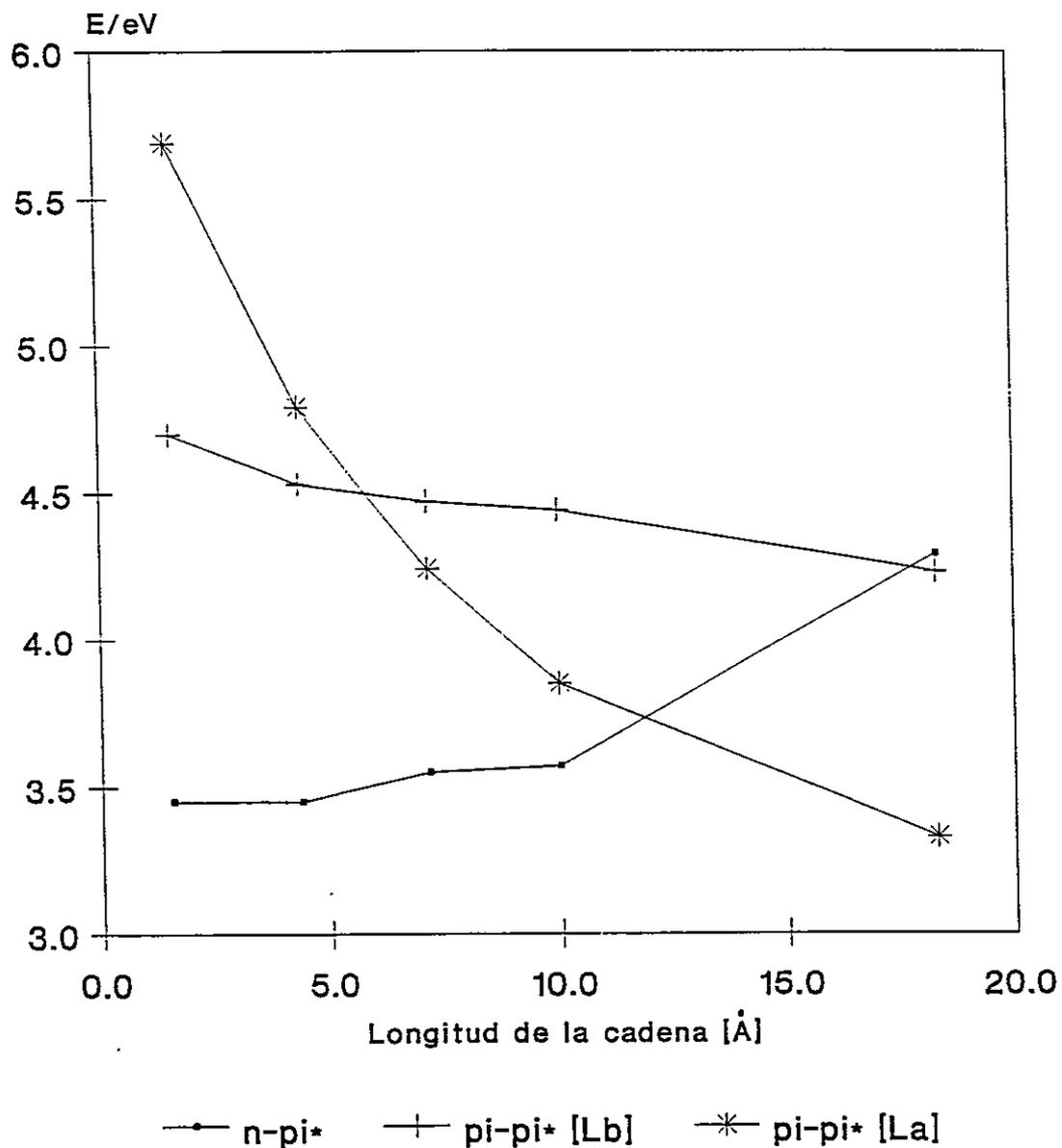


Figura 4.13

Tabla X

Diferencias de densidades de carga para los estados electrónicos fundamental y excitados de las dos primeras transiciones  $\pi-\pi^*$  ( ${}^1L_b$ ) y ( ${}^1L_a$ ) para la serie Ar-[CH:CH] $_{n-1}$ CO

I.- Transición  $\pi-\pi^*$   ${}^1A-{}^1L_b$ 

B	A0	C	A1	A2	A3	A6
anillo 0.128	anillo 0.111	anillo 0.092	anillo 0.077	anillo 0.018	anillo -0.083	anillo -0.074
C=O -0.128	C=O -0.108	C=O -0.068	C=O -0.060	C=O -0.040	C=O -0.031	C=O -0.056
	Me -0.003	Ole1 -0.024	Ole1 -0.015	Ole1 0.053	Ole1 0.050	Ole1 -0.016
			Me 0.002	Ole2 0.006	Ole2 0.055	Ole2 0.057
				Me -0.001	Ole3 0.011	Ole3 0.118
					Me -0.001	Ole4 0.097
						Ole5 -0.011
						Ole6 -0.011
						Me -0.002

+ cede carga (carga en unidades de electrón)

- acepta carga

II.- Transición  $\pi-\pi^*$   $^1A_1 \rightarrow ^1L_a$

B	A0	C	A1	A2	A3	A6
anillo 0.183	anillo 0.164	anillo 0.173	anillo 0.179	anillo 0.115	anillo 0.090	anillo -0.043
C=O -0.183	C=O -0.159	C=O -0.109	C=O -0.110	C=O -0.071	C=O -0.053	C=O -0.029
	Me -0.004	Ole1 -0.065	Ole1 -0.065	Ole1 0.041	Ole1 0.054	Ole1 0.052
			Me 0.000	Ole2 -0.084	Ole2 -0.011	Ole2 0.049
				Me -0.002	Ole3 -0.078	Ole3 0.025
					Me -0.001	Ole4 -0.016
						Ole5 -0.054
						Ole6 -0.069
						Me -0.001

+ cede carga (carga en unidades de electrón)

- acepta carga

co significativas entre los momentos dipolares permanentes, por ello esta transición conlleva una menor reordenación de la densidad electrónica.

En relación a la transición  ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ , se muestra en la figura 4.14 un gráfico para las energías y los momentos dipolares permanentes del estado excitado  ${}^1L_a$  de cada una de las moléculas de la serie, en función del número de dobles enlaces. En la gráfica señalada se observa que, en la medida que aumenta el número de dobles enlaces, la energía del estado excitado disminuye (se estabiliza), en cambio el momento dipolar aumenta. Por otra parte la diferencia positiva entre los momentos dipolares teóricos de los estados fundamental y excitado ( ${}^1A$ ,  ${}^1L_a$ ) informados en la Tabla IV señalan que la estabilización de la banda de absorción en un solvente polar como diclorometano será favorecida respecto de la posición de la banda en solución de ciclohexano. Estos antecedentes e inferencias que resultan del análisis de la información teórica correlacionan bien con lo apreciado empíricamente según lo que se informa en las figuras Tabla IX. El comportamiento teórico y experimental analizado acá es análogo al comportamiento de la banda de transferencia de carga de benzaldehídos y acetofenonas *para-sustituídas* (24,25) y benzalacetonas *para-sustituídas* discutidas en el apartado 4.1 de esta tesis, por ello se asigna a la transición  ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$  como la transición de transferencia de carga.

Un análisis de las diferencias de las densidades de carga para la transición  ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ , de los diferentes sectores en que se han segmentados los sistemas moleculares bajo estudio, se puede apreciar que en estado excitado

Energía y momentos dipolares permanentes  
en el estado excitado ( $L_a$ ) en función de  
número de enlaces en la serie estudiada

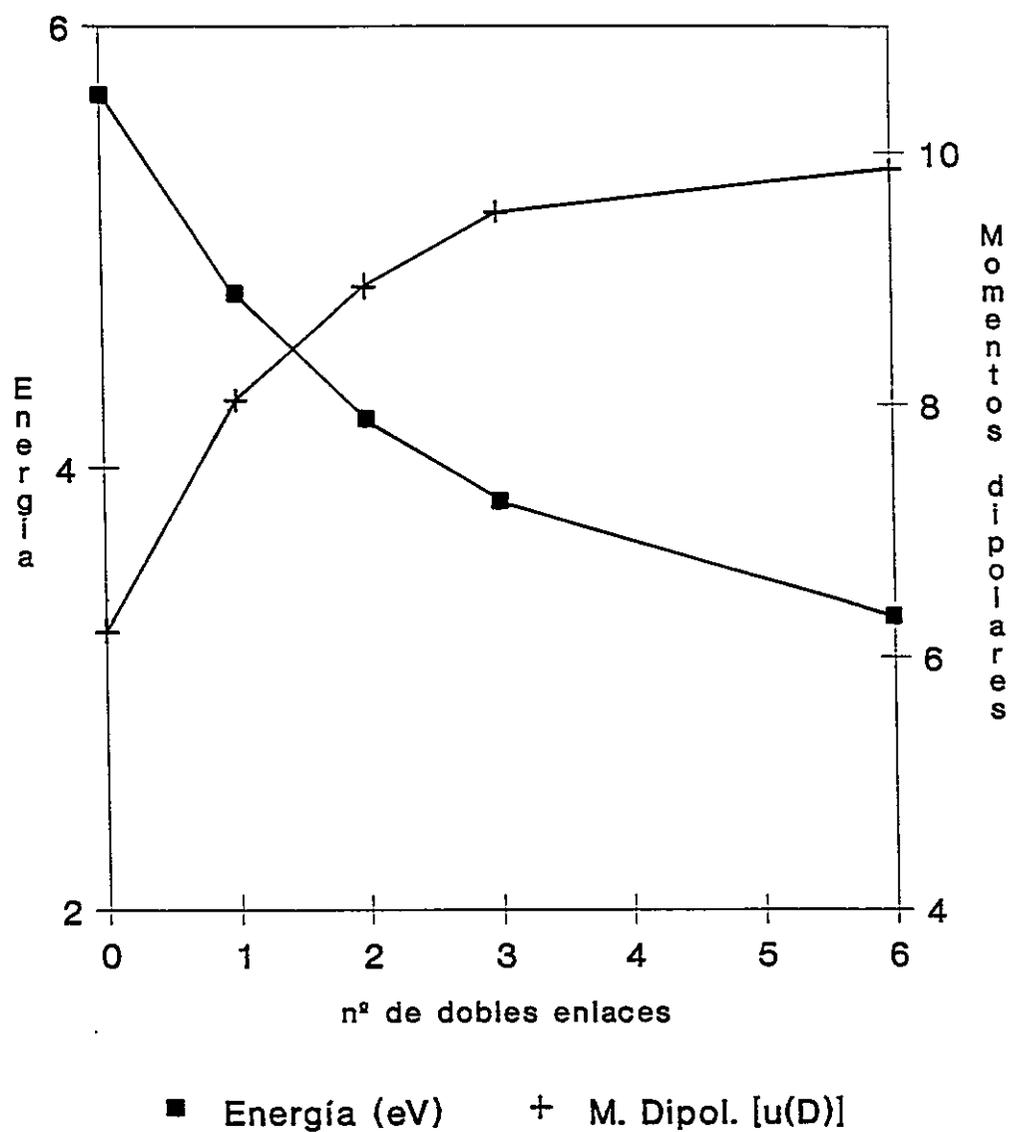


Figura 4.14

el anillo aromático actúa como dador de carga y el grupo carbonilo como receptor. En la figura 4.15 se presenta un gráfico de los momentos dipolares permanentes del estado excitado  $L_a$  y la carga recibida por el CO en cada una de las especies relativa a la recibida por el CO de la acetofenona [ $n=0$ ] en función de la energía de la transición de transferencia de carga  ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ , para cada una de las especies con cadenas olefinicas de largo variable [ $n=0$  a  $n=6$ ]. Como se aprecia en la gráfica, con el aumento de  $n$  el CO recibe paulatinamente menos carga, sin embargo el estado excitado es más polar, ello lleva a postular que la cadena olefinica participa en el proceso de transferencia de carga atenuando la migración de carga al CO. Esto se puede comprobar al examinar la Tabla X para cada uno de los segmentos olefinicos en que se han dividido las entidades moleculares bajo estudio.

Si se considera la cadena olefinica como un conductor orgánico se puede definir teóricamente el concepto de resistencia molecular por absorción cuántica  $[\gamma_a(l)]$  como:

$$\gamma_a(l) = 1/Q_r(l) \quad (\text{ec. 10})$$

donde  $Q_r(l)$  representa la carga neta transferida al grupo carbonilo en cada especie molecular referida a la recibida por el carbonilo en la acetofenona,  $l$  es la longitud de conducción del conductor orgánico medida desde el carbono sustituido en el anillo aromático hasta el grupo carbonilo.

Momentos dipolares y Carga relativa transferida al CO en estado excitado La en función de la energía de transición

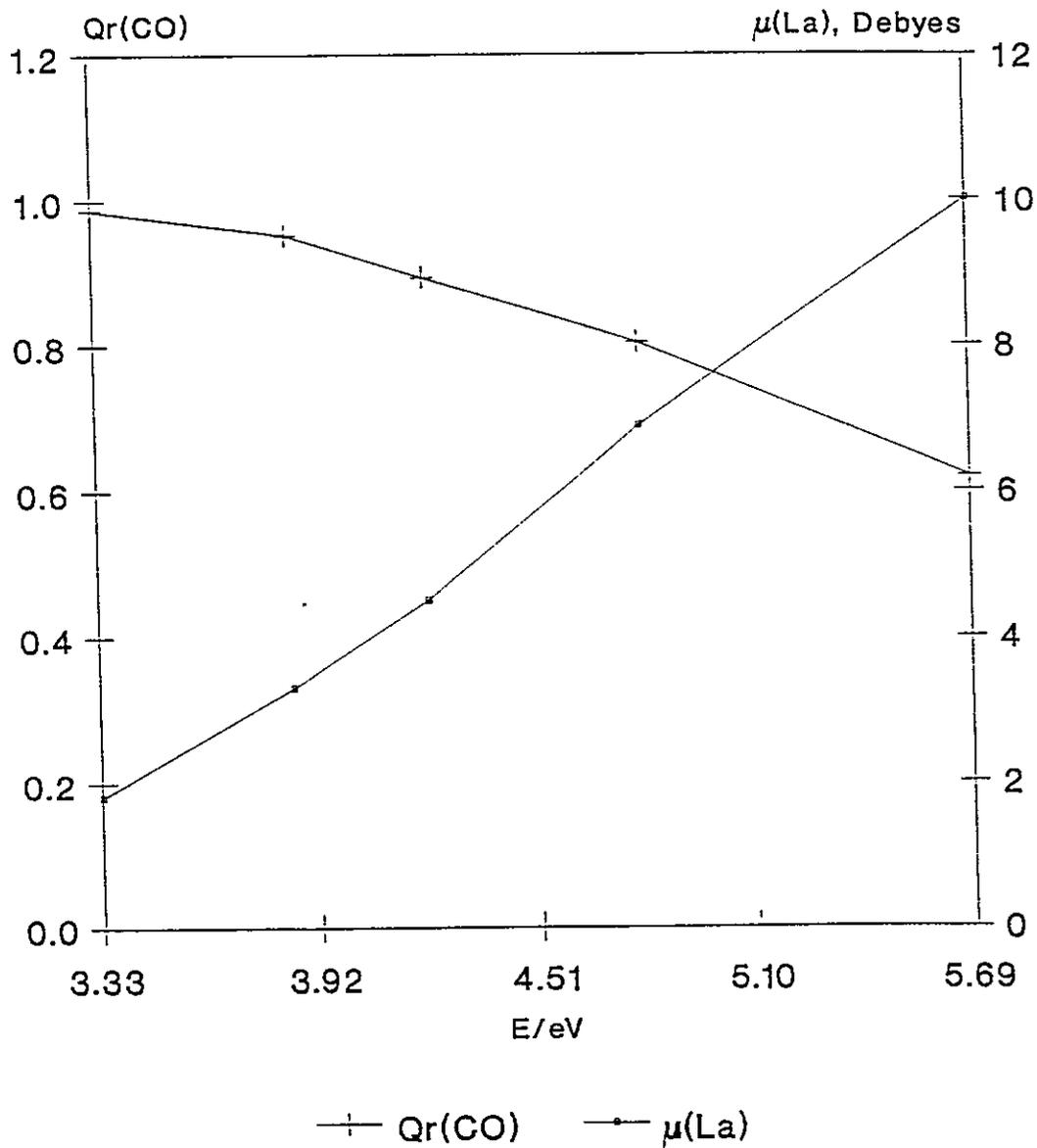


Figura 4.15

En la figura 4.16 se ha graficado  $\gamma_a(l)$  en función de  $l$ , la dependencia lineal entre estas dos variables queda descrita por la siguiente ecuación empírica (ec. 11):

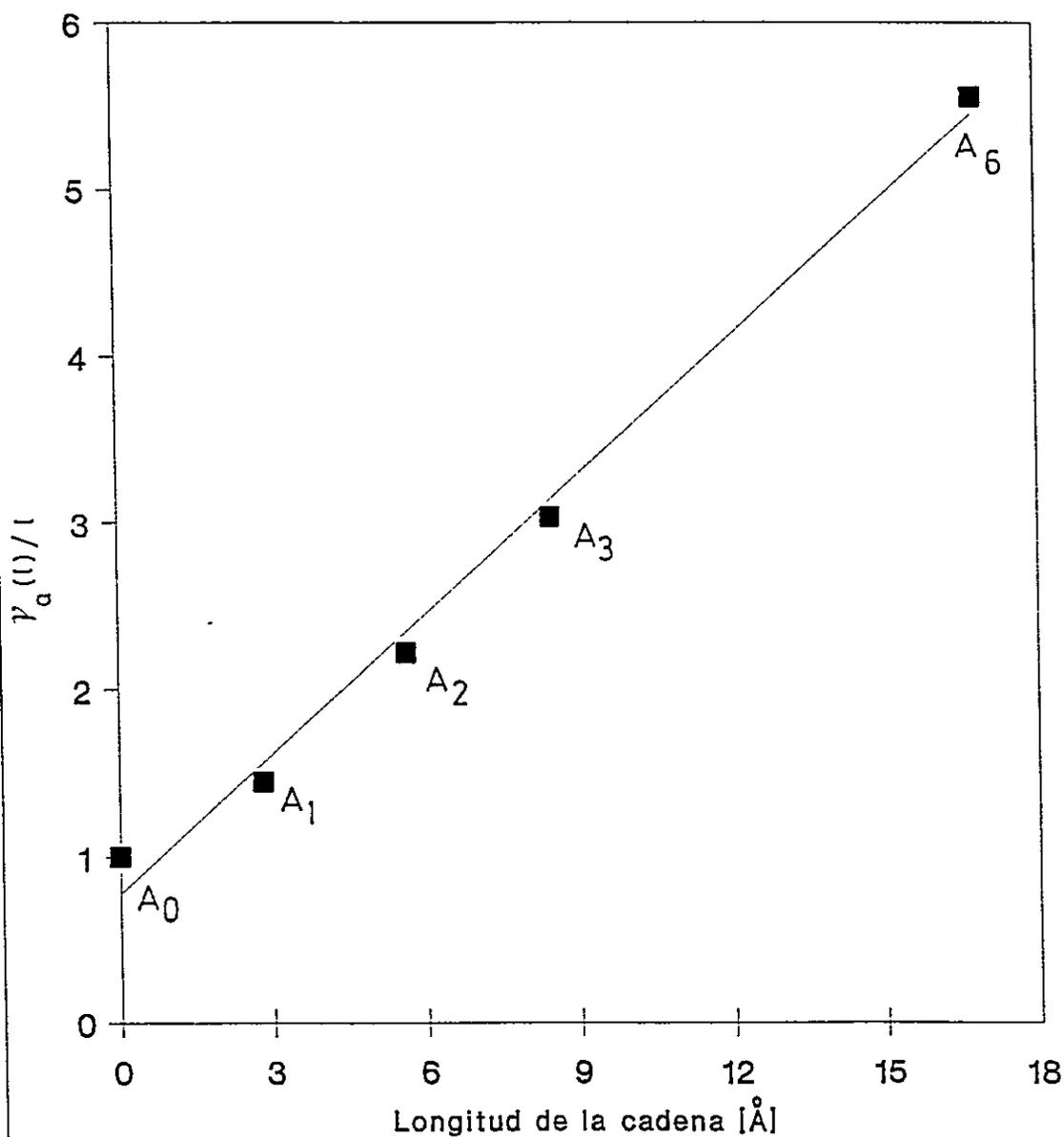
$$\gamma_a(l) = 0.78 (\pm 0.18) + 0.28 (\pm 0.01) l$$

Así, la pendiente [0.28 Å<sup>-1</sup>/quantum], corresponde a la resistividad a la conducción que opone el sistema  $\pi$ . Consecuentemente, si se considera una sección circular media de 4.50 Å<sup>2</sup> para los orbitales molecular  $\pi$  centrado en un carbono alqueno, la resistividad para la serie de polienos carbonílicos es de 1.3 Å<sup>-1</sup>/quantum, relativa a la transferencia de carga intramolecular a distancia fotoinducida de la Acetofenona. La resistencia debida a la cadena olefínica en el proceso de migración de carga fotoinducido en la transición  $\pi$ - $\pi^*$  [ $L_a$ ] tiene una dependencia lineal con el largo del conductor  $l$ , al igual como ocurre con los conductores clásicos.

#### 4.3.- Ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos

En las figura 4.17 y 4.18 se presentan los espectros de absorción electrónicos del ácido cinámico, *o*-hidroxi-benzalacetona y cumarina en solución de ciclohexano y diclorometano respectivamente. Por la baja solubilidad de

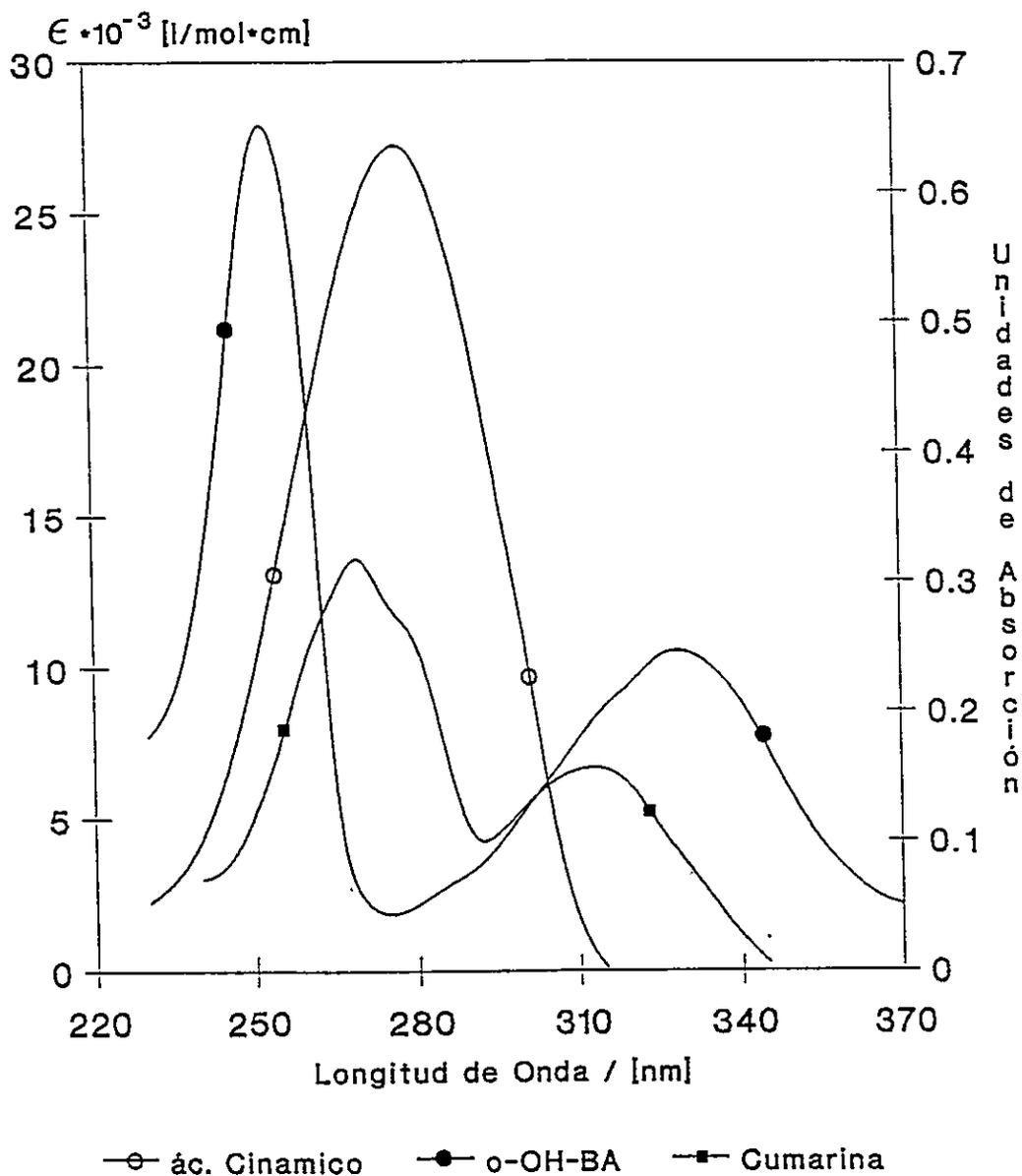
Resistencia molecular cuántica  $\gamma_a(l)$   
en función del largo de la cadena  
olefínica conductora



estado excitado La

Figura 4.16

## Espectros de Absorción UV-Visible Ciclohexano



o-OH-BA en Unidades de Absorción

Figura 4.17

## Espectros de Absorción UV-Visible Diclorometano

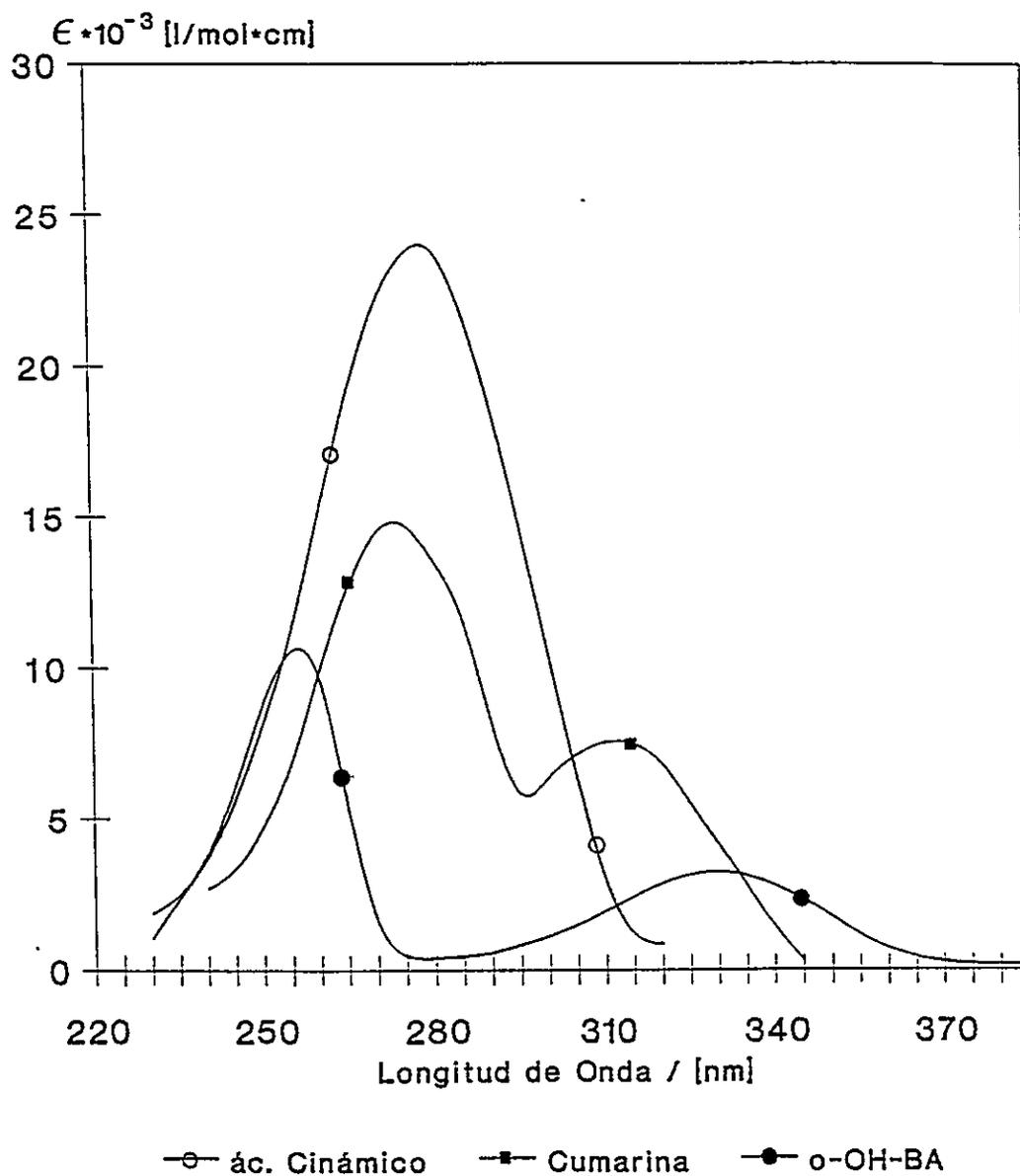


Figura 4.18

Del análisis espectral se aprecia que la naturaleza del solvente tiene incidencia en la posición de la banda intensa de la *o*-hidroxi-benzalacetona y de la cumarina, en cambio la posición de la única banda del ácido cinámico no es afectada. Por otro lado la banda de menor intensidad de la *o*-hidroxi-benzalacetona experimenta un desplazamiento al rojo en un solvente polar como diclorometano, en cambio esta banda en cumarina no presenta sensibilidad a la naturaleza del solvente.

En la Tabla XI se informan los parámetros espectroscópicos de las moléculas estudiadas. Un examen de los registros espectrales de benzaldehídos y acetofenona en ciclohexano y diclorometano (figuras 4.9, 4.10 y Tabla III), sugiere que la banda de menor intensidad del ácido cinámico está contenida en la banda ancha e intensa que se registró, en cambio en la *o*-hidroxi-benzalacetona el sustituyente en posición *orto* influye de tal manera que desplaza la banda de baja intensidad al rojo y por tanto es posible que ésta sea resuelta en forma completa.

Estructuralmente la cumarina puede ser vista como el resultado de la ciclación de una benzalacetona *orto* hidroxi sustituida, o bien, como la ciclación de un cinamaldehído sustituido con un hidroxi en el CO -ácido cinámico- de ambas formas se generaría el anillo tipo pirona que junto al anillo aromático constituyen esta molécula (ver figura 1.3). A su vez para el anillo aromático de la cumarina la unión del anillo tipo pirona a través de un oxígeno en posición *orto*, repercutirá en su estructura electrónica en tal

Tabla XI

Longitud de onda de máximos de absorción, coeficientes de absorptividad molar y fuerza del oscilador para moléculas modelos ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos en ciclohexano y diclorometano, y efecto batocrómico en  $\text{cm}^{-1}$

	Ciclohexano			Diclorometano			$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	$L_b$	$L_a$	$L_b$	$L_a$	$L_b$	$L_a$	
o-OH-BA	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$326.5 \pm 0.5$	$255.0 \pm 0.5$	$330.0 \pm 0.5$	$257.0 \pm 0.5$		$L_b$ 325
	$\epsilon_{\text{max}}$	--	--	3320	11190		
	$f. \text{osc.}$	--	--	0.035	0.140		$L_a$ 305
Cumarina	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$313.5 \pm 0.5$	$271.0 \pm 0.5$	$313.5 \pm 0.5$	$274.0 \pm 0.5$		$L_b$ 0
	$\epsilon_{\text{max}}$	6818	14530	7550	15400		
	$f. \text{osc.}$	6820	14530	7550	15400		$L_a$ 404
ác. Cinámico	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)		$278.5 \pm 0.5$		$278.5 \pm 0.5$		$L_b$ 0
	$\epsilon_{\text{max}}$		26780		24300		
	$f. \text{osc.}$		0.64		0.59		

magnitud que es posible resolver espectroscópicamente la banda de menor intensidad tal como se puede apreciar en los registros espectrales de las figuras 4.17 y 4.18.

En la Tabla VI se han presentado las tres primeras transiciones electrónicas singuletes que predice el cálculo teórico para los sistemas moleculares estudiados, ellas han permitido asignar la primera transición como  $n-\pi^*$  puesto que se trata de una transición polarizada fuera del plano molecular. Por otro lado, los bajos valores para la fuerza del oscilador computados por el cálculo teórico refuerzan esta asignación ya que ello es característico de una transición prohibida por simetría.

La segunda transición de naturaleza  $\pi-\pi^*$  es asignada, haciendo uso de la nomenclatura de Platt como  ${}^1A-{}^1L_b$ , esta asignación se ha adoptado considerando los valores de la fuerza del oscilador cómputados por el cálculo teórico y las leves variaciones que muestra los momentos dipolares de los estados excitados y fundamental.

La tercera transición polarizada en el plano molecular y orientada en el eje largo de la molécula es de naturaleza  $\pi-\pi^*$ , la alta participación de la componente x conjuntamente con los también altos valores para la fuerza de oscilador y las variaciones en los momentos dipolares de los estados excitados y fundamental aportan antecedentes para asignar a esta transición como  ${}^1A-{}^1L_a$ .

En la figura 4.19 se muestra el diagrama de energía teóricas para las tres primeras transiciones singuletes de los sistemas moleculares bajo estudio, en esta figura, para la transición  $n-\pi^*$ , la energía estimada teóricamente no cambia significativamente en cinamaldehído [Cin] y *o*-hidroxi-benzalacetona [*o*-OH-BA], sin embargo en el ácido cinámico, cuando la sustitución con -OH es en el carbono del grupo CO, se produce una fuerte desestabilización y por tanto un sustantivo incremento en la energía de la transición  $n-\pi^*$  que la acerca bastante a la energía para la misma transición en cumarina. Este comportamiento predicho por el cálculo teórico es concordante con la evidencia experimental que se muestra en la Tabla XII para compuestos carbonílicos simples con sustituyentes diversos en el carbono del grupo CO.

Respecto de la transición  ${}^1A-\pi_b$ , se aprecia una paulatina estabilización para la energía estimada, estabilización que es máxima en la *o*-hidroxi-benzalacetona, lo que es consecuente por la posición del sustituyente que afecta la transición orientada en el eje corto de la molécula, luego hay una desestabilización en el ácido cinámico, para luego estabilizarse a un nivel energético similar al de la cumarina.

Diagrama de Energía de Estados CNDO/S-CI  
 moléculas modelos ciclación estructuras  
 vinílicas en sistemas aromáticos

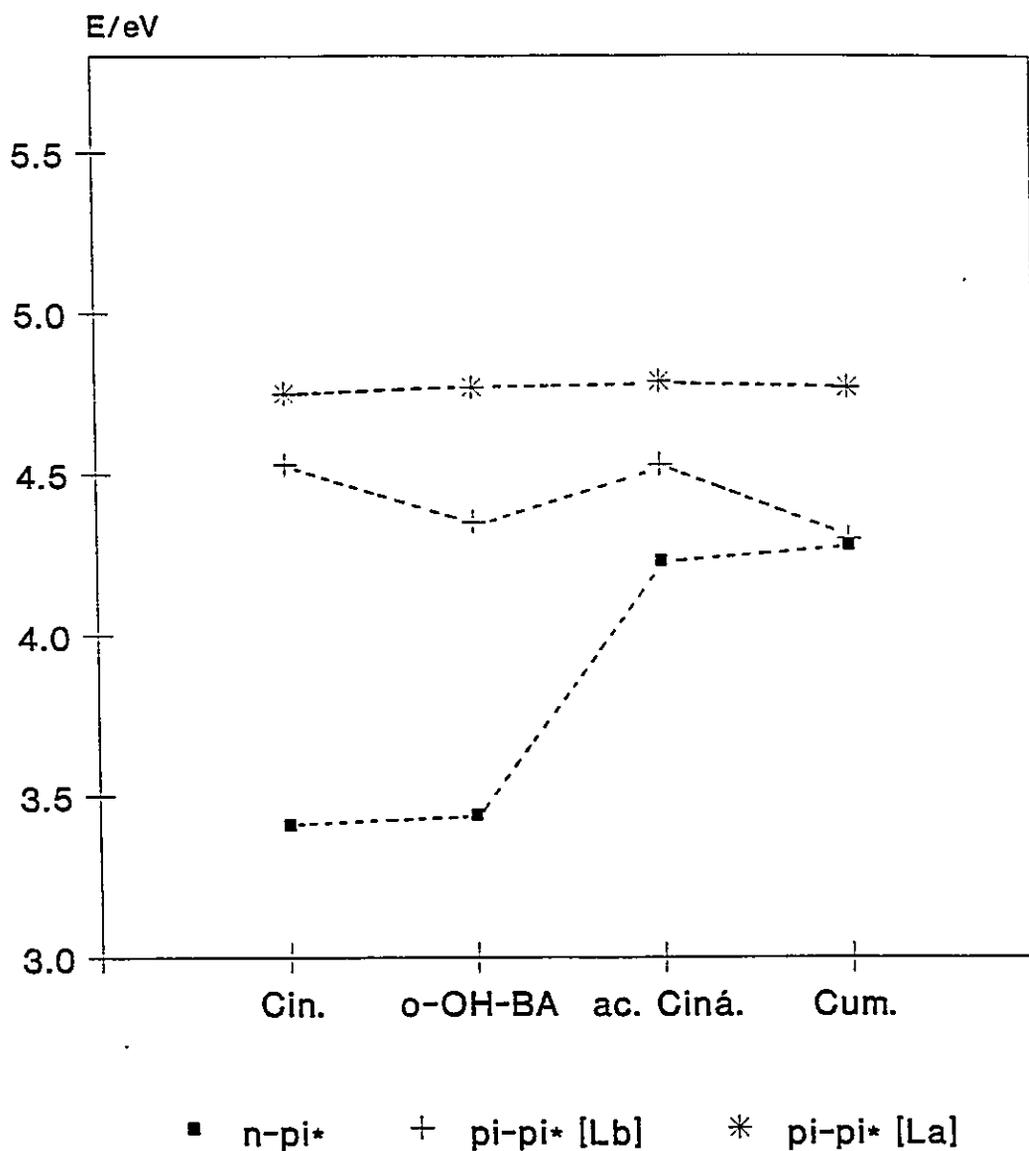


Figura 4.19

Tabla XII

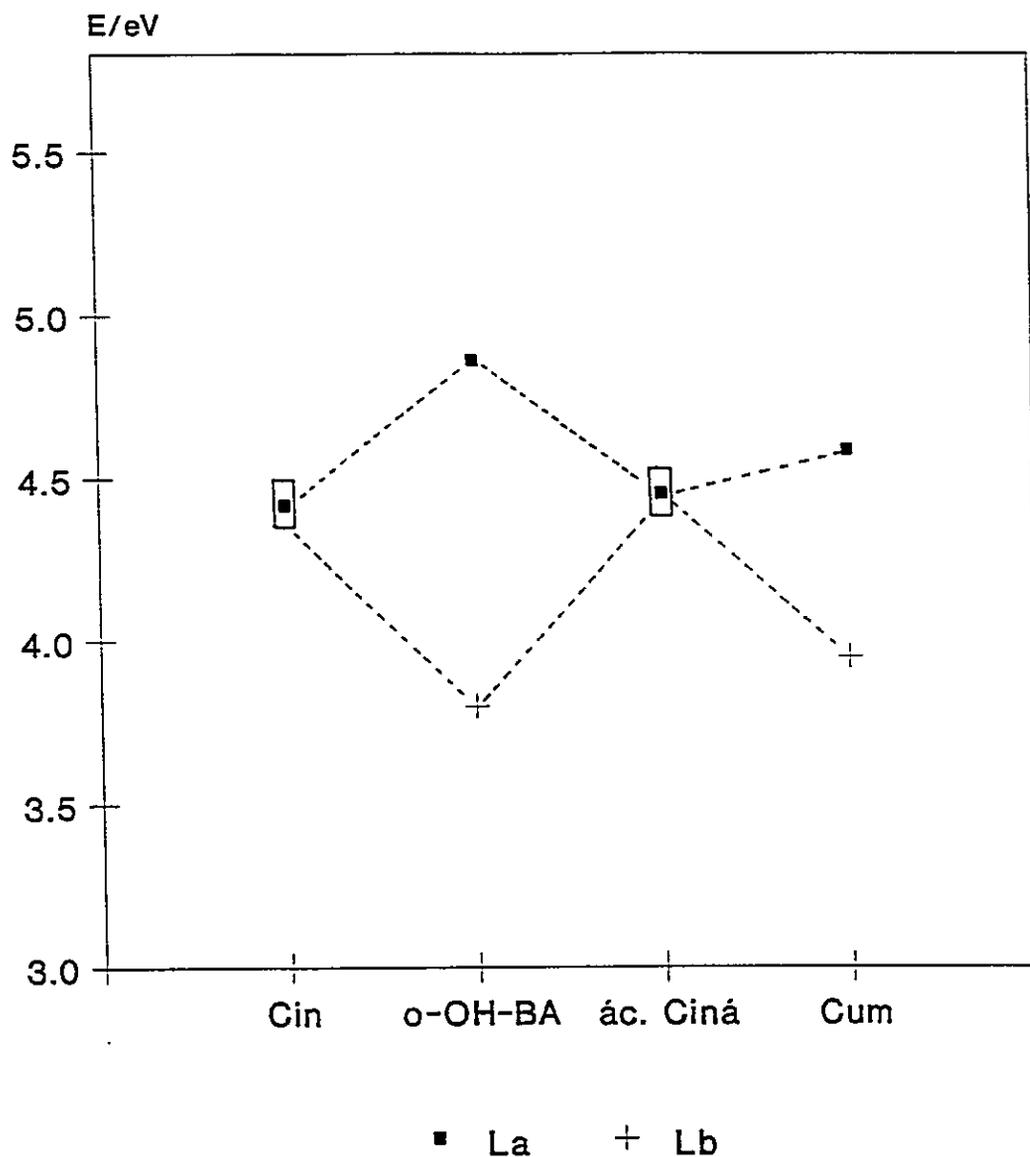
Transición n- $\pi^*$  en compuestos carbonílicos simples

Compuesto	$\lambda_{max}$ [nm]	Energía en eV	Solvente
CH <sub>3</sub> COH	290	4.28	Hexano
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	278	4.64	Hexano
CH <sub>3</sub> COOH	204	6.01	Etanol

Por su parte en la transición de naturaleza  ${}^1A-{}^1L_b$ , el cálculo no predice mayores variaciones en la serie mencionada.

En la figura 4.20 se presenta un diagrama de energía de las moléculas de la serie para las bandas de absorción correspondientes a las transiciones  ${}^1A-{}^1L_a$  y  ${}^1A-{}^1L_b$ . Este diagrama sigue la misma tendencia que la analizada a partir de las estimaciones teóricas. La buena correlación teórico-experimental queda de manifiesto al observar como el cálculo teórico predice un claro acercamiento de la transición  $n-\pi^*$  y la transición  ${}^1A-{}^1L_b$ . Empíricamente es ampliamente conocido la intensa emisión fluorescente de la cumarina y el alto rendimiento cuántico que posee, por lo que es claro que se ha producido un cruce de estados. Si bien el cálculo no predice rigurosamente este cruce de estados, la tendencia en las energías de la transiciones  $n-\pi^*$  y  ${}^1A-{}^1L_b$  son lo suficientemente claras para aceptar que el cómputo teórico indica la tendencia al cruce de estado. Al respecto, es necesario tener presente que el cálculo considera a la molécula aislada [fase gas]. A su vez tomando como base las estimaciones teóricas, el ácido cinámico es el que energéticamente más se aproxima al comportamiento de la cumarina, sobre todo en la estrecha diferencia energética para las dos primeras transiciones. Así entonces, estas entidades siendo diferentes estructuralmente muestran en cierto grado similitud en su estructura electrónica. Ello da base para sostener que la ciclación de la cadena olefínica del ácido cinámico sobre sí, y la posterior unión del oxígeno del sustituyente OH con el anillo aromático, originará un anillo tipo pirona

Energía del máximo de banda de absorción  
en cinamaldehído, o-hidroxi-benzalacetona  
ácido cinámico y cumarina



Ciclohexano

Figura 4.20



generando así a la molécula de cumarina. Como consecuencia de lo planteado el anillo aromático ve al oxígeno del anillo tipo pirona como el sustituyente -OH en posición *orto* de la *o*-OH-BA y por tanto afectará la banda de naturaleza  $L_b$ , originalmente recubierta por la banda  $L_a$  en el ácido cinámico, estabilizándola en tal magnitud que podrá ser resuelta espectroscópicamente como es posible observar en las figuras 4.17 y 4.18.

En la Tabla XIII se presentan las diferencias de carga para los estados excitados y fundamental para las transiciones electrónicas singuletes  ${}^1A-{}^1L_b$  y  ${}^1A-{}^1L_a$ , de la serie de moléculas en estudio.

Para la transición  ${}^1A-{}^1L_b$  la variaciones en las densidades de carga son leves por lo que se puede considerar como un estado de reordenación de carga sin acumulación de ella en ningún sector particular de las moléculas, esta explicación está acorde con las variaciones en los momentos dipolares permanentes de los estados  ${}^1A$  y  ${}^1L_b$  informados en la Tabla VI.

En la transición  ${}^1A-{}^1L_a$ , el anillo aromático participa activamente como dador de carga, sin embargo, el CO como aceptor de carga va paulatinamente modificando su capacidad aceptoras como consecuencia de la estructura molecular. Así, en la *o*-OH-BA, el CO recibe el 86% de la carga transferida y la cadena olefínica un 14%; en el ácido cinámico el CO recibe el 43% y la olefina el 54% y en cambio en la cumarina, el grupo carbonilo recibe el 11% y la cadena carbonada ciclada para conformar el anillo tipo pirona captura

Tabla XIII

Diferencias de densidades de carga para los estados electrónicos fundamental y excitados de las dos primeras transiciones  $\pi-\pi^*$  ( ${}^1L_b$ ) y ( ${}^1L_a$ ), para la serie moléculas modelos en ciclación de estructuras vinílicas en sistemas aromáticos

I.- Transición  $\pi-\pi^*$   ${}^1A-{}^1L_b$ 

<i>o</i> -OH-BA		Cinámico		Cumarina	
anillo	0.074	anillo	0.098	anillo	0.073
C=O	-0.075	C=O	-0.047	C=O	0.008
Ole	-0.028	Ole	-0.047	Ole	-0.019
<i>o</i> -OH	0.029	OH	-0.003	Ox	0.024

II.- Transición  $\pi-\pi^*$   ${}^1A-{}^1L_a$ 

<i>o</i> -OH-BA		Cinámico		Cumarina	
anillo	0.079	anillo	0.194	anillo	0.128
C=O	-0.085	C=O	-0.083	C=O	-0.014
Ole	-0.132	Ole	-0.104	Ole	-0.108
<i>o</i> -OH	0.018	OH	-0.001	Ox	-0.006

+ cede carga (carga en unidades de electrón)

- acepta carga

un 84 % de carga transferida. Por otra parte, el oxígeno a través del cual el anillo tipo pirona se une al anillo aromático, no tiene ninguna relevancia en la transferencia de carga fotoinducida. La ciclación repercute en la capacidad aceptora de carga del grupo CO en estado excitado.

## Capítulo V

### Conclusiones

1. El método de cálculo de orbitales moleculares de tipo semiempírico CNDO/S-CI describe adecuadamente las transiciones electrónicas singuletes por lo que de acuerdo a sus resultados se puede efectuar la asignación de estados electrónicos en base a la nomenclatura de Platt de las bandas espectrales  $\pi$ - $\pi^*$ , registradas experimentalmente para los sistemas moleculares estudiados en esta tesis. Las fuerza del oscilador y el coeficiente de absortividad molar de los máximos de absorción calculados por el método CNDO/S-CI, siguen la misma tendencia y están dentro del orden de magnitud de las calculadas empíricamente.
2. Los resultados aportados por el método de cálculo CNDO/S-CI, para los momentos dipolares permanentes de los estados electrónicos fundamental y excitados que participan en las transiciones, muestran cambios relativos que presentan una buena correlación con los corrimientos espectrales observados por efecto solvente.
3. Con base en la buena correlación entre los parámetros espectroscópicos computados a partir de modelos teóricos y los medidos

experimentalmente, es posible asignar una banda de transferencia de carga y por su intermedio conocer de la relación entre estructura molecular y estructura electrónica y seguir del comportamiento de los sistemas moleculares en el proceso de migración de carga intramolecular fotoinducida a distancia.

4. En la serie de moléculas  $p\text{-D-Ar-CH:CH-CO}$ , el comportamiento solvocrómico en función del *para*-sustituyente constituye una buena medida del grado de transferencia de carga en el estado  ${}^1L_a$ . La polaridad y el grado de transferencia de carga aumentan en la medida en que la energía del estado  ${}^1L_a$  disminuye. Mientras más disminuye la energía del estado  ${}^1L_a$ , más pronunciado es el corrimiento solvocrómico al rojo.
5. La disminución de la energía del estado  ${}^1L_a$  es dependiente de la capacidad dadora del sustituyente por lo que es posible, dependiendo del grado de transferencia de carga fotoinducida provocar el cruce de los estados  ${}^1L_b$  y  ${}^1L_a$ .
6. La relación de dependencia del sustituyente y el grado de transferencia de carga intramolecular a distancia en estado excitado fotoinducida, en la serie  $p\text{-D-Ar-CH:CH-CO}$ , ordena a los sustituyentes como sigue:



7. En el proceso de migración de carga a distancia en estado excitado, el anillo aromático es reemplazado paulatinamente por el sustituyente en su inicial labor de dar carga. La carga cedida fluye por el sistema vinilo que media entre el sustituyente y el grupo CO aceptor, reteniendo también parte de la carga cedida.
8. En la serie  $\text{Ar}-[\text{CH}:\text{CH}]_n\text{CO}$  las energías de las transiciones  $\pi-\pi^*$   $\mathcal{I}_b$  es independiente del número de dobles enlaces  $[n]$  de la cadena olefinica, en cambio las energías para las transiciones  $\pi-\pi^*$   $\mathcal{I}_a$  son dependientes del parámetro  $n$ . La estabilización del estado excitado  $\mathcal{I}_a$  como función del largo del cadena olefinica es lo suficientemente intensa para provocar un cruce de estado con el  $\pi-\pi^*$  ( $\mathcal{I}_b$ ).
9. La migración de carga es función del parámetro  $n$ , no obstante, en la medida en que aumenta  $n$ , la capacidad de atraer carga por parte del grupo CO sufre un deterioro notorio. El sistema olefinico, en estado excitado, toma parte activa en el proceso transferencia de carga y el sistema  $\pi$  de dobles enlaces conjugados de la cadena olefinica no actua como un simple ducto conductor de ésta, si no que opone resistencia al flujo de carga ["efecto puente"].
10. La resistencia a la migración de carga intramolecular fotoinducida [resistencia molecular por absorción cuántica], en función del largo de

la cadena sigue el comportamiento lineal característico de los conductores clásicos.

11. Si bien desde un punto de vista de la estructura molecular la cumarina puede resultar de la ciclación de la porción olefínica de la *o*-hidroxibenzalacetona o del ácido cinámico, el análisis de la estructura electrónica de estas entidades moleculares sugieren que la ciclación es favorecida en el ácido cinámico, esta aseveración se basa en el efecto que el sustituyente -OH en el carbonilo ejerce sobre la banda  $n-\pi^*$ , la que experimenta una fuerte desestabilización aproximándose al estado electrónico excitado inmediatamente superior, el cruce de estado ocurre efectivamente en la cumarina por lo que esta entidad molecular es fuertemente fluorescente como es sabido.
12. El engarce del oxígeno del -OH en la posición *orto* [eje corto] del anillo aromático, y el efecto inductivo de los electrones no enlazantes llevan a una estabilización de la transición  $\pi-\pi^*$  ( $I_{L_b}$ ) originalmente cubierta por la banda intensa del ácido cinámico, el corrimiento al rojo es lo suficientemente enérgico para que espectroscópicamente puede ser resuelta.
13. La ciclación repercute en la capacidad aceptora de carga del grupo CO, y no se evidencia un incremento de la transferencia de carga fotoinducida como consecuencia de la rigidización del sistema  $\pi$  y el eventual aumento de la deslocalización electrónica.

The Journal of Physical Chemistry (1993, in press).

# BRIDGE EFFECT IN CHARGE TRANSFER PHOTOCONDUCTION CHANNELS. I. AROMATIC CARBONYL COMPOUNDS

Carlos Hernández T.<sup>&</sup> and Raúl G.E. Morales<sup>\*1</sup>

Laboratory of Luminescence and Molecular Structure

Department of Chemistry, Faculty of Sciences

University of Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

**Key words:** Charge transfer, UV spectra, aromatic carbonyls, CNDO/S, MNDO, electronic structure and organic conductors.

**ABSTRACT.** During the charge transfer process in the excited state of aromatic carbonyl compounds, the local C-O net charge decreases as the polyene bridge length between the aromatic and the carbonyl systems is increased. Part of the photoinduced electronic charge, transferred through this molecular wire from the aromatic ring to the carbonyl acceptor group, is retained by the  $\pi$ -conduction channel of the polyene molecular wire ("bridge effect").

The present study defines the quantum molecular resistance in these polyene photoconduction channels by means of an analysis of the molecular excited states for isolated systems, based on semiempirical molecular orbital calculations (MNDO, CNDO/S).

---

<sup>1</sup>(\*) To whom correspondence should be addressed.

(&) Present address: Departamento de Química, Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación, Santiago, Chile.

## INTRODUCTION

Molecular devices have been defined as structurally organized and functionally integrated chemical systems built into supramolecular architectures (1). A special class of these systems, molecular electronic devices, is attracting increasing attention today (2,3,4,5). The development of such devices requires the design of several molecular components performing a particular function which are suitable for assembly into an organized array. A particular kind of these components at the molecular level are "molecular wires" (1,5,6) and "molecular photodiodes", which we employ in the present work to study features of charge-transfer excited states in organic molecules (7,8).

During the last few years we have been interested in the study of the charge transfer (CT) process in excited states for a series of para-substituted benzaldehydes and acetophenones (9,10). These electron-donor-acceptor (EDA) systems show a dependence of the photoinduced charge transfer (PCT) process on the nature of the substituents (9,10) and the aromatic structures (11,12). Several papers on EDA charge migration processes have focused on physicochemical parameter correlations in the ground state (13,14,15). In this area of study, we recently found evidence of charge migration in the ground state through the  $\pi$ -aromatic conduction channel between both donor and acceptor groups (16,17). In particular, we have analysed aromatic systems such as naphthaldehydes (16), benzaldehydes and benzonitriles (17).

In order to study the molecular wire properties of the  $\pi$ -conduction channel in the excited state, we have started work on aromatic carbonyl compounds (17,18) where the aromatic group is linked to the electron-acceptor group through a polyene bridge or "polyene molecular wire".

By means of UV-spectral absorption data and semiempirical molecular orbital calculations, we have analyzed the effect of the PCT process on the CO bond and the role of the  $\pi$ -conduction channel of the polyene bridge. We have designated the molecular resistivity experienced by the molecular wire through the  $\pi$ -conduction channel during the PCT process as the "bridge effect".

The molecular systems studied in the present work are: benzaldehyde (B), acetophenone (A0), cinnamaldehyde (C), benzylideneacetone (A1), 6-phenyl-3,5-hexadien-2-one (A2), 8-phenyl-3,5,7-octatrien-2-one (A3) and 14-phenyl-3,5,7,9,11,13-tetradecaheptaen-2-one (A6) (see Figure 1).

#### MATERIALS AND METHODS

Benzaldehyde and cinnamaldehyde were obtained from Aldrich Chemical Co. Ketones A1 and A2 were synthesised by means of a standard condensation (19) using either acetone and benzaldehyde, or cinnamaldehyde as reactants. These compounds were purified before use and fresh solutions were prepared in the concentration range of 0.1 to 0.01 mM. Solvents of spectroscopic grade were obtained from Merck (Uvasol). The absorption spectra were recorded with a Cary 17 spectrophotometer operating at room temperature (20°C).

MNDO molecular orbital calculations (20) were used in order to obtain the lowest energy molecular geometries in vacuo. Electronic transition energies and molecular orbital analysis of the ground and excited states were obtained by means of CNDO/S-CI calculations (21), taking into account the first 45 monoexcited configurations in the CI procedure (9). The H, C and O parametrizations were those of Del Bene and Jaffé (11), and the two-center two-electron repulsions integrals were calculated using the Mataga approximation (22). The computational work was done on an IBM-4361 computer located at the University of Chile.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

In order to compare the different spectral characteristics of these carbonyl compounds, the  $\pi$ - $\pi^*$  electronic absorption spectra of B, C and A2 are shown in figure 2. Both acetophenone (A0) and benzaldehyde (B) show the same well known spectral pattern; each gives two well characterized spectral bands corresponding to the  $\pi$ - $\pi^*(L_b)$  and  $\pi$ - $\pi^*(L_a)$  electronic transitions in the near UV (10,23,24). However, the remaining systems have only one defined spectral band in the same region. As we will see below, this region contains the  $(n,\pi^*)$ ,  $L_b$  and  $L_a$  excited states. We have used the Platt's nomenclature for the  $\pi,\pi^*$  excited states (25). Since we are interested in the  $\pi$ -conduction channel from the aromatic ring to the carbonyl acceptor group, we will not discuss the  $n$ - $\pi^*$  transitions.

In figure 3 we show the transition energy diagram obtained from CNDO/S-CI molecular orbital calculations for the ketone series under study (A0, A1, A2, A3 and A6). These theoretical transition energies are in good agreement with the observed spectral data (Table I). Considering that the polyene-carbonyl substitution mainly affects the stabilization energy of the  $\pi\text{-}\pi^*(L_a)$  transition (25), a red shift of this absorption band will obscure the less intense  $\pi\text{-}\pi^*(L_b)$  transition absorption band, as we can see in the 6-phenyl-3,5-hexadien-2-one (A2) absorption spectrum (Figure 2).

The theoretical polarization data for these  $\pi\text{-}\pi^*$  electronic transitions shown in Table I conclusively ascribe a mixture of  $L_b$  and  $L_a$  excited states to A2, due to the small ( $L_b\text{-}L_a$ ) gap energy. However, the longest chain compound (A3), which experiences an excited state crossover ( $E[L_b] > E[L_a]$ ), shows a well defined polarization pattern for its  $\pi\text{-}\pi^*$  electronic transitions in agreement with Platt's model: a  $\pi\text{-}\pi^*(L_b)$  transition across the molecular short axis and a  $\pi\text{-}\pi^*(L_a)$  transition across the longest axis, where both transitions are in the molecular plane. Acetophenone and benzaldehyde represent a different case, since these two compounds do not have mixed states because there is a high gap energy between the  $L_a$  (high) and  $L_b$  (low) excited states (see figure 2 and 3).

From figure 3 we can see the different electronic behavior of the  $L_b$  and  $L_a$  excited states. While the  $\pi\text{-}\pi^*(L_b)$  transition energies are independent of the number of double bonds in the polyene bridge, the  $\pi\text{-}\pi^*(L_a)$  energies are clearly

affected by extension of the bridge, in agreement with Platt's model (25,27). In summary, as the bridge length is increased, the  $L_a$  excited state energy increases enough to crossover the  $L_b$  state, as we see for A2 (figure 2 and 3).

On the other hand, spectral shifts and oscillator strength changes in the  $\pi-\pi^*(L_a)$  band (figure 1) are typical of intramolecular PCT bands (1,12). Thus, solvent spectral shifts observed for the absorption band maxima of these carbonyl compounds (B,C, A0, and A1) in cyclohexane and dichloromethane solutions show a bathochromic shift between 650 and 850  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature. These spectral shifts are four and five times larger than the spectral shifts observed in benzaldehyde (10) and acetophenone (21) for the  $\pi-\pi^*(L_b)$  transition bands (100 to 200  $\text{cm}^{-1}$ ). Therefore, these data allow us to confirm a significant contribution of CT to the nature of these  $\pi,\pi^*(L_a)$  excited states. Furthermore, dipole moments ( $\mu$ ) in the  $L_a$  excited state determined using the CNDO/S approach allow us to corroborate the experimental behavior observed through the solvent effect. The  $\mu(L_a)$  were calculated to be nearly twice as large as than the  $\mu(L_b)$ , while the latter dipole moments were similar to those obtained in the ground state (see Table I).

However, in spite of the increase of  $\mu(L_a)$  in the carbonyl series due to the olefinic bridge extension, we have observed that the CT localized on the CO group decreases in the same series (figure 4). If we consider that the  $\pi$ -conduction channel, an organic conductor, should create its own resistance to

the photoconduction charge migration (the "bridge effect"), we can define a theoretical concept of molecular resistance by quantum absorption ( $\rho_a(l)$ ) as

$$\rho_a(l) = 1/Q_r(l),$$

where  $Q_r(l)$  is the net charge transferred to the CO group in each molecular species relative to the CO in the acetophenone, and  $l$  is the molecular wire length defined by polyene unit ( $[C=C-C] \approx 2.81 \text{ \AA}$ ) incorporated in the CO chain, assuming a completely extended all-trans conformation since the trans-(CH)<sub>x</sub> isomer is the thermodynamically stable form in the polyene bridge (28). In figure 5 we have plotted  $\rho_a(l)$  versus  $l$  for the molecular series, in this study. We have assigned a  $l = 0$  for acetophenone (A0) since this molecule does not have a polyene molecular wire unit. This plot shows a linear relationship between both parameters given by  $\rho_a(l) = 0.78(\pm 0.18) + 0.28(\pm 0.01) l \text{ (\AA)}$ . The observed slope ( $0.28 \text{ \AA}^{-1}/\text{quantum}$ ) corresponds to the  $\pi$ -conduction channel molecular resistivity as determined by the molecular wire cross section in this polyene carbonyl series. Consequently, if we assume a typical mean cross section of  $4.50 \text{ \AA}^2$  for these  $\pi$ -molecular orbitals centered on the alkene carbon centers, we can expect a polyene resistivity of  $1.3 \text{ \AA}^{-1}/\text{quantum}$  relative to acetophenone CT, the molecular standard for this series.

Thus, the quantum molecular resistance of the organic conductor during the PCT process in the  $\pi(L_a)$  excited state varies linearly with the molecular

wire length. This is a classic effect in conductive materials.

New studies on this bridge effect in other molecular systems are presently being developed.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Departamento Técnico de Investigación de la Universidad de Chile for financial support (Grants Q-3286-9215 and Q-3282-9214). We also thank Prof. V. Vargas and Prof. Dr. B. Cassels, as well as referees of this journal, for helpful comments.

## REFERENCES

1. Arrhenius, T.S.; Blanchard-Desce, M.; Dvolaitzky, M.; Lehn, J.M. *Proc.Natl.Acad.Sci.USA*, 1986, 83, 5355.
2. Haddon, R.C.; Lamda, A.A. *ibid.*, 1985, 1874.
3. Munn, R.W. *Chem.Britain*, 1984, 518.
4. Lehn, J.M. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 1988, 27, 89.
5. Lehn, J.M.; Vigneron, J.P.; Brouche-Waksman, I.; Guillem, J.; Pascard, C. *Helv.Chim.Acta*, 1982, 75, 1069.
6. Carter, F.L. *Physica 10D*, 1984, 175.
7. Mes, G.F.; Van Ramesdonk, H.F.; Verkoeven, J.W. *Recl.Trav.Chim.Pays-Bas*, 1983, 102, 55.
8. Slama-Schwok, A.; Blanchard-Desce, M.; Lehn, J.M. *J.Phys.Chem.*, 1990, 94, 3894 .
9. Parrini, F.; Morales, R.G.E. *Spectrosc.Int.J.*, 1985, 4, 307.
10. Morales, R.G.E.; Hernández, C.; Medina, R.; Masaguer, J.R. *Anales*, 1988, 83A, 294.
11. Carsey, T.P.; Findley, G.L.; McGlynn, S.P. *J.Am.Chem.Soc.*, 1979, 101, 4502.
12. Findley, G.L.; Carsey, T.P.; McGlynn, S.P. *ibid.*, 1979, 101, 4511.
13. Seguin, J.P.; Beaupère, D.; Bauer, P.; Uzan, R. *Bull.Soc.Chim.France*, 1974, 167.
14. Winecoff, N.F.; Boykin, D.W. *J. Org.Chem.*, 1971, 37, 674.
15. Geribaldi, S.; Azzaro, M. *Spectrochim. Acta*, 1982, 38A, 779.

16. Vargas, V.; Clavijo, E.; Morales, R.G.E. *Z. Naturforsch.*, 1985, 40a, 927 (1985).
17. Vargas, V.; Morales, R.G.E. *Spectrosc.Int.J.*, 1989,7, 295.
18. Hernández, C. Thesis (University of Chile),1993.
19. Vogel, A. "Practical Organic Chemistry", Longmans, Green and Co., London, 1967, page 709.
20. Stewart, J.J.P. *J. Comp.Chem.*, 1989, 10, 221.
21. Del Bene, J.; Jaffé, H.H. *J. Chem.Phys.*, 1968,48,1808, 4050; 1968, 49, 1221; 1969, 50, 1126.
22. Nishimoto, K.; Mataga, N. *Z.phys.Chem.N.F.*, 1957,12, 335.
23. Morales, R.G.E. *Bull.Soc.Chim.Belges*, 1980,89, 515.
24. Morales, R.G.E.; Toporowicz, M. *Spectrochim.Acta*, 1981, 37A, 11.
25. Platt, J. *J.Chem.Phys.*,1949, 17, 484.
26. Kluge, A.F; Lillya, C.P. *J.Org.Chem.*, 1971, 36, 1977.
27. From a molecular orbital point of view, our CNDO/S-CI calculations show that the occupied one-electron benzene-like orbitals involved in the  $L_b$  transition generally have a node at the substitution site (where the polyene ring begins) and therefore will, to first order have no dependence upon chain length. While the occupied one-electron benzene-like orbitals involved in the  $L_a$  transition have maximal charge density at the same site, and show a large dependence upon chain length.
28. Heeger, A.J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J.R.; Su, W.P. *Rev.Mod.Phys.*, 1988, 60, 781.

TABLE I

$\pi$ - $\pi^*$  Electronic transition parameters of aromatic carbonyl compounds according to CNDO/S-CI calculations

Compound	Energy, eV	f.osc.	Px <sup>a</sup>	Py <sup>b</sup>	Pz	$\Delta\mu$ (D)
----------	------------	--------	-----------------	-----------------	----	-----------------

 $\pi$ - $\pi^*(L_s)$  transition

A0	5.69 (5.20) <sup>e</sup>	0.285	0.992	-0.130	-0.002	2.36
B	5.66 (5.14) <sup>d</sup>	0.335	0.995	0.102	0.001	2.81
A1	4.79 (4.42) <sup>d</sup>	0.977	0.965	-0.261	0.026	3.27
C	4.75 (4.41) <sup>d</sup>	0.935	0.990	-0.129	0.048	3.92
$\Lambda$ 2	4.22 (3.97) <sup>d</sup>	1.477	0.934	-0.351	0.063	3.66
A3	3.85 (3.63) <sup>e</sup>	1.943	0.910	-0.413	0.045	3.90
A6	3.33	2.903	-0.818	0.575	0.000	3.90

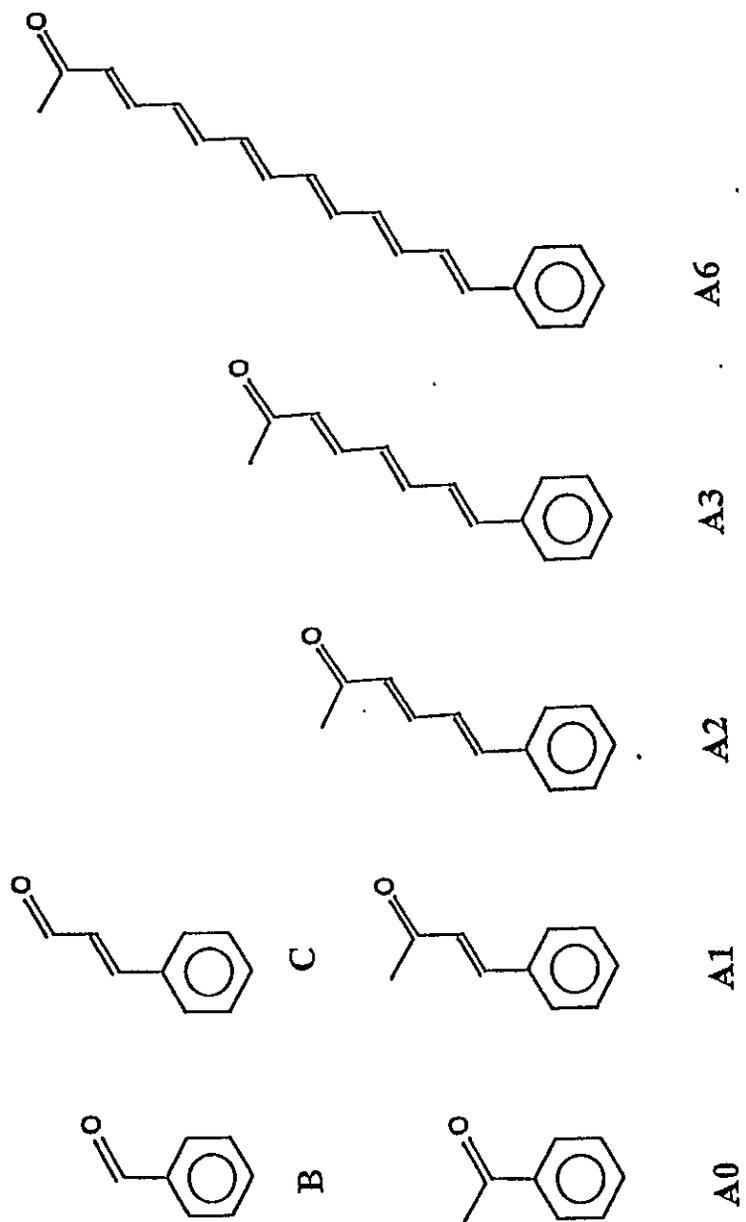
 $\pi$ - $\pi^*(L_t)$  transition

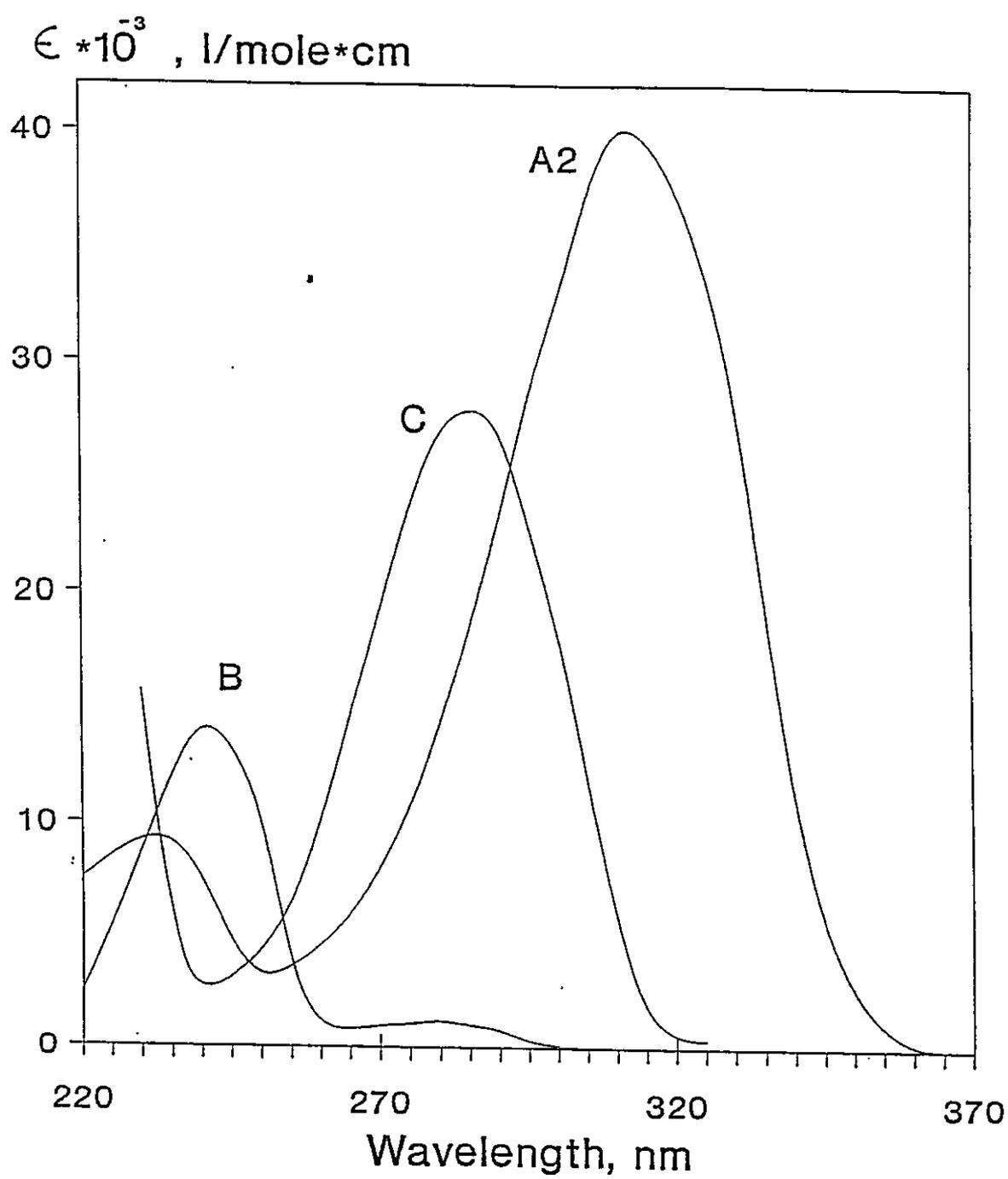
$\Lambda$ 0	4.70 (4.45) <sup>e</sup>	0.009	-0.374	-0.928	-0.002	0.33
B	4.69 (4.44) <sup>d</sup>	0.011	-0.215	0.977	-0.001	0.52
A1	4.52	0.001	0.262	-0.965	-0.009	-0.04
C	4.53	0.004	0.819	-0.573	0.023	0.18
$\Lambda$ 2	4.47	0.003	-0.820	0.570	-0.061	-0.77
A3	4.44	0.002	-0.469	0.883	-0.024	-1.36
A6	4.23	0.030	-0.543	-0.840	0.000	3.49

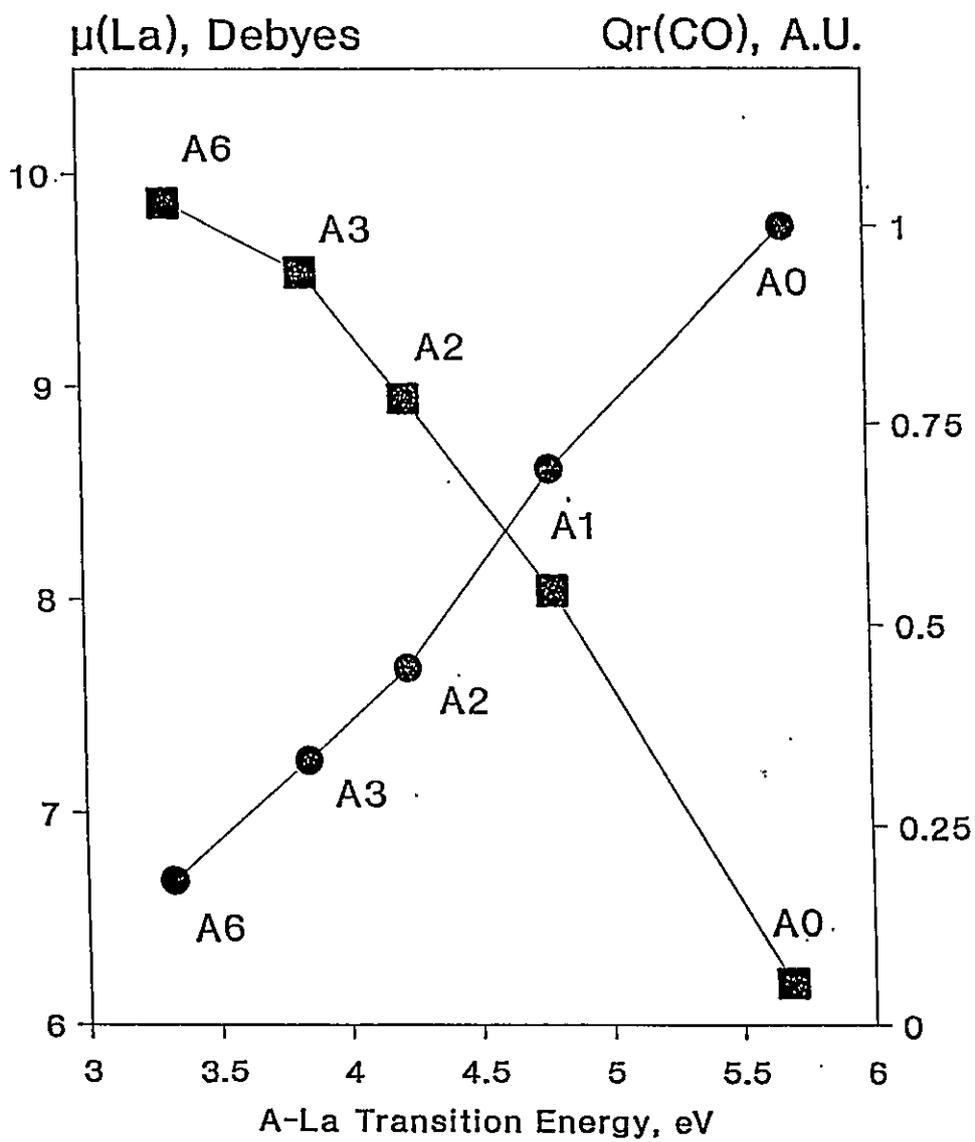
a. Long axis polarization. b. Short axis polarization. c. Reference 10. d. Experimental data of the absorption band maxima in cyclohexane solution. e. Reference 26.

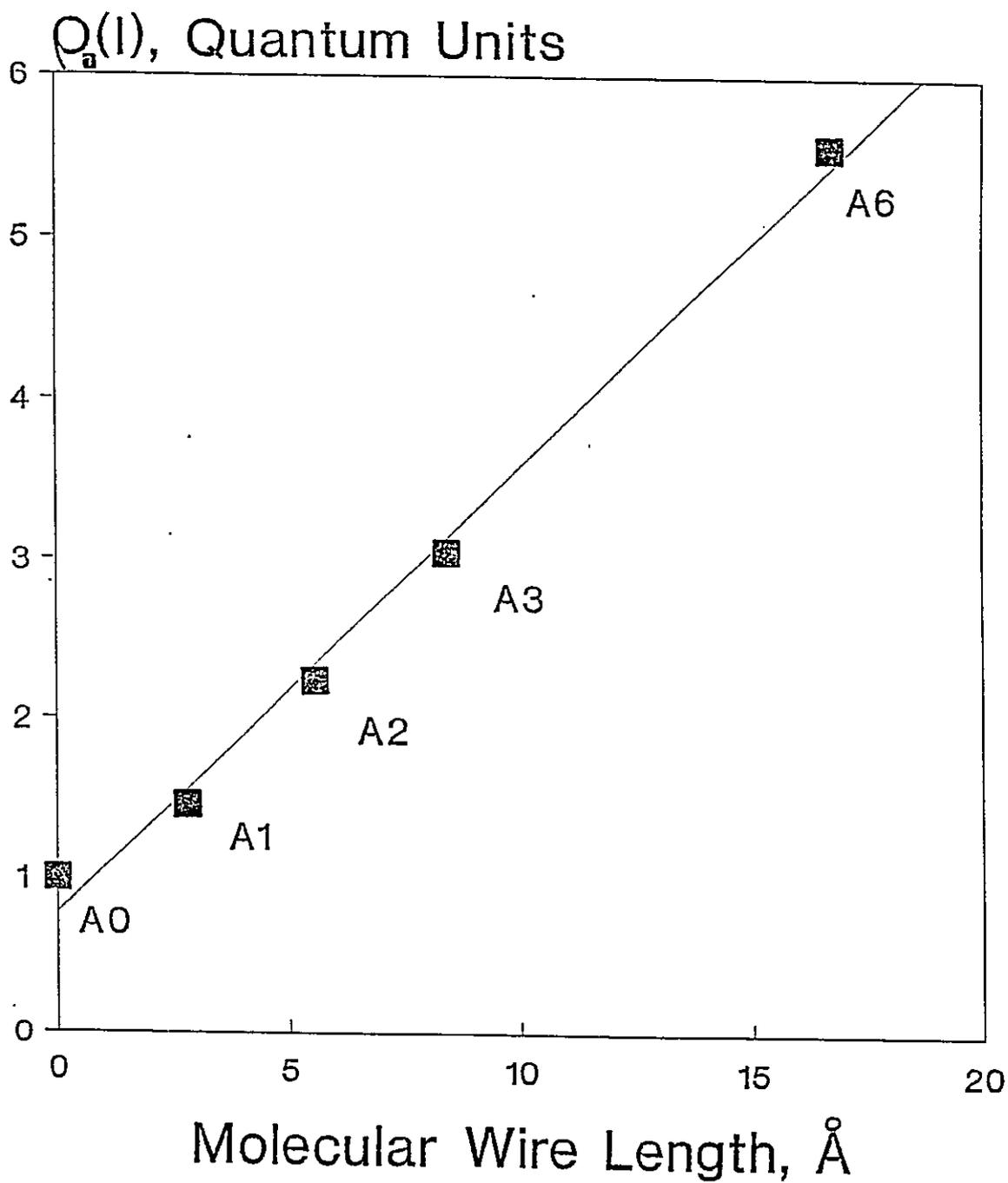
## LEGEND CAPTIONS

- FIGURE 1.** Molecular structures considered in the present work are: benzaldehyde (B), acetophenone (A0), cinnamaldehyde (C), benzylideneacetone (A1), 6-phenyl-3,5-hexadien-2-one (A2), 8-phenyl-3,5,7-octatrien-2-one (A3) and 14-phenyl-3,5,7,9,11,13-tetradecaheptaen-2-one (A6)
- FIGURE 2.** Electronic absorption spectra of benzaldehyde (B), cinnamaldehyde (C) and 6-phenyl-3,5-hexadien-2-one (A2) in cyclohexane at room temperature (20° C).
- FIGURE 3.** Energy diagram of CNDO/S-CI  $\pi(L_b)$  and  $\pi(L_a)$  excited electronic states.  $\pi$ - $\pi^*(L_a)$  experimental absorption bands are introduced for comparison.
- FIGURE 4.** Dipole moments (■) and local charge transfers (●) of the CO group ( $Q_r$ ) in the  $L_a$  excited state as function of the transition energy for the series under study, according to the CNDO/S-CI calculations.
- FIGURE 5.** Quantum molecular resistance ( $\rho_a$ ) through the polyene molecular wire in the  $L_a$  excited state according to the CNDO/S-CI charge transfer calculations.











PUBLISHED BY  
THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

National Renewable Energy Laboratory  
1617 Cole Boulevard  
Golden, Colorado 80401  
Phone: (303) 499-6145  
FAX: (303) 499-5707

Arthur J. Nozik, *Senior Editor*

July 16, 1993

Manuscript:

r. Raul G. E. Morales  
Department of Chemistry  
Faculty of Sciences  
University of Chile  
Casilla 653, Santiago, CHILE

JP930533C-0-12-32 Rec'd: 930311  
Carlos Hernandez T. and Raul G. E. Morales

Bridge Effect in Charge Transfer  
Photoconduction Channels I. Aromatic  
Carbonyl Compounds

Dear Colleague,

The referee report on the above-referenced revised manuscript has been received and is enclosed herein; I am pleased to inform you that based on this report your manuscript has been accepted for publication in the Journal of Physical Chemistry as a regular article. However, Reviewer 2 still has made minor suggestions that should improve your manuscript; also an English editor has some suggested modifications to your manuscript. Please consider these comments, make a final revision to your manuscript, and submit it within three weeks..

You should receive galleys for proof-reading approximately four weeks prior to publication, which is estimated to be 9-11 weeks after your revised version is received.. Further correspondence regarding this manuscript should be addressed to Dr. Mary E. Scanlan, Books & Journals Division, Editorial Department, American Chemical Society, P.O. Box 3330, Columbus, Ohio 43210 (Tel: 614-447-3696).

Enclosed is a letter from the ACS Publications Office concerning the JPC policy on page charges. Please read this carefully noting particularly that your institution will be billed for the page charges unless you apply for a waiver.

Sincerely, yours,

A.J. Nozik  
Senior Editor

AJN/ra  
Encl.

## Bibliografia

1. Turro, N.; "Modern Molecular Photochemistry", Ed. The Benjamin Publishing Co. Inc. 1978.
2. Padwa, A.; Bergmark, W.; Pashayan, D., J. Am. Chem. Soc., 91(10), 1969.
3. Chu, G.; Yangbo, F.; J. Chem. Soc., Faraday Trans,1, 83(8), 1987.
4. Deisenhofer, J.; Epp, O.; Miki, K.; Huber, R.; Micehl, H.; J. Mol., 180, 1984.
5. Marcus, R. A.; J. Chem. Phys., 24, 966, 1956.
6. Marcus, R. A.; Faraday Discuss. Chem. Soc., 29, 21, 1960.
7. Marcus, R. A.; J. Chem. Phys., 38, 1858, 1963.
8. Marcus, R. A.; Annu. Rev. Phys. Chem., 15, 155, 1964.
9. Hush, N. S.; Trans. Faraday Soc., 57, 557, 1961.
10. Hush, N. S.; J. Chem. Phys., 28, 968, 1958.
11. Sutin, N.; Acc. Chem. Res., 15, 275, 1982.
12. Levich, V. G.; Adv. Electronchem. Electrochem. Eng., 4, 249, 1966.
13. Simon, J. D.; Doolen, R.; J. Am. Chem. Soc., 114 (12), 1992.

14. Suppan, P. J.; Spectrochimica Acta, 23A, 641-653, 1969.
15. Hayashi, R.; Tazuke, S.; Chem. Phys. Lett., 135 (1-2), 1987.
16. Lin, C. T.; Guan, H. W.; Mc Coy, R. K.; Spangler, C. W.; J. Phys. Chem., 93 (1), 1989.
17. Van Gompel, J. A.; Schuster, G. B.; J. Phys. Chem., 93 (4), 1989.
18. Cazaue-Dubroca, C.; Lyazidi, S. A.; Cambou, P.; Peirigua, A.; J. Phys. Chem. 93 (6), 1989.
19. Shoute, L. C. T.; Chem. Phys. Lett., 195 (2-3), 1992.
20. Czekalla, J.; Z. Elektrochem. 64, 1227, 1960.
21. Czekalla, J.; Wick, G.; Z. Elektrochem. 65, 727, 1961.
22. Lippert, E.; Z. Elektrochem. 61 (8), 982, 1957.
23. Ledger, M. B.; Suppan, P.; Spectrochim. Acta 23A, 641, 1967.
24. Parrini, F.; Morales, R.G.E.; Spectrosc. Int. J., 4, 307, 1985.
25. Morales, R.G.E.; Hernández, C.; Medina, R.; Masaguer, J.R.; Anales de Química, 83A, 294-298, 1988.
26. Carsey, T.P.; Findley, G.L.; McGlyn, S.P.; J. Am. Chem. Soc., 101 (16), 4503-4511, 1979.
27. Carsey, T.P.; Findley, G.L.; McGlyn, S.P.; J. Am. Chem. Soc., 101 (16), 4511-4516, 1979.
28. Vargas, V.; Clavijo, E.; Morales, R.G.E.; Z. Naturforsch., 40a, 927, 1985.
29. Vargas, V.; Morales, R.G.E.; Spectrosc. Int. J., 7, 295-304, 1989.

30. Suppan, P.; J. Mol. Spec., 30 , 17-28, 1969.
31. Oevering, H; Paddon-Row M.N.; Heppener, M.; Oliver, A.M.;  
Cotsaris, E.; Verhoven, J.W.; Hush, N.S.; J. Am. Chem. Soc., 109  
(11), 1987.
32. Winecoff, W. F.; Boykin, D. W.; J. Org. Chem., 37(4), 1971.
33. Seguin, J. P.; Beaupère, D.; Bauer, P.; Uzan, R.; Bull. Soc. Chim. Fr.,  
(1-2), 1974.
34. Berry, R. W.H.; Brocklehurst, P.; Burawoy, A.; Tetrahedron 10, 109,  
1960.
35. Splitter, J. S.; Calvin, M.; J. Org. Chem., 20, 1086, 1955.
36. Sherwood, D.W.; Calvin, M.; J. Am. Chem. Soc., 64, 1350, 1942.
37. Effenberger, F.; Agster, W.; Fischer, P.; Jogun, K.; Stezowski, H.;  
Daltrozzo, J.; Kollmansberger-von, N.; J. Org. Chem., 48, 4649,  
1983.
38. Stiegman, A.E.; Miskowski, V.M.; Perry, J.W.; Coulter, D.R.; J. Am.  
Chem. Soc. 109, 5884, 1987.
39. Platt, J. R.; J. Chem. Phys., 34, 862, 1961.
40. Simon, J.; André, J.; J. Mol. Semiconductors, 1985.
41. Non-linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals  
Chemla., D.S. Zyss J., Eds. Academic Press. Orlando, Fl. 1987.
42. Loew, L.M.; J. Biochem. Biophys. Methods, 6, 243, 1982.
43. Schanze, K.S.; Schin, D.M.; Whitten, D.G.; J. Am. Chem. Soc., 107,  
507, 1985.

44. (a) Honig, B.; Ebrey, T.; Annu. Rev. Biophys. Bioeng., 3, 151, 1974.  
(b) Honig, B.; Warshel, A.; Karplus, M.; Acc. Chem. Res., 8, 92, 1975.  
(c) Stoeckenius, W.; Ibid 13, 337, 1980.  
(d) Liu, R.S.H.; Browne D.T.; Ibid 19, 42, 1986.
45. Slama-Schwok, A.; Blanchard-Desce, M.; Lehn, J.M.; J. Phys. Chem., 94 (10), 1990.
46. Del Bene, J.; Jaffé, H.H.; J. Chem. Phys., 48 (4), 1807-1813, 1968.
47. Nishimoto, K.; Mataga, N.; Z. Phys. Chem. N.F., 12, 335, 1957.
48. (a) Dewar, M. J. S and Thiel, W.; J. Am. Chem. Soc., 99, 4899-4907, 1977.  
(b) Dewar, M. J. S and Rzepa, H. S.; J. Am. Chem. Soc., 100, 58, 777-784, 1978.  
(c) Dewar, M. J. S and McKee, M. L.; J. Am. Chem. Soc., 99, 5231, 1977.
49. Platt, J.; J. Chem. Phys., 17 (5), 484, 1949.
50. Vogel, A.; "Practical Organic Chemistry", Longmans, Green and Co., London, page 709 (1967).
51. Pariser, R.; J. Chem. Phys., 24, 250 (1956).