

UCH-FC  
NAG-a  
F 475  
C.2

ESTUDIO VIBRACIONAL DE N-BENCILIDENANILINAS  
p, p'-DISUSTITUIDAS

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

KENI ALFREDO FIGUEROA ALVAREZ

SEPTIEMBRE, 1990



Director y patrocinante: Dr. MARCELO CAMPOS VALLETTE

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

T E S I S D E M A G I S T E R

Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por el Candidato:

KENI ALFREDO FIGUEROA ALVAREZ

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar al Grado de Magister en Ciencias con mención en Química.

Patrocinante de Tesis:


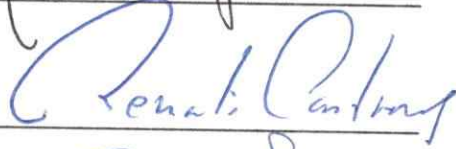

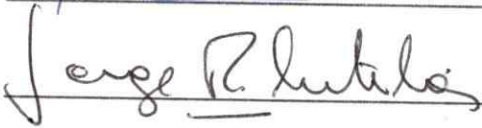
Dr. Marcelo Campos V.

Comisión Informante de Tesis:

Dr. Renato Contreras

Dr. Ernesto Clavijo

Dr. Ricardo Letelier

  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_



## AGRADECIMIENTOS

Mis mas sinceros agradecimientos:

- al Dr. Marcelo Campos Vallette, por su valiosa contribución científica durante el desarrollo de esta tesis. Su dirección y apoyo constante contribuyeron enormemente en mi desarrollo y formación personal.
- a los profesores integrantes de la comisión informante por sus valiosas sugerencias y comentarios.
- a los profesores del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias por la formación recibida. En particular, expreso mis agradecimientos a los profesores Dr. Raul Morales S. y Victor Vargas C. por haberme iniciado en el campo de la espectroscopia molecular. A los profesores Drs. Renato Contreras, Alejandro Toro y Ernesto Clavijo por su interés permanente en el desarrollo de esta tesis.
- a mis amigos y compañeros de estudios por su incondicional apoyo y amistad, en especial a Andrés Quiroz y Elías Quezada con quienes compartí mi vida de estudiante de magister.
- al Departamento Técnico de Investigación (DTI) de la Universidad de Chile, proyecto Q2815 (Año 1988-1989), al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONDECYT), proyecto 310, por el financiamiento otorgado para el desarrollo de esta tesis.
- al servicio de computación e Informática (SECI) de la Universidad de Chile, por el tiempo computacional cedido.
- en último término, a todas aquellas personas que en una u otra forma contribuyeron a la realización de esta tesis.

## INDICE DE MATERIAS

	Página
INDICE DE TABLAS.....	iv
INDICE DE FIGURAS.....	vi
RESUMEN.....	viii
I. Introducción.....	1
II. Antecedentes Bibliográficos.....	7
III. Asignación Vibracional.....	12
3.1 Espectros Infrarrojos y Raman.....	14
3.2 Esqueleto N-bencilidenanilina.....	15
3.2.1 Estiramientos C-H.....	15
3.2.2 Combinaciones y sobretonos.....	15
3.2.3 Estiramientos N=C.....	16
3.2.4 Estiramientos CC (Aromático).....	16
3.2.5 Estiramientos Ar-N y C-Ar.....	17
3.2.6 Deformaciones C-H.....	17
3.2.7 Deformaciones de los anillos.....	18
3.2.8 Deformaciones del esqueleto molecular y tor- siones.....	19
3.3 Grupos sustituyentes.....	21
3.3.1 Grupo ciano.....	21
3.3.2 Grupo nitro.....	22
3.3.3 Grupo metilo.....	23

3.3.4 Grupo metoxi.....	24
3.3.5 Grupo dimetilamino.....	14
IV. Constantes de fuerzas valenciales de N-bencilidenanilinas. Una primera interpretación estructural.....	34
4.1 Cálculos.....	34
4.1.1 Enlace $N_2C_3$ .....	36
4.1.2 Enlace $C_1N_2$ .....	37
4.1.3 Enlace $C_3C_5$ .....	38
4.1.4 Enlace CH.....	38
4.1.5 Enlaces CC del anillo anílico.....	39
4.1.6 Enlaces CC del anillo bencilidénico.....	40
V. Tratamientos de coordenadas normales.....	45
5.1 Modelo molecular simplificado.....	47
5.2 Datos estructurales.....	47
5.3 Constantes de fuerza y frecuencias calculadas.....	48
5.3.1 Constantes de fuerza.....	49
5.3.2 Asignación de bandas.....	51
VI. Factores que determinan la conformación molecular de las N-bencilidenanilinas.....	56
6.1 Energías de N-bencilideanilina y p-dimetilaminobenciliden-p-nitro-anilina.....	58
6.2 Energías de benciliden-p-nitro-anilina y p-dimetilamino-bencilidenanilina.....	63
VII. Conclusiones.....	78
VIII. Apéndices.....	84
Síntesis de N-bencilidenanilinas.....	85

Método de Kosmus para el cálculo de las constantes de fuerza valenciales.....	86
Evaluación de las constantes de fuerza de torsión.....	88
- A partir de la barrera del potencial de impedimento a la rotación.....	88
- A partir de la frecuencia de torsión.....	90
- Partición de la Energía Total.....	92
IX. Bibliografía.....	94

## INDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de los modos vibracionales del esqueleto común de las N-bencilidenanilinas p-p'-disustituidas.....	31
Tabla 2. Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de los sustituyentes -para- y -para'- de la N-bencilidenanilina	33
Tabla 3. Geometría experimental para los compuestos 1, 5 y 7.....	41
Tabla 4. Longitud (R) ( $\text{\AA}$ ), carga neta atómica (Q), Indices de Wiberg (W) y constantes de fuerza valenciales (f) ( $\text{mdyn \AA}^{-1}$ ) para diferentes enlaces en N-bencilidenanilina, p-metil-benciliden-p-nitro-anilina y p-dimetilamino-benciliden-p-nitro-anilina...	42
Tabla 5. Constantes de fuerza para la estructura modelo de N-bencilidenanilina.....	53
Tabla 6. Frecuencias experimentales y calculadas y Distribución de Energía Potencial de los modos normales de vibración de la N-bencilidenanilina.....	54
Tabla 7. Energías de N-bencilidenanilina como función del ángulo $\theta$ con $\Xi = 0$ .....	65
Tabla 8. Energías de N-bencilidenanilina como función del ángulo $\Xi$ con $\theta = 0$ .....	66
Tabla 9. Energías de p-dimetilamino-benciliden-p-nitro-	

	anilina como función del ángulo $\theta$ con $\xi = 0$ .....	67
Tabla 10.	Energías de p-dimetilamino-benciliden-p-nitro-anilina como función del ángulo $\xi$ con $\theta = 0$ .....	68
Tabla 11.	Energías de p-dimetilamino-bencilidenanilina y benciliden-p-nitro-anilina como función del ángulo $\theta$ con $\xi = 0$ .....	69
Tabla 12.	Energías de p-dimetilamino-bencilidenanilina y benciliden-p-nitro-anilina como función del ángulo $\xi$ con $\theta = 0$ .....	70
Tabla 13.	Asignación vibracional correspondiente a los modos de estiramientos de los enlaces centrales para p-dimetilamino-bencilidenanilina y benciliden-p-nitro-anilina.....	71



## INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. N-bencilidenanilina (1) y sus derivados p-p'-disustituidos (2-7).....	6
Figura 2. Estructura de N-bencilidenanilina (I), estilbena (II) y azobenceno (III).....	10
Figura 3. Estructura de N-bencilidenanilina. Definición de ángulos $\theta$ y $\xi$ .....	11
Figura 4. Espectros IR de N-bencilidenanilina (1) y de sus derivados p-p'-disustituidos (2-7).....	27
Figura 5. Espectros Raman de N-bencilidenanilina y de sus derivados p-p'-disustituidos.....	29
Figura 6. Numeración de los átomos para N-bencilidenanilina, p-metil-benciliden-p-nitro-anilina y p-dimetilamino-benciliden-p-nitro-anilina.....	44
Figura 7. Modelo y coordenadas internas para N-bencilidenanilina.....	55
Figura 8. Benciliden-p-nitro-anilina (8) y p-dimetilamino-bencilidenanilina (9).....	72
Figura 9. Superficie de Energía Potencial Total de N-bencilidenanilina en función de $\theta$ y $\xi$ .....	73
Figura 10. Superficie de Energía Potencial (contribución de impedimento estérico) para N-bencilidenanilina en función de $\theta$ y $\xi$ .....	74

Figura 11. Superficie de Energía Potencial (contribución de carga neta) para N-bencilidenanilina en función de $\theta$ y $\xi$ .....	75
Figura 12. Coeficientes HOMO para N-bencilidenanilina en función de $\theta$ y $\xi$ .....	76
Figura 13. Coeficientes HOMO para p-dimetilamino-benciliden p-nitro-anilina en función de $\theta$ y $\xi$ .....	77

## RESUMEN

Datos vibracionales para N-bencilidenanilinas mono- y disustituidas permitieron predecir, en conjunto con cálculos de orbitales moleculares CNDO, que la transferencia de carga interna es inducida por el grupo sustituyente electro-donor en posición para del anillo bencilidénico; este efecto confiere a la parte bencilidénica una estructura coplanar. Sin embargo, la transferencia de energía está restringida por la interacción estérica entre uno de los protones orto del anillo anílico y el protón azometínico; esta situación fuerza a la porción anílica a adoptar una conformación fuera del plano.

## ABSTRACT

Vibrational data for N-benzylideneanilines mono- and disubstituted predict, in agreement with CNDO molecular orbital calculations, that the internal energy transfer is induced mainly by a donor group in para position of the benzylidene ring; this effect confers to this molecular portion a prevalent planar structure. However, the charge transfer is restricted by a steric interaction between one of the ortho hydrogen atoms of the aniline ring and the azomethine hydrogen; this situation constraints this molecular portion to adopt a major non planar conformation.

## I. INTRODUCCION

La espectroscopía vibracional molecular involucra a todos los procesos de interacción de la radiación electromagnética con la materia y cuyo efecto es una variación en el movimiento vibracional de las moléculas. El estudio de estas vibraciones es de gran importancia para la comprensión de varias propiedades físicas de los compuestos moleculares que dependen de los estados vibracionales de las moléculas y representan una herramienta poderosa para la investigación de la estructura molecular.

Existe una gran cantidad de información en los espectros infrarrojos y Raman de una molécula poliatómica. El propósito de los espectroscopistas es esencialmente explicar esa información en términos de estructuras moleculares.

Las frecuencias vibracionales dependen de las masas de los átomos, la geometría molecular y de las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en una molécula. Cuando son conocidas las masas y la geometría, es posible evaluar las fuerzas de enlace (constantes de fuerza) a partir de las frecuencias vibracionales. Por el contrario, si se tiene conocimiento de las fuerzas de enlazamiento, las frecuencias pueden ser calculadas para posibles conformaciones moleculares y así, éstas ser usadas para elucidar la estructura molecular.

La evaluación cuantitativa de las fuerzas de unión a través de un tratamiento de coordenadas normales para las vibraciones moleculares, involucra una cantidad considerable de mecánica

clásica y cuántica y el manejo de algunas técnicas matemáticas avanzadas.

En espectroscopía, este tratamiento se ha visto muy favorecido con la utilización de constantes de fuerza en relaciones semiempíricas. Así, el campo potencial molecular,  $F$ , es el punto de partida en el cálculo de constantes vibracionales moleculares.

El problema fundamental es resolver el determinante secular [1]

$$| G F - E \lambda | = 0$$

donde  $G$  y  $F$  son matrices con la información cinética y potencial, respectivamente,  $E$  es una matriz identidad y  $\lambda$  es una matriz diagonal que contiene las frecuencias vibracionales. Este determinante surge de la ecuación matricial, en la teoría de las vibraciones moleculares,

$$G F L = L \lambda$$

donde  $L$  es la matriz de la forma de los modos normales.

La espectroscopía vibracional, a través de su desarrollo, ha contribuido a resolver diversos problemas, ya sea de origen químico, biológico o físico, de los cuales se destacan la determinación de estructuras de moléculas en fase gas, líquida o sólida, determinación cuantitativa de un componente dado en

solución, detección y determinación de la naturaleza de una transición o cambio de fase, determinación de estructuras de proteínas, polipéptidos y carbohidratos, composición y estructuras de enzimas, virus y toxinas, etc.

Particularmente en química, esta espectroscopía posibilita analizar cambios conformacionales en sistemas moleculares afectados a interacciones de tipo estérico, electrónico, etc.

Como resultado de diversas rotaciones internas, los sistemas aromáticos conjugados que tienen la posibilidad de presentar diversas conformaciones, pueden ser fuertemente afectados por diferentes factores que tienden a perturbar su conjugación interna. Así, por ejemplo, un sustituyente aceptor y/o dador electrónico permite una "corriente electrónica" capaz de inducir situaciones favorables de co-planaridad molecular.

Sin embargo, existen factores competitivos, tales como el estérico y electrónico, que hacen que los sistemas adopten conformaciones diferentes de la coplanaridad molecular.

A través de un análisis vibracional es posible investigar como los factores mencionados anteriormente afectan la conformación molecular en sistemas conjugados. Un análisis de las bandas permite investigar las características electrónicas de los enlaces y debería ser un camino adecuado para inferir sobre cambios conformacionales.

La N-bencilidenanilina tiene la particularidad de presentar un sistema conjugado compuesto de dos anillos bencénicos rotantes unidos a través de un enlace azometínico (ver Figura 1). Este

sistema conforma el esqueleto central de una serie de compuestos que presentan propiedades de cristales líquidos [2]. Un estudio sobre la conformación molecular y los factores que la regulan será de gran importancia para interpretaciones físicas y químicas de estos cristales y sus aplicaciones tecnológicas.

La introducción de grupos químicos de distintas características electro-donora y aceptora en N-bencilidenanilina deberían modificar su conjugación electrónica y, por lo tanto, inducir cambios conformacionales. Mediante la espectroscopia vibracional y sus técnicas IR y Raman, estudiaremos la conformación molecular de N-bencilidenanilinas y los factores que gobiernan los cambios estructurales originados por efecto de la sustitución.

El estudio propuesto contempla las siguientes etapas:

- Asignación, lo más completa posible, de los espectros IR y Raman de 7 N-bencilidenanilinas p-p'-disustituidas y detección y seguimiento de algunas bandas sensibles a cambios conformacionales.

- Cálculo de las constantes de fuerza valenciales del esqueleto principal de algunas N-bencilidenanilinas. A través de esas, análisis de las variaciones producidas en las propiedades electrónicas de los enlaces por efecto de la sustitución.

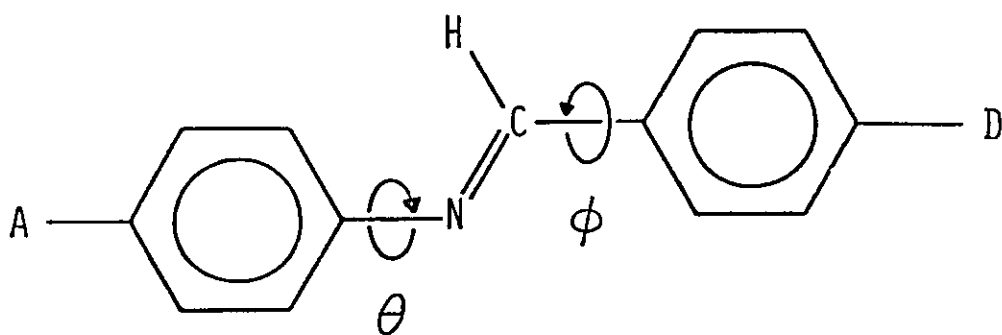
- Cálculo de coordenadas normales que nos permita confirmar y completar nuestra asignación experimental y, junto con ello, plantear un campo de fuerza que sea transferible a otras bases de Schiff y que sirva como modelo para un estudio sistemático de es-



tas moléculas.

- Por último, en forma complementaria, analizaremos cuantitativamente, a través de un cálculo semiempírico, los factores que gobiernan la barrera de rotación interna de N-bencilidenanilinas. Este análisis nos permitirá profundizar más aún sobre la alteración molecular por efecto de la sustitución.

- No descartamos la posibilidad de realizar un estudio similar con otras moléculas análogas a las de la serie planteada para completar o mejorar la interpretación de la conformación molecular.



Compuesto	1	2	3	4	5	6	7
Aceptor	H	NC-	NC-	NC-	O <sub>2</sub> N-	O <sub>2</sub> N-	O <sub>2</sub> N-
Dador	H	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Figura 1. N-bencilidenanilina (1) y sus derivados p-p'-disustituidos (2-7)

## II. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

La N-bencilidenanilina (NBA) (I) presenta un número de peculiaridades físicas y químicas que no pudieron ser explicadas en términos de una estructura co-planar tipo estilbena (II) o azobenceno (III) (ver Figura 2) [3].

Por espectroscopía electrónica se detectó para el estilbena una banda muy intensa ( $\lambda_{\max} = 298 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 27500$ ) atribuida a una conjugación que involucra los anillos fenilos y el enlace central vinilo [4]. La NBA, que a primera vista posee un sistema conjugado similar, debería esperarse que absorba de la misma manera ya que el reemplazo de un grupo  $-\text{CH}=\text{}$  a uno  $-\text{N}=\text{}$ , en un sistema aromático totalmente conjugado, produciría cambios pequeños en los espectros observados. Sin embargo, se encuentra que la intensidad de la banda de NBA, comparada con la de estilbena, disminuye considerablemente ( $\epsilon = 8200$ ), a pesar de absorber en la misma región ( $\lambda_{\max} = 310 \text{ nm}$ ). Con el propósito de inquirir sobre este particular comportamiento, a) se registraron los espectros electrónicos de la NBA en ambientes fuertemente ácidos lo que permite localizar el par de electrones del Nitrógeno y, así, evitar la conjugación de éstos con el anillo anílico y b) se forzó a una conformación planar a la NBA (es decir, impidiendo la rotación del anillo anílico). Estos cambios permitieron concluir espectralmente que la NBA no es enteramente planar y que el par de electrones del Nitrógeno interfiere en una cierta extensión con la conjugación  $\pi$  de la molécula (ver Figura 3) [4].

En una serie de N-bencilidenanilinas p-p'-disustituidas los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) mostraron un efecto de sustituyente anómalo en el corrimiento químico del protón azometínico [5]. Se postuló que este comportamiento se origina principalmente a partir de cambios en la conformación molecular por efecto de los sustituyentes. La introducción de un grupo aceptor fuerte en el anillo anílico aumenta la deslocalización del par de electrones del Nitrógeno sobre este anillo, a través de una conjugación n- $\pi$ . Este proceso es acompañado por un aumento del ángulo de torsión  $\theta_m$  (ver figura 3).

En un estudio que combinó espectroscopia de absorción electrónica con cálculos CNDO/S CI, se analizó la estructura electrónica y las conformaciones moleculares de NBA y algunos derivados con grupos 2-metil, 2,6-dimetil y/o 4-nitro en el anillo anílico. Los resultados mostraron que los derivados 4-nitro así como los 2,6-dimetil adoptan conformaciones no coplanares [6].

Como una manera de aproximarse teóricamente al problema, varios autores han utilizado tanto cálculos semiempíricos, con diferentes grados de sofisticación (CNDO/2, PCILO, INDO, etc.) [7], como métodos ab-initio [8]. Los resultados de ambos cálculos coinciden en señalar a la NBA como una molécula no-coplanar, siendo el ángulo de torsión del anillo anílico ( $\theta_m$ ) mayor que la del anillo bencilidénico ( $\theta_b$ ). Estos resultados están en concordancia con resultados experimentales [9].

En síntesis, el compromiso entre los efectos conjugativos ( $\pi-\pi$ , a través de todo el sistema;  $n-\pi$ , entre los electrones del Nitrógeno y el anillo anílico) y estéricos, surgen como los responsables de la conformación particular de este sistema. Sin embargo, no se plantea claramente la preponderancia de ambos factores sobre la conformación molecular.

No hay estudios IR y Raman completos sobre N-bencilidenanilinas. La poca información existente se refiere principalmente a algunos modos de vibración, pero el tratamiento de dicha información no guarda ninguna relación con el problema conformacional ni con la probable inducción de cambios estructurales por efecto de los sustituyentes. Mas aún, existe una clara ambigüedad en la asignación de los datos que tienen relación con la asignación de los modos vibracionales del esqueleto molecular central. Sin embargo, la asignación del modo de estiramiento del enlace central C=N ( $\nu_{C=N}$ ) ha sido asignada inequívocamente a la banda presente alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$  y habiéndose evidenciado cambios en esta frecuencia por efectos principalmente de acomplejamiento y protonación [10].

Nos interesa, en consecuencia, realizar un estudio que permita, junto con asignar lo mas completamente posible los espectros vibracionales, establecer la influencia de los sustituyentes sobre los modos de vibración de la NBA e inferir sobre posible cambios conformacionales.

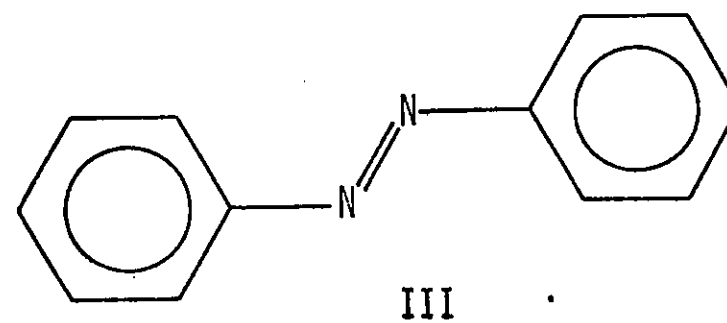
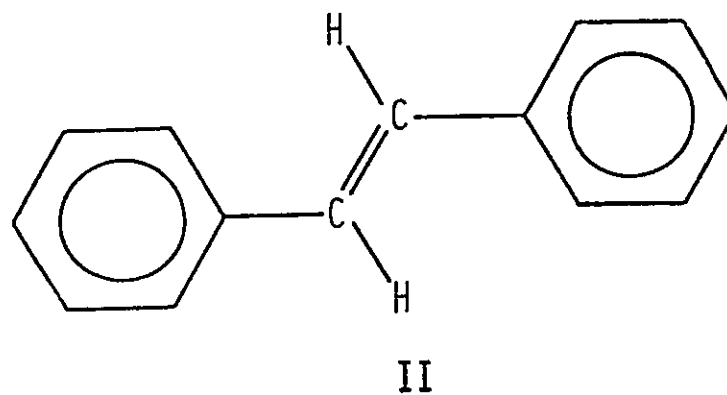
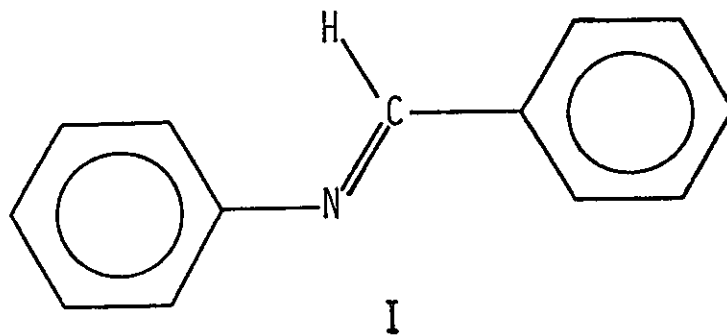


Figura 2. Estructura de N-bencilidenanilina (I). estilbeno (II) y azobenceno (III).

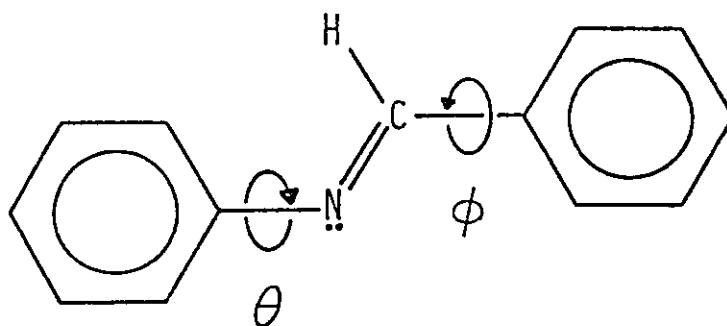


Figura 3. Estructura de N-bencilidenanilina. Definición de ángulos  $\theta$  y  $\phi$

### III. ASIGNACION VIBRACIONAL

La asignación experimental nos plantea un problema bastante complejo. Cuando el sistema molecular presenta alguna simetría, el análisis puede simplificarse aplicando las reglas de selección de simetría vibracional. Así, el problema se reduce a seleccionar entre las numerosas bandas observadas en el espectro aquellas que corresponden a vibraciones fundamentales y clasificarlas en las distintas especies de simetría del grupo puntual al que pertenecen.

Sin embargo, en ausencia de simetría, existe una marcada similitud espectral en cuanto a complejidad y aumento del número de bandas. Es nuestro caso y, por lo tanto, nuestra primera tarea será la de interpretar lo mejor posible el mayor número de bandas en los espectros IR y Raman.

La primera condición para llegar a una asignación correcta, requiere de un cuadro experimental lo más completo posible; esto se logra valiéndose de datos espectroscópicos propios o de datos informados de moléculas o grupos químicos homólogos.

La teoría de las vibraciones moleculares plantea que la presencia de grupos funcionales químicos en una molécula está asociada con la aparición de bandas características en el IR y Raman. Estas aparecen en regiones específicas y bien definidas del espectro con frecuencias que dependen de la naturaleza del grupo y su posición relativa con respecto a otros. Esto nos permite auxiliar la asignación experimental, considerando el número de "grupos químicos" distintos presentes en nuestros sistemas.



La asignación vibracional debería interpretar completamente el espectro observado, es decir, debería también explicar las bandas no-fundamentales como sobretonos y combinaciones de estas. Sin embargo, debido a características experimentales de muy baja intensidad ellas no podrán ser usadas como información complementaria al problema principal de esta tesis.

En el presente capítulo asignaremos los espectros vibracionales de N-bencilidenanilina (1) y de los 6 derivados p-p'-disustituídos (2-7) ya mencionados.

### 3.1 ESPECTROS INFRARROJOS Y RAMAN

Los espectros IR y Raman de los compuestos 1 al 7 se muestran en las figuras 4 y 5, respectivamente.

Todos los compuestos (ver figura 1), sintetizados por métodos estandarés [11] (ver Apéndice), fueron purificados por recristalización antes de la medición.

Los espectros IR de los cristales dispersados en KBr fueron registrados a temperatura ambiente entre los 4000 y 300  $\text{cm}^{-1}$  mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer 621.

Los espectros Raman fueron registrados entre 4000 y 10  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente con un espectrofotómetro Coderg T800 usando la línea de excitación de 6471 Å de un laser de Kr<sup>\*</sup> Spectra Physics serie 2000. Se usó una potencia sobre la muestra variando desde 100 a 200 mW para las diferentes muestras. Para evitar la descomposición de las muestras por efecto del rayo laser se utilizó una celda rotatoria. Estas experiencias fueron realizadas por el Prof. M. Campos en el Laboratorio de Espectroscopía Molecular de la Universidad de Burdeos I, Francia.

Los espectros IR en solución de bromoformo permitieron inferir acerca de la inexistencia de conformeros en equilibrio; ellos resultaron ser prácticamente idénticos en términos de sus intensidades a los del estado sólido. No se observó corrimientos de las bandas.

La asignación experimental de las frecuencias infrarrojas y Raman de los compuestos 1 a 7 se resume en las Tablas 1 y 2.

### **3.2 ESQUELETO N-BENCILIDENANILINA**

#### **3.2.1 Estiramiento C-H**

En la región espectral infrarroja entre los 3200 y 2800  $\text{cm}^{-1}$  de los compuestos 1 al 7 observamos un grupo de bandas débiles que son características de los modos estiramientos CH ( $\nu_{\text{CH}}$ ) [12]. Debido a las bajas intensidades relativas de estas bandas, no las trataremos para un análisis estructural.

#### **3.2.2 Combinaciones y sobretonos**

Varias absorciones muy débiles atribuibles a combinaciones y sobretonos son activas alrededor de 1900  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas generalmente se utilizan para la identificación del tipo de sustitución de los anillos bencénicos. Sin embargo, ellas presentan una muy baja intensidad lo que las hace inadecuadas para un análisis estructural.

### 3.2.3 Estiramiento N=C

El modo  $\nu$  (N=C) ha sido asignado a una banda observada alrededor de los  $1630 \text{ cm}^{-1}$  en estudios de bases de Schiff protonadas y en complejos metálicos [10]. En nuestro caso, esta vibración ha sido adscrita en 1 a la banda observada a  $1625$  y  $1627 \text{ cm}^{-1}$  en los espectros IR y Raman, respectivamente. Aumentando la propiedad donora y aceptora de los sustituyentes deberíamos esperar una disminución del carácter  $\pi$ -electrónico del enlace C=N. De hecho, observamos un corrimiento de esta banda hacia menor energía cuando pasamos del compuesto 1 ( $1625 \text{ cm}^{-1}$ ) al 7 ( $1575 \text{ cm}^{-1}$ ). Sin embargo, una inspección detallada de la Tabla 1, revela que el desplazamiento de esta banda es observada casi exclusivamente en los compuestos sustituidos con dimetilamino (4 y 7).

### 3.2.4 Estiramiento CC (Aromático)

Las bandas  $\nu$ (CC) de los anillos son observadas generalmente en la región espectral entre los  $1600$  y  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , con intensidades y número de bandas variables que dependen del tipo de sustitución del anillo. Por efecto de los grupos sustituyentes cabría esperar una localización preferencial de los electrones  $\pi$  sobre los diferentes enlaces CC y en consecuencia algunos de estos modos deberían experimentar importantes desplazamientos de banda. De hecho, la banda presente a  $1590 \text{ cm}^{-1}$  en 1 es observada

a  $1600\text{ cm}^{-1}$  en 7; por otro lado, la banda a  $1365\text{ cm}^{-1}$  en 1 es observada a  $1320\text{ cm}^{-1}$  en 7.

### 3.2.5 Estiramiento Ar-N y C-Ar

En aminas aromáticas se ha observado una absorción asignable al modo estiramiento Ar-N en la región  $1335\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ . La frecuencia de esta banda es muy dependiente del entorno electrónico y de las características particulares del átomo de Nitrógeno involucrado. Por ejemplo, en aminas protonadas esta banda no es observada. En nuestro estudio, el modo  $\nu(\text{Ar-N})$  se ve sustancialmente influenciado por el entorno electrónico cambiante en la serie. Observamos una banda en 1 a  $1310\text{ cm}^{-1}$  que es desplazada a  $\sim 1370\text{ cm}^{-1}$  en 7; este comportamiento estaría influenciado por la variación en la sustitución lo que se traduciría, en último término, en un cambio conformacional experimentado por el sistema NBA.

Similares argumentos pueden ser utilizados para explicar el cambio experimentado por la banda perteneciente al modo  $\nu(\text{C-Ar})$  desde  $1190\text{ cm}^{-1}$  en 1 a  $1205\text{ cm}^{-1}$  en 7.

### 3.2.6 Deformaciones C-H

La deformación en el plano del hidrógeno azometínico  $\delta(\text{CH}_\alpha)$  es observada a  $1295\text{ cm}^{-1}$  en 1 y a  $\sim 1310\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de 7. La correspondiente deformación fuera del plano  $\rho(\text{CH}_\alpha)$  fue

atribuida a la banda localizada a  $970\text{ cm}^{-1}$  en 1 y a  $997\text{ cm}^{-1}$  en 7. Ambas asignaciones estan en concordancia con aquellas propuestas en estilbeno (alrededor de  $1300$  y  $970\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) [12]. El corrimiento observado podría ser explicado por efecto de impedimento estérico, presumiéndose que éste sea mayor en el compuesto 7 que en 1. Sobre esta base deberíamos esperar también que al menos una de las deformaciones CH de los anillos (probablemente aquella que involucra al hidrógeno orto) muestre un corrimiento a mayores frecuencias cuando pasamos desde 1 a 7. De hecho, este efecto es observado para el modo de deformación CH en el plano ( $\delta\text{CH}$ ) atribuido a la banda localizada a  $1165\text{ cm}^{-1}$  en 1 y a  $\sim 1175\text{ cm}^{-1}$  en 7. Similar situación se verifica en la vibración fuera del plano CH ( $\rho\text{CH}$ ) ( $997\text{ cm}^{-1}$  en 1 y  $1005\text{ cm}^{-1}$  en 7). Las otras deformaciones CH fuera del plano de los anillos son atribuibles a las bandas situadas en el rango espectral entre  $995$  y  $725\text{ cm}^{-1}$  en concordancia con similares asignaciones propuestas en moléculas semejantes [12,13-16].

### 3.2.7 Deformaciones de los anillos

Varios autores han adscrito el modo "breathing" a bandas observadas alrededor de  $840\text{ cm}^{-1}$  [12,15]. En concordancia con estos resultados hemos asignado este movimiento en 1 a una de las cuatro absorciones débiles localizadas alrededor de  $830\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas no son observadas en los otros compuestos debido a un importante solapamiento con las deformaciones CH de los anillos.

Las deformaciones de los anillos en el plano aparecen en la región espectral entre los 650 y 540  $\text{cm}^{-1}$ ; en la serie, no observamos modificaciones significativas en estos modos causadas por la sustitución en posición para de los anillos. Las deformaciones fuera del plano de los anillos (X) han sido asignadas en 1 a  $\sim 695$ , 433 y 410  $\text{cm}^{-1}$ ; las últimas dos bandas son desplazadas a mayores frecuencias en la serie (483 y 423  $\text{cm}^{-1}$  en el compuesto 7).

### 3.2.8 Deformaciones del esqueleto molecular y torsiones

La mayoría de las deformaciones del esqueleto se espera que absorban bajo los 430  $\text{cm}^{-1}$ . Dos bandas en 1 a 260 y 183  $\text{cm}^{-1}$  son atribuibles a estos modos. De acuerdo a Meic y col. [12], proponemos que la banda intensa a 260  $\text{cm}^{-1}$  sea asignada a una deformación del esqueleto en el plano. El hecho que la otra línea intensa muestre una forma similar e igual intensidad en todos los compuestos, sugiere que ella es otra vibración del esqueleto; esta banda es desplazada a menores energías cuando pasamos al compuesto 7 (176  $\text{cm}^{-1}$ ).

Cuando aumenta la característica donora electrónica de los para-sustituyentes el enlace C-Ar parece fortalecerse. La banda a 81  $\text{cm}^{-1}$  en 1 es desplazada a  $\sim 85$   $\text{cm}^{-1}$  en 7; este corrimiento observado indica que esta frecuencia debería ser adscrita a un modo de deformación C-Ar. La frecuencia del modo torsional C-Ar,  $\tau(\text{C-Ar})$ , debería ser desplazada a mayores

energías; este efecto se manifiesta en la banda fuerte a  $41\text{ cm}^{-1}$  en 1 que es observada  $2-3\text{ cm}^{-1}$  más en frecuencia en los p-ciano derivados y  $3-4\text{ cm}^{-1}$  más en los p-nitro compuestos. Proponemos asignar el modo de deformación Ar-N a la banda muy débil y ancha observada alrededor de  $135\text{ cm}^{-1}$  en todos los compuestos. El correspondiente modo torsional debería ser atribuido al hombro observado cerca de los  $273\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de los compuestos 1 al 6. Sin embargo, estas proposiciones no pueden ser confirmadas en términos de los mismos argumentos usados en la asignación de los modos equivalentes del enlace C-Ar; de hecho, debido a la forma de las bandas a  $135$  y  $273\text{ cm}^{-1}$  es prácticamente imposible precisar algún corrimiento de frecuencia causado por efecto de sustituyente. Además, la estructura electrónica del átomo de Nitrógeno debería modificarse durante los movimientos de deformación o torsionales.

Finalmente, las bandas observadas alrededor de los  $22\text{ cm}^{-1}$ , que no son correlativas en la serie de moléculas, son debidas principalmente a vibraciones de redes.



### 3.3 GRUPOS SUSTITUYENTES

#### 3.3.1 Grupo ciano

Una banda bien definida en los espectros Raman e IR de 2, 3 y 4 alrededor de  $2225\text{ cm}^{-1}$  es asignada al modo  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ .

Debido al pronunciado acoplamiento entre varias vibraciones ( $\nu$ anillo,  $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$  y modos de deformación), la asignación empírica en la región espectral entre  $1400$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  es muy difícil. La banda débil localizada a  $1200\text{ cm}^{-1}$  es asignada a la vibración  $\nu(\text{NC}-\text{Ar})$ , en acuerdo con Chatterjee y col. [17] y Goel y col. [14] en p-metilbenzonitrilo y p-metoxibenzonitrilo, respectivamente.

Asociamos una de las bandas fuertes alrededor de  $560\text{ cm}^{-1}$  al modo vibracional  $\delta(\text{N}\equiv\text{C})$  en concordancia con Goel y col. [14]. Además, asignamos el modo  $\delta(\text{NC}-\text{Ar})$  a las bandas Raman que aparecen a  $265$ ,  $284$  y  $283\text{ cm}^{-1}$  en 2, 3 y 4, respectivamente; esta proposición está en concordancia con una conclusión similar en p-metilbenzonitrilo [17]. Las bandas intensas observadas solo en los espectros Raman de los p-ciano derivados a  $171$  (2),  $172$  (3) y  $169\text{ cm}^{-1}$  (4), fueron asignadas al modo de deformación fuera del plano  $\rho(\text{NC}-\text{Ar})$ ; similares asignaciones han sido propuestas en benzonitrilos ( $\sim 170\text{ cm}^{-1}$  [17] y  $156\text{ cm}^{-1}$  [18]).

La banda muy débil a  $140\text{ cm}^{-1}$  en 2,  $150\text{ cm}^{-1}$  en 3 y  $146\text{ cm}^{-1}$  en 4, que aparece como un hombro de una banda ancha a  $120\text{ cm}^{-1}$ , es fácilmente asignable a un modo "rocking" NC-Ar.

La banda a  $51\text{ cm}^{-1}$  se observa solo en los espectros de los compuestos 2, 3 y 4 con igual forma; su intensidad relativa aumenta desde la molécula 2 a la 4. Esta banda puede ser asignada a un modo de deformación  $\text{N}\equiv\text{C}$ .

### 3.3.2 Grupo nitro

Una absorción fuerte alrededor de  $1500\text{ cm}^{-1}$  se observa en la serie de compuestos nitro (5 a 7) mostrando una baja intensidad relativa en Raman (ver Figuras 4 y 5), mientras que a  $1335\text{ cm}^{-1}$  se observa otra fuerte absorción en los espectros IR mostrando una alta intensidad relativa en los espectros Raman. Ambas bandas fueron asignadas al modo  $\nu(\text{NO}_2)$ , la primera a una vibración asimétrica en tanto que la segunda a un movimiento simétrico (Tabla 2). La banda a  $1105\text{ cm}^{-1}$ , que no es desplazada pero que decrece en intensidad cuando pasamos desde el compuesto 5 al 7, es asignada al modo  $\nu(\text{O}_2\text{N-Ar})$ .

Los modos de deformación en y fuera del plano del grupo  $\text{NO}_2$  fueron asignados a las bandas intensas observadas en IR a  $855$  y  $710\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En el primer caso, la intensidad relativa Raman disminuye cuando aumenta la capacidad donora electrónica de los sustituyentes. La banda de intensidad media a  $530\text{ cm}^{-1}$  en los espectros IR y Raman fué asignada al modo "rocking"  $\text{NO}_2$  ( $\nu\text{NO}_2$ ).

En general, las presentes asignaciones concuerdan bien con datos publicados en compuestos similares [16, 19-21].

El modo torsional  $\tau(O_2N-Ar)$  ha sido asignado a las bandas observadas a  $70\text{ cm}^{-1}$  en nitrobenzono [16] y a  $58\text{ cm}^{-1}$  en 2-amino-6-nitrotolueno [20]. Hemos observado una banda ancha alrededor de  $61\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de los compuestos 5 al 7, sin embargo esta aparece también en el espectro Raman del compuesto 1. Este resultado sugiere que el modo  $\tau(O_2N-Ar)$  debería estar acoplado con otra vibración  $\tau(Ar-N)$ .

### 3.3.3 Grupo metilo

Las absorciones débiles a  $1450$  y  $1385\text{ cm}^{-1}$  en los compuestos 2 y 5 son asignadas a las deformaciones asimétricas y simétricas del grupo  $CH_3$ , respectivamente (ver figuras 4 y 5). La vibración  $(Ar-CH_3)$  corresponde a la banda localizada a  $1310\text{ cm}^{-1}$ . El modo "rocking"  $CH_3$  es asignado a la absorción observada alrededor de  $1030\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 2).

Los movimientos de deformación en y fuera del plano involucrados en la unión  $Ar-CH_3$  son observados en la región de los  $400$  a  $300\text{ cm}^{-1}$ . De hecho, aparece una banda alrededor de  $380\text{ cm}^{-1}$ , con una baja intensidad relativa, sólo en los espectros de los compuestos p-metil sustituidos (ver figura 5). Asignamos esta banda al modo  $\delta(Ar-CH_3)$ . La deformación fuera del plano  $\rho(Ar-CH_3)$  debería ser adscrita a una de las bandas observadas alrededor de  $320\text{ cm}^{-1}$ . Estas asignaciones están en concordancia con Chatterjee y col. [17].

La banda ancha a  $216\text{ cm}^{-1}$ , observada solo en los espectros

de los compuestos 2 y 5, debería corresponder al modo torsional  $\tau(\text{Ar}-\text{CH}_3)$ .

#### 3.3.4 Grupo metoxi

La absorción fuerte a  $1245\text{ cm}^{-1}$ , observada en Raman con una intensidad relativa débil a  $1255\text{ cm}^{-1}$  en los compuestos 3 y 6, es asignada a un modo  $\nu(\text{Ar}-\text{OCH}_3)$  (ver figuras 4 y 5). Esta proposición concuerda con resultados similares en moléculas análogas [13,14]. La vibración  $\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$  es atribuida a un hombro observado a  $1015\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del compuesto 3.

La deformación en el plano  $\text{Ar}-\text{OCH}_3$  ha sido localizada a  $505\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de p-metoxibenzonitrilo [14]; hemos observado sólo en el espectro Raman del compuesto 3 una banda a  $506\text{ cm}^{-1}$  con una muy débil intensidad relativa que debería corresponder a este modo.

En concordancia con Goel y col. [14], hemos asignado el modo  $\tau(\text{Ar}-\text{OCH}_3)$  a una banda ancha a  $150\text{ cm}^{-1}$ ; esta banda fue observada sólo en los espectros Raman de los compuestos metoxi sustituidos (ver figura 5).

#### 3.3.5 Grupo dimetilamino

Una absorción aislada a  $1230\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto 4 ( $1228\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto 7) fue asignada a la vibración  $\nu(\text{Ar}-\text{N}(\text{CH}_3)_2)$

de acuerdo a Rosencrance y col. [15] y Jones y col. [22] (ver figuras 4 y 5).

Las vibraciones de estiramientos  $\nu$  N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> asimétricas y simétricas son normalmente observadas alrededor de 1150 y 930 cm<sup>-1</sup>, respectivamente [15]. Proponemos la absorción fuerte a 1170 cm<sup>-1</sup> en el espectro del compuesto 7 y a 1180 cm<sup>-1</sup> en 4 ser asignada al modo asimétrico. De igual modo, asignamos la vibración simétrica a las bandas débiles IR observadas a 938 y 945 cm<sup>-1</sup> en las moléculas 7 y 4, respectivamente. La línea debil observada a 340 cm<sup>-1</sup> en los compuestos p-dimetil sustituidos, es asignada al modo de deformación  $\delta$ (NC<sub>2</sub>); esta asignación está en concordancia con datos de literatura [15]. Se observa una banda intensa a 30 cm<sup>-1</sup> sólo en los espectros de los compuestos 4 y 7: proponemos asignar esta vibración al modo torsional Ar-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

En síntesis, la asignación experimental de la serie de compuestos en estudio concuerda bastante bien con proposiciones hechas para sistemas semejantes. La forma e intensidad de las bandas corresponden a lo que se esperaría para cada modo vibracional característico.

Originalmente, nos planteamos la necesidad de discutir el efecto que sustituyentes de diversas fuerzas donora y aceptora electrónica tienen sobre la estructura molecular. La asignación experimental parece indicar que debería existir un efecto "cooperativo" entre el sustituyente aceptor y el dador a través de una transferencia de carga intramolecular dando lugar a diferentes conformaciones moleculares. Así, una situación de

mayor coplanaridad se lograría cuando los anillos anílico y bencilidénico son sustituidos, respectivamente, por grupos de características electro-acceptora y donora en orden creciente.

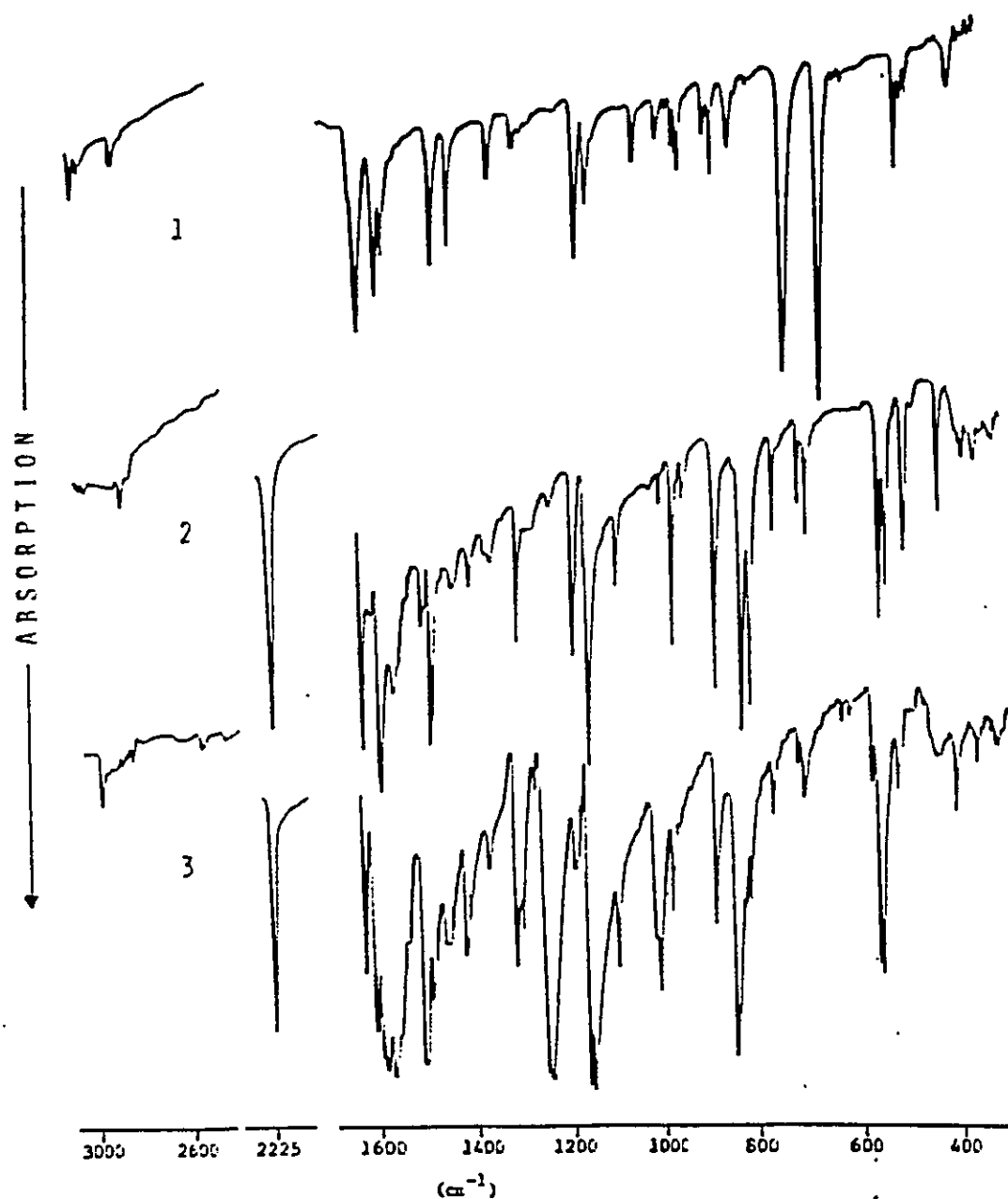
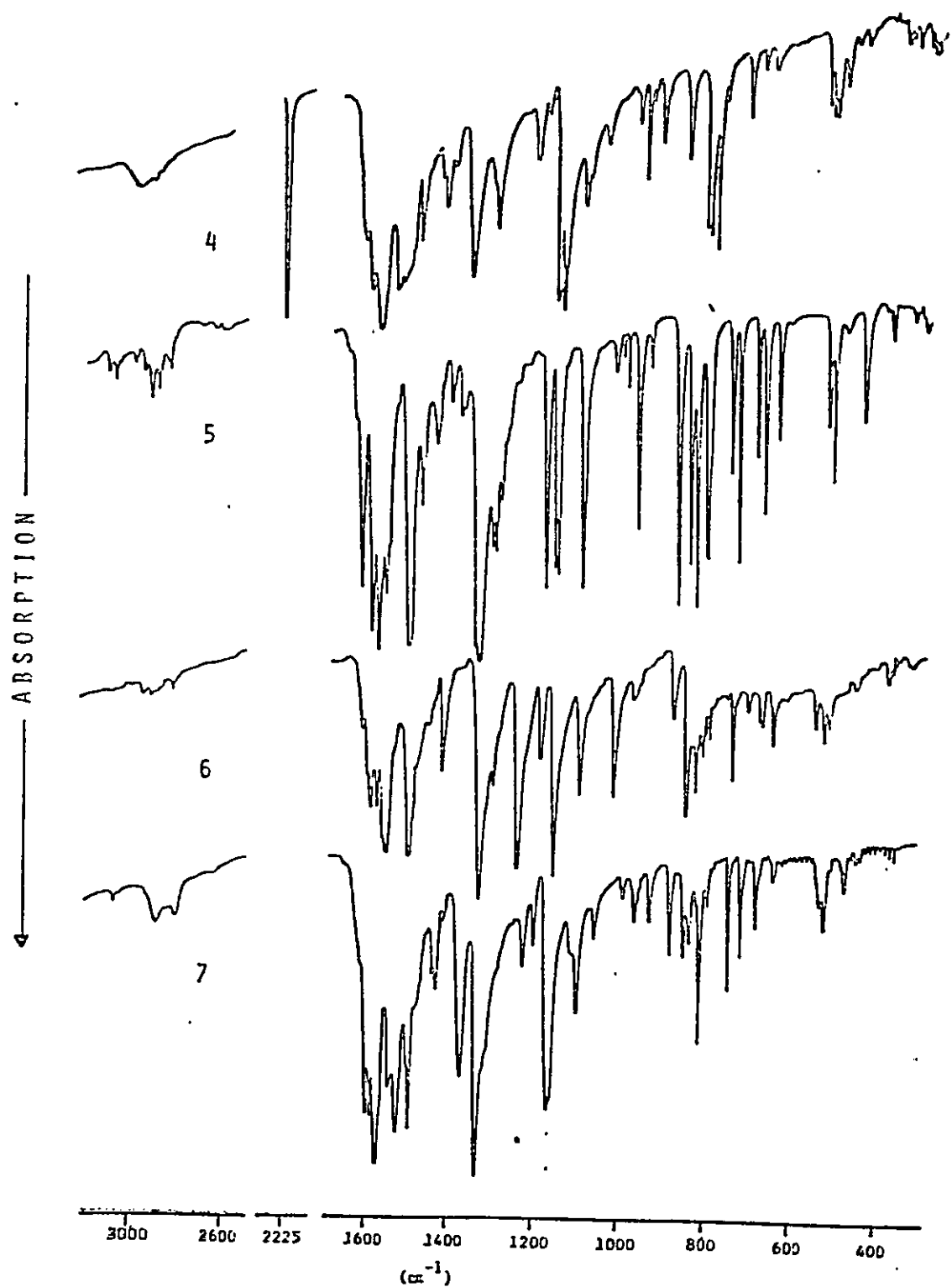


Figura 4. Espectros IR de N-bencilidenanilina (1) y de sus derivados p-p'-disustituidos (2-7)



Continuación de figura 4



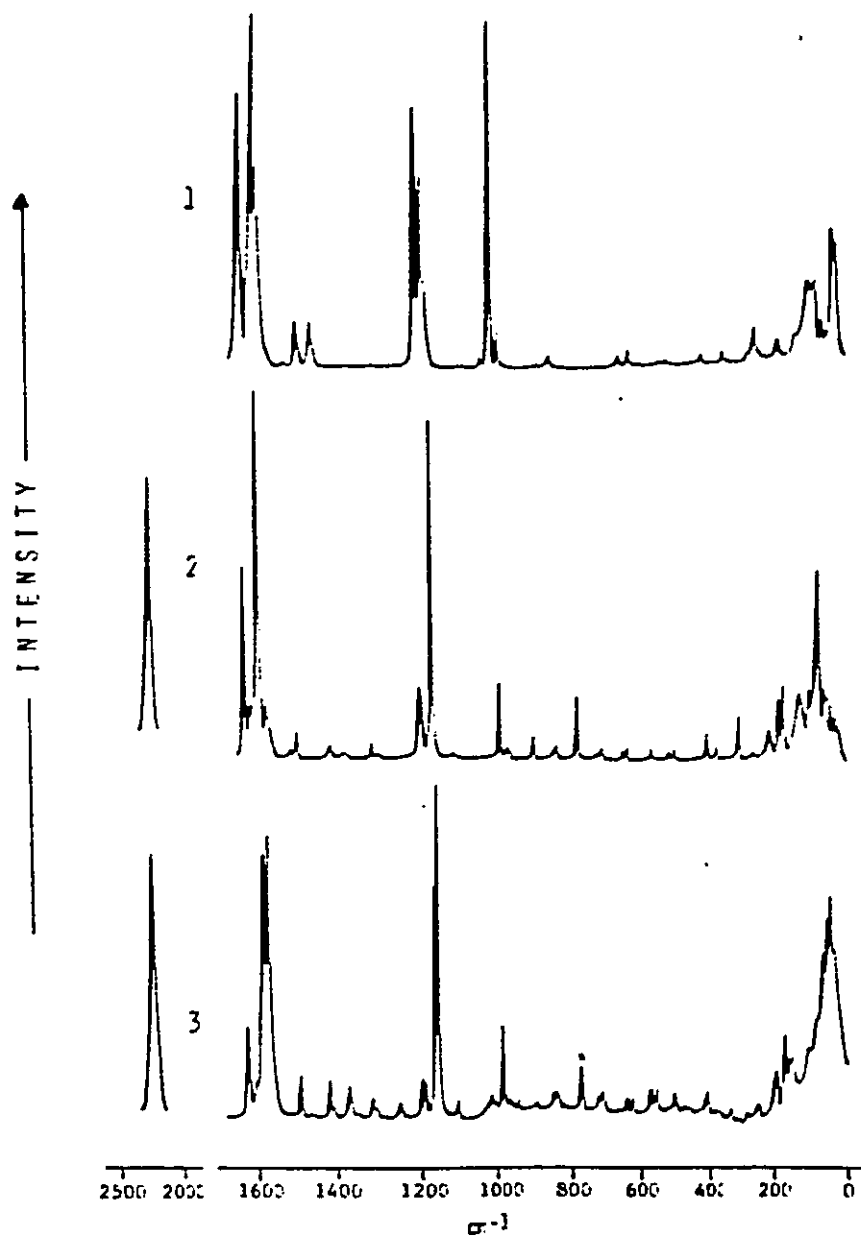
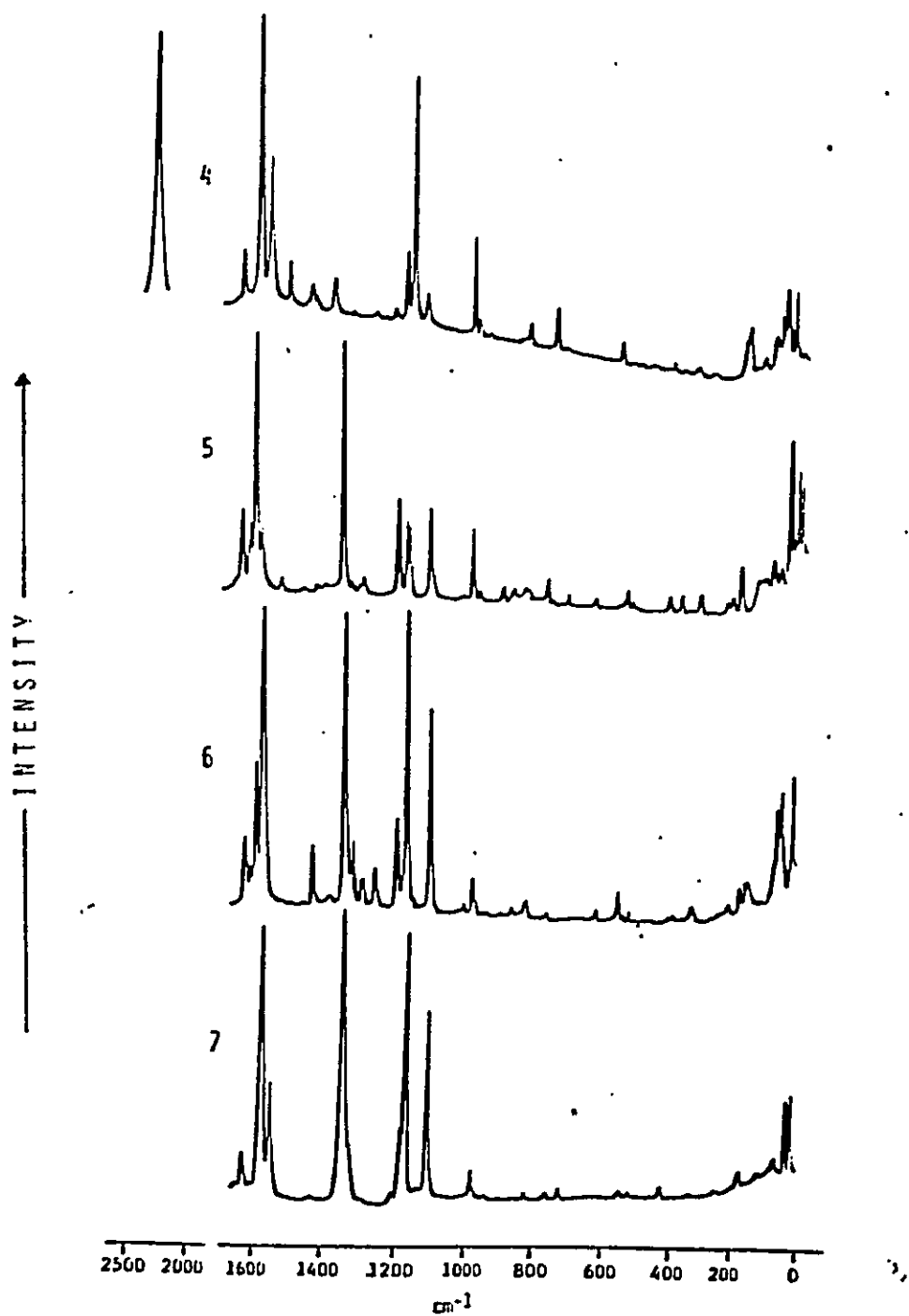


Figura 5. Espectros Raman de N-bencilidenanilina (1) y de sus derivados p-p'-disustituidos (2-7)



Continuación de figura 5

TABLA 1. Frecuencias (cm<sup>-1</sup>) y asignación de los modos vibracionales del esqueleto común de las N-bencilidenanilinas p-p'-disustituidas (1-7).

1		2		3		4		5		6		7		Asignación
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
3200-2800	3200-2800	3200-2800	3200-2800	3200-2800	3200-2800	3200-2800	3200-2800	3200-2800	3200-2800	3200-2800	3200-2800	3200-2800	3200-2800	ν C-H
1625	1627	1630	1627	1580	1579	1620	1622	1620	1622	1618	1618	1575	1575	ν C-H
1590	1590	1596	1590	1590	1609	1598	1609	1598	1609	1603	1603	1600	1612	ν C-C
1575	1579	1572	1575	1570		1580	1587	1580	1587	1582	1582	1590	1595	ν C-C
1570	1560				1551	1565	1570	1565	1570	1570	1570	1565	1565	ν C-C
	1495	1497	1500	1545		1525		1525		1562	1562	1550	1550	ν C-C
1480	1484		1495	1490	1495	1480	1485	1480	1485	1535	1535	1530	1530	ν C-C
1450	1452		1425	1430	1435	1440	1440	1440	1440	1428	1428	1430	1435	ν C-C
	1413	1414	1425	1370	1373	1350		1350		1425	1428	1430	1435	ν C-C
1365	1365	1368	1320	1365	1373	1330	1320	1330	1320	1330	1340	1320	1322	ν C-C
1310	1312	1314	1307	1312	1318	1290	1298	1290	1298	1300	1313	1370	1380	ν C-C
1295	1290	1297	1305	1207	1210	1190	1200	1190	1200	1300	1313	1370	1380	ν C-C
1190	1200	1198	1200	1207	1210	1190	1200	1190	1200	1300	1313	1370	1380	ν C-C
1165	1167	1167	1170	1160	1180	1170	1174	1170	1174	1300	1313	1370	1380	ν C-C
1155	1155	1157	1160	1150	1162	1160	1165	1160	1165	1150	1173	1175	1167	ν C-C
	1110	1112	1110	1115	1125	1115	1125	1115	1125	1150	1156	1160	1167	ν C-C
1070			1110	1070	1005	1015	1020 ?	1015	1020 ?	1015	1015	1115	1167	ν C-C
1020	1015		1110	1000	1005	1015	1020 ?	1015	1020 ?	1015	1015	1063	1167	ν C-C
997	1000		1110	1000	1005	1015	1020 ?	1015	1020 ?	1015	1015	1063	1167	ν C-C
985	985	987	988	980	987	980	983	980	983	1010	1010	1005	1010	ν C-H
970	962	964	962	975	970	970	983	970	983	975	975	970	980	ν C-H
	955	954	974	965	965	950	960	950	960	983	983	997	970	ν C-H
920	890	893	892	885	886	883	890	883	890	896	896	885	893 d	ν C-H
903	870	870	870	885	886	883	890	883	890	896	896	885	893 d	ν C-H
865	830	835	845	840	843	840	850	840	850	833	833	840	860 d	ν C-H
830	835	839	850	840	843	840	850	840	850	833	833	840	860 d	ν C-H

TABLA 1: Cont.

820	820	815	826	818	825	820	824	824	824	P C-H
810	800	815	815	815	815	800	817	818	818	P C-H
764	775	780	753	765	770	770	770	805	805	breath, anillo
758	730	732	724	747	753	750	756	758	758	P C-H
751	713	723	655	690	690	690	690			P C-H
690	690	652	636	660	635	660	650			P C-H
663	650	635	568	635	635	630	629			P C-H
645	652	635	552	540	542	560	540			X anillo
620	570	565	568	540	542	540	540			6 anillo
540	560	528	552	460	542	540	546			6 anillo
520	525	538	530	460	542	520	546	548	548	6 anillo
433	450	415	450	460	415	465	483			X anillo
410	420	375	414	415	415	465	483			def. esquel.
	420	425	350	415	415	465	483			6 anillo
	268	425	350	415	415	465	483			X anillo
	260	425	350	415	415	465	483			X anillo
	185	425	350	415	415	465	483			def. esquel. e. p.
	130	425	350	415	415	465	483			def. esquel. e. p.
	124	425	350	415	415	465	483			def. esquel. e. p.
	94	425	350	415	415	465	483			def. esquel. e. p.
	69	425	350	415	415	465	483			def. esquel. e. p.
	43	425	350	415	415	465	483			def. esquel. e. p.
	35	425	350	415	415	465	483			def. esquel. e. p.
	23	425	350	415	415	465	483			def. esquel. e. p.
	85	425	350	415	415	465	483			def. esquel. e. p.
	45	425	350	415	415	465	483			def. esquel. e. p.
	37	425	350	415	415	465	483			def. esquel. e. p.
	22	425	350	415	415	465	483			def. esquel. e. p.
	15	425	350	415	415	465	483			def. esquel. e. p.

TABLE 2: Frecuencias (cm<sup>-1</sup>) y asignación de los sustituyentes para y para' de la N-bencilidenanilina.

2		3		4		5		6		7		Asignación
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
1450	1455	1455	1450	1465	1470	1450	1450	1455	1450	1470		δ CH <sub>3</sub> asym.
1385	1382	1375	1377	1370	1370	1385	1392	1380	1380	1370	1380	δ CH <sub>3</sub> sym.
1310	1310					1305	1310					ν Ar-CH <sub>3</sub>
1035	1035					1030						r CH <sub>3</sub>
385	382					395	380					δ Ar-CH <sub>3</sub>
	310						320					ρ Ar-CH <sub>3</sub>
	219						213					r Ar-CH <sub>3</sub>
		1255	1255					1245	1255			ν Ar-OCH <sub>3</sub>
		1015	1017					1025	1027			ν D-CH <sub>3</sub>
		506	506									δ Ar-OCH <sub>3</sub>
		150	150					150				r Ar-OCH <sub>3</sub>
				1230	1235					1228		ν Ar-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
				1180	1180					1170	1180	ν N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> asym.
				945	940					938	940	ν N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> sym.
					340						340	δ N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
					30						28	r Ar-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
					2225							ν C≡N
2225	2225	2225	2230	2220								ν NEC-Ar
1200	1198	1195	1202		1210							δ C≡N
560	571	565	565		565							δ NEC-Ar
	265	284	284		283							ρ NEC-Ar
	171	172	172		169							r NEC-Ar
	140	150	150		146							r C≡N
	51	51	51		52							def. C≡N
						1510	1515	1505	1510	1500		ν NO <sub>2</sub> asym.
						1340	1343	1330	1340	1330	1335	ν NO <sub>2</sub> sym.
						1105	1110	1105	1109	1100	1108	ν O <sub>2</sub> N-Ar
						855	860	855	864	855	860	δ NO <sub>2</sub>
						710	715	715	722	727	730	ρ NO <sub>2</sub>
						525	525	530	532	530	528	r NO <sub>2</sub>
							61		61		61	ν NO <sub>2</sub> ?

#### IV. CONSTANTES DE FUERZA VALENCIALES DE NBA UNA PRIMERA INTERPRETACION ESTRUCTURAL

Para estimar cuantitativamente la influencia que ejercen los grupos electro-donores y aceptores sobre la naturaleza de los enlaces, y por consecuencia sobre la conformación molecular, determinamos las constantes de fuerza en 1, 5 y 7. Se escogieron estos compuestos por presentar características espectrales extremas (1,7) y medias (5) en la serie. Además, son los únicos compuestos del cual disponemos de datos geométricos. Los parámetros estructurales se resumen en la Tabla 3 y la numeración de los átomos en la Figura 6.

En la evaluación de las constantes usaremos un modelo de carga puntual propuesto por Kosmus [23] [ver Apéndice]. Este modelo permite discutir las propiedades del enlace en la posición de equilibrio y nos posibilita estimar las contribuciones electrónicas a las constantes de fuerza. Ha sido demostrado que estas constantes son apropiadas para describir varios sistemas moleculares [24].

##### 4.1 CALCULOS

A través de cálculos CNDO [25] podemos obtener información sobre la distribución electrónica y la polaridad  $\sigma$  y  $\pi$  de los enlaces. Usando como criterio el "índice de enlace de Wiberg (W)"

(ver Apéndice), definimos un enlace "covalente puro" si  $W$  es igual a 1.0 y enlace "parcialmente polarizado" si  $W$  es menor que 1.0 [26]. Así, existen dos formas de caracterizar un enlace: a través del "índice de enlace", que representa la ocupación de la parte covalente de un enlace, y a través de la "carga neta atómica" ( $Q$ ), que muestra la polaridad dentro de la molécula total. Los enlaces covalentes puros son altamente direccionales, o rígidos, con una gran constante de fuerza ( $f$ ), en comparación a los enlaces iónicos o polares que llegan a ser mas flexibles con el aumento de la ionicidad.

Los enlaces químicos con grandes valores de constantes de fuerza están caracterizados por frecuencias vibracionales relativamente altas y pueden ser considerados como enlaces químicos rígidos [27]. En general, los enlaces N-C y C-C, tratados como pseudodiatómicos, están caracterizados por tres pozos de potencial distintos y pueden ser identificados de la siguiente manera:

	$f$ (mdin Å <sup>-1</sup> )	
	N-C	C-C
enlace simple	≈ 5.3	4.5
enlace doble	≈ 10.5	11.0
enlace triple	≈ 17.0	15.0

Los valores de constantes de fuerza son consistentes con la idea convencional de enlaces simple, doble y triple para CN y CC

y tales enlaces estarán asociados con pozos de potencial cuyas constantes de fuerza serán cercanas a aquellas dadas anteriormente. Sin embargo, cualquier valor intermedio de  $f$  puede ser asociado con un enlace de carácter intermedio.

Las constantes de fuerza para los enlaces más relevantes de los compuestos 1, 5 y 7 son mostrados en la Tabla 4.

El rango de las constantes calculadas concuerda con valores informados para fuerzas de "estiramientos" [1].

#### 4.1.1 Enlace $N_2C_2$

Los cambios de polaridad observados en el enlace  $N_2C_2$  puede ser explicado en base a las longitudes de enlaces y a las cargas netas de los átomos directamente involucrados (ver Tabla 4). Como esperamos, a mayor distancia de enlace, mayor es el momento dipolar resultante del enlace, cuando la carga se mantiene aproximadamente constante.

Los índices de Wiberg sugieren que el solapamiento  $\pi$  sobre este enlace disminuye cuando aumenta la capacidad relativa aceptora y donora electrónica de los sustituyentes. Por lo tanto, deberíamos esperar un efecto similar sobre las constantes de fuerza  $N_2C_2$  (ver Tabla 4) y, por lo tanto, un desplazamiento de la banda correspondiente al modo estiramiento hacia energías menores. De hecho, esta tendencia se verifica en los espectros IR y Raman donde la banda observada a  $1625\text{ cm}^{-1}$  en NBA es desplazada



a 1620 y 1575  $\text{cm}^{-1}$  en los compuestos 5 y 7, respectivamente.

#### 4.1.2 Enlace $\text{C}_1\text{N}_2$

En la Tabla 4 podemos ver que las distancias de enlace  $\text{C}_1\text{N}_2$  disminuyen cuando aumenta sólo la capacidad aceptora de los para-sustituyentes, pero la polaridad del enlace aumenta en el mismo orden. En tal caso, pareciera ser que la redistribución de carga tiene una mayor influencia que la variación de las longitudes de enlaces.

Como se sugiere por el análisis de los índices de Wiberg, los enlaces  $\text{C}_1\text{N}_2$  son cercanamente enlaces simples covalentes. Sin embargo, su grado de covalencia es reforzado cuando pasamos del compuesto 1 al 5 (ver Tabla 4).  $f(\text{C}_1\text{N}_2)$  aumenta sólo cuando la capacidad donora electrónica aumenta (caso 5 y 7). Es importante notar que las longitudes de enlaces correspondientes son idénticas. Los valores de constantes de fuerza en la serie (5.28 a 6.52  $\text{mdyn \AA}^{-1}$ ) sugieren una tendencia a localizar los electrones  $\pi$  entre el doble enlace  $-\text{N}=\text{CH}-$  y el anillo fenilo anílico. La interacción del par de electrones no compartidos del Nitrógeno con el sistema  $\pi$  aromático debería ser cero para una conformación coplanar. Como consecuencia, esperamos que el modo de estiramiento  $\text{C}_1\text{N}_2$  sea desplazado a mayores frecuencias. Este efecto es verificado para la banda de absorción a 1310  $\text{cm}^{-1}$  en NBA que es observada a 1320 y 1370  $\text{cm}^{-1}$  en los compuestos 5 y 7, respectivamente.

#### 4.1.3 Enlace C<sub>3</sub>C<sub>5</sub>

La Tabla 4 muestra que la distancia del enlace simple C<sub>3</sub>C<sub>5</sub> disminuye cuando aumenta la capacidad donora electrónica de los sustituyentes. El aumento de la polaridad en el mismo sentido sugiere un importante efecto de redistribución de carga. La tendencia observada en los índices de Wiberg nos permite predecir una deslocalización  $\pi$  entre el enlace doble -N=CH- y el anillo bencilidénico que debería ser esencialmente máximo para una conformación plana, pero que disminuya cuando aumente el ángulo de torsión  $\Sigma$  (ver figura 6). Por lo tanto, los valores de  $f(\text{C}_3\text{C}_5)$  se espera que aumenten con el incremento de la capacidad donora electrónica. Los valores indican que se debería observar un desplazamiento a mayores frecuencias de sus bandas vibracionales. Este efecto se observa en la banda que se desplazada desde 1190  $\text{cm}^{-1}$  en 1 a 1205  $\text{cm}^{-1}$  en 7, ambas atribuidas a la vibración de estiramiento C<sub>3</sub>C<sub>5</sub>.

#### 4.1.4 Enlaces CH

A partir de un estudio ab-initio [8] se ha propuesto que uno de los factores determinantes de la conformación molecular de la NBA involucra la interacción del hidrógeno orto del anillo anílico y el protón azometínico. Esta interacción repulsiva en la conformación plana disminuye rotando el enlace Ar-N (ver figura

6). Sin embargo, nuestros resultados no permiten una interpretación vibracional de este efecto: los índices de Wiberg y las constantes de fuerza resultantes son prácticamente idénticas en las tres moléculas (ver Tabla 4).

#### 4.1.5 Enlaces CC del anillo anílico

Los valores de índices de Wiberg para los enlaces CC en el anillo anílico son característicos de un enlace simple-doble intermedio (ver Tabla 4). Un análisis más detallado de estos valores nos permiten inferir que los electrones  $\pi$  estarán preferencialmente localizados sobre los enlaces  $C_{1,6}C_{1,7}$  ( $C_{2,6}C_{1,9}$ ) cuando aumenta la capacidad donora y aceptora electrónica de los sustituyentes. Sin embargo, su grado de covalencia adquirida permanece casi invariante por sustitución solo de los grupos donores electrónicos. Sobre los enlaces adyacentes se verifica una tendencia similar. Las constantes de fuerza resultantes son muy similares en el anillo aceptor.  $f(C_1C_{1,6})$  disminuye cuando aumenta la capacidad donora y aceptora electrónica de los sustituyentes. Sin embargo, la constante de fuerza para el enlace central  $C_{1,6}C_{1,7}$  ( $C_{2,6}C_{1,9}$ ) aumenta exclusivamente cuando aumenta la característica aceptora;  $f(C_{1,7}C_{1,8})$  disminuye en la misma forma. Así, se puede inferir que las variaciones de  $f(C_1C_{1,6})$  se deben, principalmente, a la influencia de los grupos donores electrónicos.

#### 4.1.6 Enlaces CC del anillo bencilidénico

La Tabla 4 muestra que los valores de los índices de Wiberg para el enlace  $C_6C_7$  ( $C_{10}C_9$ ) aumenta con la fuerza donora electrónica, mientras que en los enlaces adyacentes se evidencia una deficiencia electrónica. Este resultado puede ser interpretado en término de las correspondientes constantes de fuerza: dentro de la serie de moléculas, el valor de  $f(C_6C_7)$  es mayor al aumentar la característica donora electrónica. Debido a la diferencia entre  $f(C_5C_6)$  o  $f(C_7C_8)$  y  $f(C_6C_7)$  con los valores de  $f(CC)$  del anillo anílico, proponemos asignar las bandas de mayores frecuencias al modo  $\nu(C_6C_7)$  en el compuesto 7: esta banda es observada a  $1600\text{ cm}^{-1}$  en IR y a  $1612\text{ cm}^{-1}$  en Raman (ver figuras 4 y 5). La banda a menor frecuencia en el espectro del compuesto 7 debería ser adscrita al modo  $\nu(C_7C_8)$  (ver figura 4).

El análisis de las constantes de fuerzas nos ha permitido, en primer lugar, confirmar la asignación experimental de los modos correspondientes a las vibraciones del esqueleto principal del sistema NBA.

Además, estimamos que la deslocalización de los electrones  $\pi$  entre los anillos bencilidénico y anílico a través del puente  $-N=CH-$  juega un rol muy importante en la estabilización de una estructura más coplanar.

TABLA 3. Geometría experimental para los compuestos 1, 5 y 7 [7].  
 Distancia de enlace (r) en Å y ángulo de enlace ( $\alpha$ ) en grados.

\*Valores estandar.

Compuesto	1	5	7
$r(C_1-N_2)$	1.460	1.400	1.399
$r(N_2-C_3)$	1.237	1.269	1.279
$r(C_3-C_5)$	1.496	1.474	1.452
$r(C_3-H_4)^*$	1.080	1.080	1.080
$r(C_1-C_{20})$	1.388	1.385	1.398
$r(C_1-C_{16})$	1.375	1.378	1.397
$r(C_5-C_6)$	1.391	1.387	1.402
$r(C_5-C_{10})$	1.380	1.387	1.390
$r(C_{20}-H_{25})^*$	1.080	1.080	1.080
$\alpha(C_1-N_2-C_3)$	119.9	120.6	120.4
$\alpha(N_2-C_3-H_4)^*$	120.0	120.0	120.0
$\alpha(N_2-C_3-C_5)$	122.7	120.2	122.9
$\alpha(C_3-C_5-C_6)$	122.2	120.9	121.5
$\alpha(C_{10}-C_5-C_6)$	117.2	118.7	117.7
$\alpha(C_{16}-C_1-N_2)$	117.3	117.1	117.4
$\alpha(C_{16}-C_1-C_{20})$	118.9	119.4	120.2
$\alpha(C_1-C_{20}-H_{25})^*$	120.0	120.0	120.0
$\theta$	55.2	50.0	45.0
$\xi$	10.3	8.1	7.0

TABLA 4. Longitud (R) (Å), Carga neta atómica (Q), Índices de Wiberg (W) y constantes de fuerza valencial (f) (mdyn Å<sup>-1</sup>) para diferentes enlaces en N-bencilidenanilina (1), p-metilbenciliden-p-nitroanilina (5) y p-dimetilaminobenzylidene-p-nitroanilina (7).

			N <sub>2</sub> (1), C <sub>2</sub> (j)				
Compuesto	Aceptor	Donor	R	Q <sub>i</sub>	Q <sub>j</sub>	W	F
1	H	H	1.237	-0.153	0.119	1.922	8.71
5	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1.269	-0.156	0.120	1.869	7.91
7	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.279	-0.178	0.139	1.836	7.57
			C <sub>1</sub> N <sub>2</sub>				
1	H	H	1.460	-0.153	0.114	0.993	5.28
5	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1.400	-0.156	0.143	1.038	6.29
7	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.400	-0.178	0.142	1.048	6.52
			C <sub>2</sub> C <sub>5</sub>				
1	H	H	1.496	0.119	0.014	1.035	4.41
5	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1.474	0.120	0.003	1.057	4.71
7	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.447	0.139	-0.036	1.086	5.16
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>				
1	H	H	1.080	0.119	-0.042	0.942	5.37
5	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1.080	0.120	-0.032	0.949	5.40
7	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.080	0.139	-0.038	0.947	5.42
			C <sub>2</sub> oH <sub>2</sub> s				
1	H	H	1.080	-0.029	-0.002	0.958	5.24
5	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1.080	-0.032	0.008	0.957	5.22
7	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.080	-0.038	0.009	0.958	5.22
			C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> e				
1	H	H	1.386	0.114	-0.029	1.424	7.68
5	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1.378	0.143	-0.026	1.381	7.58
7	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.400	0.142	-0.035	1.372	7.30

Cont. TABLA 4

			C <sub>15</sub> C <sub>17</sub>				
Compuesto	Aceptor	Donor	R	Q <sub>i</sub>	Q <sub>j</sub>	W	F
1	H	H	1.403	-0.029	0.021	1.428	7.28
5	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1.379	-0.026	0.029	1.472	7.71
7	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.382	-0.035	0.032	1.482	7.71
			C <sub>17</sub> C <sub>18</sub>				
1	H	H	1.371	0.021	-0.006	1.466	7.61
5	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1.378	0.029	0.019	1.401	7.52
7	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.384	0.032	0.016	1.394	7.51
			C <sub>8</sub> C <sub>8</sub>				
1	H	H	1.391	0.014	0.006	1.392	7.20
5	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1.387	0.003	0.018	1.376	7.14
7	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.405	-0.036	0.044	1.334	6.58
			C <sub>8</sub> C <sub>7</sub>				
1	H	H	1.405	0.006	0.004	1.459	7.30
5	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1.379	0.018	-0.009	1.480	7.87
7	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.367	0.044	-0.068	1.530	8.45
			C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>				
1	H	H	1.380	0.004	0.013	1.433	7.56
5	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1.383	-0.009	0.051	1.392	7.25
7	NO <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.426	-0.068	0.164	1.323	6.13

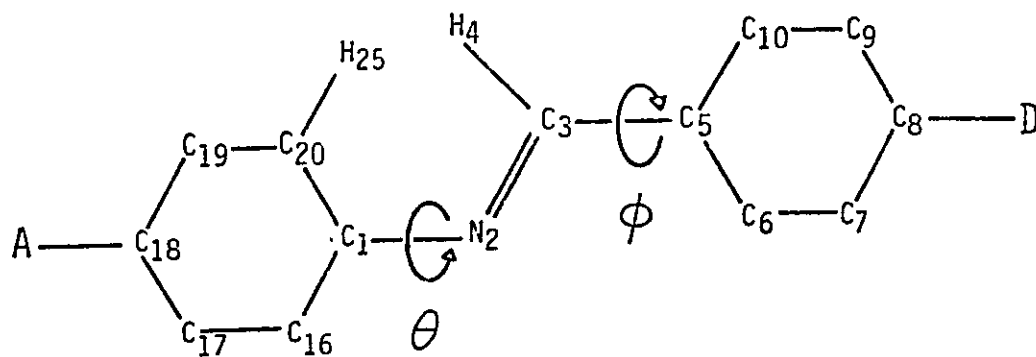


Figura 6. Numeración de los átomos para N-bencilidenanilina. p-metilbenciliden-p-nitroanilina y p-dimetilaminobenciliden-p-nitro-anilina



## V. TRATAMIENTO DE COORDENADAS NORMALES

La interpretación completa de un espectro vibracional requiere de un estudio de coordenadas normales.

El tratamiento clásico del problema vibracional tiene como objetivo resolver la ecuación secular  $|GF - E\lambda| = 0$ . De su resolución se obtienen las frecuencias normales y la forma de vibración. Estas son características de dos aspectos fundamentales de la estructura molecular: de la distribución geométrica de los núcleos y del campo potencial, el cual tiende a mantener a la molécula en su configuración de equilibrio.

El campo de potencial surge de los cambios producidos en la energía de los electrones que mantienen unida a la molécula. Sin embargo, la determinación de esa energía se hace impracticable para moléculas poliatómicas debido a las dificultades matemáticas involucradas.

Para la determinación del campo potencial, se han propuesto una variada gama de métodos: experimentales (en sistemas sencillos a partir de curvas de energía potencial); de descripción aproximada o semiempíricos; campo de fuerza valencial (VFF); campo de fuerza valencial generalizado (GVFF); Urey-Bradley; de orbitales de valencia (VOFF); de descripción más real introduciendo las coordenadas de Keating, etc. [28].

Una vez propuesto un conjunto inicial de constantes de fuerza,  $F_0$ , el campo potencial se refina ya sea por métodos iterativos [29] o por aproximaciones sucesivas de prueba y error. El refinamiento se detiene una vez que se alcanza la

representación más exacta de las frecuencias vibracionales ( $\nu_{\dots} - \nu_{\dots} \approx 0$ ).

La asignación de las frecuencias se realiza a través de la matriz de la distribución de la energía potencial (DEP) que depende de F, L y  $\lambda$ , con  $\lambda = 0.589145 \times 10^{-6} \omega^2$  ( $\omega$  es la frecuencia en  $\text{cm}^{-1}$ ) según  $\text{DEP} = L^*_{ik} F_{ik} / \lambda_k$ ; con L la matriz de la forma de los modos normales. El conocimiento de L es fundamental en la determinación de otros parámetros espectroscópicos tales como las amplitudes de vibración, defectos de inercia, etc.

## 5.1 Modelo molecular simplificado

Con el fin de evitar acoplamientos vibracionales entre varias coordenadas hemos simplificado la representación molecular del sistema NBA. Para ello adoptamos un modelo donde sólo parte de las 69 coordenadas internas fueron consideradas tomando en cuenta que, principalmente, la geometría del esqueleto  $R'-N=CH-R$  es sensible a los cambios conformacionales inducidos por los sustituyentes. En general, las coordenadas internas fueron escogidas para satisfacer el requerimiento que ellas deben ser lo más completa, representativa y, si es el caso, simétricamente compatibles. La eliminación de ciertos grupos de coordenadas internas simétricamente equivalentes no hace perder la generalidad del problema [30]. La figura 7 muestra el modelo y las coordenadas internas.

## 5.2 Datos estructurales

Los cálculos numéricos fueron realizados usando el método matricial GF [1]. Los parámetros estructurales fueron tomados de datos de rayos X para las moléculas 1, 5 y 7 (Tabla 3). No hay datos estructurales para las otras moléculas del presente estudio. Para el compuesto modelo hemos adoptado la geometría de la molécula 1.

### 5.3 Constantes de fuerza y frecuencias calculadas

Como campo de fuerza inicial para la molécula modelo hemos usado las constantes valenciales calculadas en el capítulo anterior. Las otras constantes de fuerza fueron escogidas de datos de la literatura para moléculas similares tales como azidas orgánicas [31], tolueno [32], derivados de imina [33], estilbena [34], isotiazol [35] y diazoacetnitrilo [36]. Particularmente, las constantes de fuerza torsionales fueron obtenidas a partir de datos de barreras rotacionales [37,38], usando una formulación clásica [39], y por medio de la función de energía potencial que describe la superficie total del sistema NBA. Además, hemos introducido un conjunto mínimo de constantes de fuerza de interacción para hacer mas confiable el campo de potencial. Algunas constantes de fuerza fueron ajustadas tomando valores razonables para reproducir las frecuencias experimentales. El campo de fuerza final es presentado en la Tabla 5. Este campo de fuerza contiene variaciones en las constantes  $f(q_2)$ ,  $f(q_3)$  y  $f(q_4)$  necesarias para una correcta interpretación de los espectros vibracionales de los compuestos 5 y 7. Las frecuencias calculadas a partir de este conjunto son comparadas con los valores experimentales en la Tabla 6.

### 5.3.1 Constantes de fuerza

Los valores de todas las constantes de fuerza diagonales (excepto  $\beta_7$  y  $\beta_{11}$ ) caen en el rango de los informados en la literatura [31-36]. Para  $f(\tau_{12})$ ,  $f(\tau_{14})$  y  $f(\rho_9)$  no hay valores informados.

Las barreras de energía rotacional informadas para el compuesto 1, 5.7 Kcal [37] y 7 Kcal [38], nos permitieron evaluar  $F(\tau_{12}) = 0.07$  y  $0.10$  mdyn Å rd<sup>-2</sup>, respectivamente. Un tercer valor,  $0.15$  mdyn Å rd<sup>-2</sup>, se obtiene usando la función que describe la energía potencial de la NBA en la superficie total del sistema [39]. Para dar cuenta de la asignación propuesta experimentalmente ( $\sim 270$  cm<sup>-1</sup>) hemos usado  $F(\tau_{12}) = 0.11$  mdyn Å rd<sup>-2</sup>; este valor corresponde aproximadamente al promedio de las tres constantes de fuerza calculadas.  $F(\tau_{14}) = 0.004$  mdyn Å rd<sup>-2</sup> fue calculada a partir de la barrera de energía rotacional ( $\sim 0.3$  Kcal) del compuesto 1 [38]; esta constante fué modificada para reproducir la asignación experimental ( $41$  cm<sup>-1</sup>).

Se ha propuesto para trans-estilbeno (una molécula plana) un valor de  $2.27$  mdyn Å rd<sup>-2</sup> para  $F(\beta_7)$  [34]. En general, se ha informado que la correspondiente frecuencia debe estar localizada entre  $260$  cm<sup>-1</sup> [40] y  $500$  cm<sup>-1</sup> [12]. Para dar cuenta de esta vibración hemos usado un valor de  $F(\beta_7) = 0.95$  mdyn Å rd<sup>-2</sup>. Esto se explica considerando las características estructurales de nuestras moléculas (no planas) y al hecho que en nuestros cálculos hemos usado un conjunto mínimo de constantes de fuerza no-diagonales.

Palmo [34] usó un valor de  $0.3433 \text{ m dyn } \text{Å} \text{ rd}^{-2}$  para la constante de fuerza  $F(\rho_{11})$  en el campo de fuerza de t-estilbeno; éste fue modificado en nuestros cálculos considerando la estructura del modelo. Ya que no hay información de la asignación del modo  $\rho_9$ , hemos inicialmente propuesto  $F(\rho_{11}) = F(\rho_9) = 0.24 \text{ m dyn } \text{Å} \text{ rd}^{-2}$ . Las frecuencias calculadas dan solo una tendencia aproximada de la posición del modo  $\rho_9$ . Por esta razón cambiamos  $F(\rho_9) = 0.24 \text{ m dyn } \text{Å} \text{ rd}^{-2}$  por  $0.33 \text{ m dyn } \text{Å} \text{ rd}^{-2}$ . Este valor reproduce bien la asignación experimental propuesta. Las diferencias entre las constantes de fuerza  $F(\rho_9)$  y  $F(\rho_{11})$  es consistente al considerar la densidad electrónica sobre estos enlaces. Así, este valor para la coordenada interna  $\rho_9$  es mayor que en  $\rho_{11}$ .

Las constantes de fuerza no-diagonales  $F(q_2, q_4)$ ,  $F(\beta_5, \beta_6)$  y  $F(\beta_6, \beta_7)$  fueron introducidas para evitar modificaciones importantes en los términos diagonales y para atenuar acoplamientos con otras coordenadas. En particular, usamos  $F(q_2, q_4)$  introducida por Lopez-Garriga y col. [33a] en un sistema semejante.

Aunque algunas diferencias de frecuencias para los mismos modos vibracionales en los compuestos 1, 5 y 7 pueden ser interpretadas en términos de la energía cinética, la mayoría de ellas, particularmente aquellas correspondientes a las coordenadas internas  $q_2$ ,  $q_3$ ,  $q_4$  y  $\tau$ , se explican sólo introduciendo modificaciones en los correspondientes valores de constantes de fuerza. Las constantes de fuerza  $F(q_2)$ ,  $F(q_3)$  y  $F(q_4)$  son altamente sensibles a la conformación interna. El simultaneo efecto de disminución en  $F(q_2)$  y aumento en  $F(q_3)$  y  $F(q_4)$ , cuando pasamos del compuesto 1 al 7, indica un debilitamiento del enlace

C=N en la última molécula. Así, los enlaces Ar-C y Ar-N se refuerzan.

### 5.3.2 Asignación de bandas

Comparando las Tablas 1 y 6 podemos observar que el análisis de coordenadas normales confirma las asignaciones experimentales propuestas; aquellas consideradas dudosas o simplemente desconocidas pueden ahora ser asignadas en base a los resultados del cálculo.

La banda calculada a  $653\text{ cm}^{-1}$ , aparece considerablemente mezclada. Se asigna a una de las deformaciones en el plano de los anillos ( $\delta(\text{CCC})$ ) observada a  $652\text{ cm}^{-1}$ . Esta asignación esta en concordancia con otras proposiciones [13-16,34].

La banda observada a  $522\text{ cm}^{-1}$  y calculada a  $517\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a una deformación en el plano del anillo bencénico, en concordancia con Palmo [34].

Para las bandas observadas a  $543$  y  $410\text{ cm}^{-1}$ , la distribución de energía potencial sugiere que ellas son debidas, principalmente, a los modos  $P_9$  y  $P_{11}$ , respectivamente.

El cálculo confirma la asignación tentativa propuesta para la banda observada a  $183\text{ cm}^{-1}$ ; la distribución de energía potencial señala que esta frecuencia es principalmente una deformación en el plano N=C-Ar. La otra deformación en el plano del esqueleto fue calculada a  $370\text{ cm}^{-1}$ ; asignamos este modo a una banda ancha y relativamente debil observada a  $363\text{ cm}^{-1}$ .

El análisis de coordenadas normales también confirma la asignación propuesta para la banda a  $273\text{ cm}^{-1}$ . La distribución de energía potencial indica que esta banda, calculada a  $281\text{ cm}^{-1}$ , es debida, principalmente, al modo torsional  $\tau(\text{Ar-N})$ . Palmo [34] sugiere que la vibración  $\tau(\text{C-Ar})$  puede estar localizada alrededor de  $44\text{ cm}^{-1}$ . Nuestros resultados permiten correlacionar la banda observada a  $41\text{ cm}^{-1}$  a esta vibración.

El campo de fuerza propuesto explica muy bien los desplazamientos de frecuencias observados, particularmente aquellos correspondientes a las vibraciones de estiramientos del esqueleto común de las N-bencilidenanilinas. El conjunto de constantes de fuerza de este sistema molecular puede ser transferido a otras bases de Schiff de tal manera que sirvan como base para un estudio sistemático de estas moléculas.

El campo potencial del modelo propuesto y los espectros vibracionales de los compuestos 2, 3, 4 y 6 deberían contribuir a una interpretación estructural de sus conformaciones moleculares.



TABLA 5. Constantes de Fuerza\* para la estructura modelo\*.

$F(q_1) = 5.24$	$F(\beta_5) = 1.12$	$F(\rho_{1,2}) = 0.43$
$F(q_2) = 8.65$	$F(\beta_6) = 0.74$	$F(\tau_{1,2}) = 0.11$
8.40 <sup>b</sup>	$F(\beta_7) = 0.95$	$F(\tau_{1,4}) = 0.003$
7.65 <sup>c</sup>	$F(\beta_8) = 1.24$	$F(q_2/q_4) = 0.3$
$F(q_3) = 6.10$	$F(\rho_9) = 0.33$	$F(\beta_9/\beta_8) = -0.12$
6.30 <sup>b</sup>	$F(\rho_{1,0}) = 0.37$	$F(\beta_8/\beta_7) = 0.14$
6.85 <sup>c</sup>	$F(\rho_{1,1}) = 0.24$	
$F(q_4) = 5.28$		
5.35 <sup>b</sup>		
5.69 <sup>c</sup>		

\* Unidades: estiramientos: m dyn Å<sup>-1</sup>, deformación de ángulos (incluyendo rocking y torsión): mdin Å rd<sup>-2</sup>.

a: compuesto 1

b: compuesto 5

c: compuesto 7

TABLA 6.- Frecuencias experimentales<sup>1</sup> y calculadas y DEP<sup>a</sup> de la estructura modelo<sup>a</sup>

Calculado	Experimental	D E P <sup>a</sup>
3115	3200-2800	100 q <sub>1</sub>
1623	1625	70 q <sub>2</sub> , 15 q <sub>3</sub>
1613 <sup>b</sup>	1620	67 q <sub>2</sub> , 18 q <sub>3</sub>
1590 <sup>c</sup>	1575	52 q <sub>2</sub> , 30 q <sub>3</sub> , 15 q <sub>4</sub>
1315	1310	67 q <sub>3</sub>
1328 <sup>b</sup>	1330	64 q <sub>4</sub>
1361 <sup>b</sup>	1370	52 q <sub>3</sub> , 25 q <sub>4</sub>
1191	1190	69 q <sub>4</sub>
1194 <sup>b</sup>	1190	66 q <sub>4</sub> , 16 q <sub>5</sub>
1205 <sup>c</sup>	1205	53 q <sub>4</sub> , 26 q <sub>5</sub>
998	997	97 p <sub>12</sub>
968	970	97 p <sub>10</sub>
653	652 <sup>b</sup>	26 β <sub>6</sub> , 23 β <sub>8</sub> , 21β <sub>7</sub> , 19 β <sub>9</sub>
542	543 <sup>b</sup>	58 p <sub>9</sub> , 16 β <sub>7</sub>
517	522 <sup>b</sup>	42 β <sub>7</sub> , 39 β <sub>8</sub>
415	410	97 p <sub>11</sub>
370	363 <sup>b</sup>	41 β <sub>8</sub> , 23 p <sub>9</sub> , 16 β <sub>9</sub>
281	273 <sup>b</sup>	84 τ <sub>13</sub>
190	183 <sup>b</sup>	64 β <sub>8</sub>
43	41 <sup>b</sup>	100 τ <sub>14</sub>

1 Infrarrojo

<sup>a</sup> DEP: Distribución de Energía Potencial (100 L<sup>2</sup><sub>ik</sub> F<sub>11</sub>/λ<sub>k</sub>).

<sup>b</sup>Contribuciones menores que el 15 % fueron despreciadas.

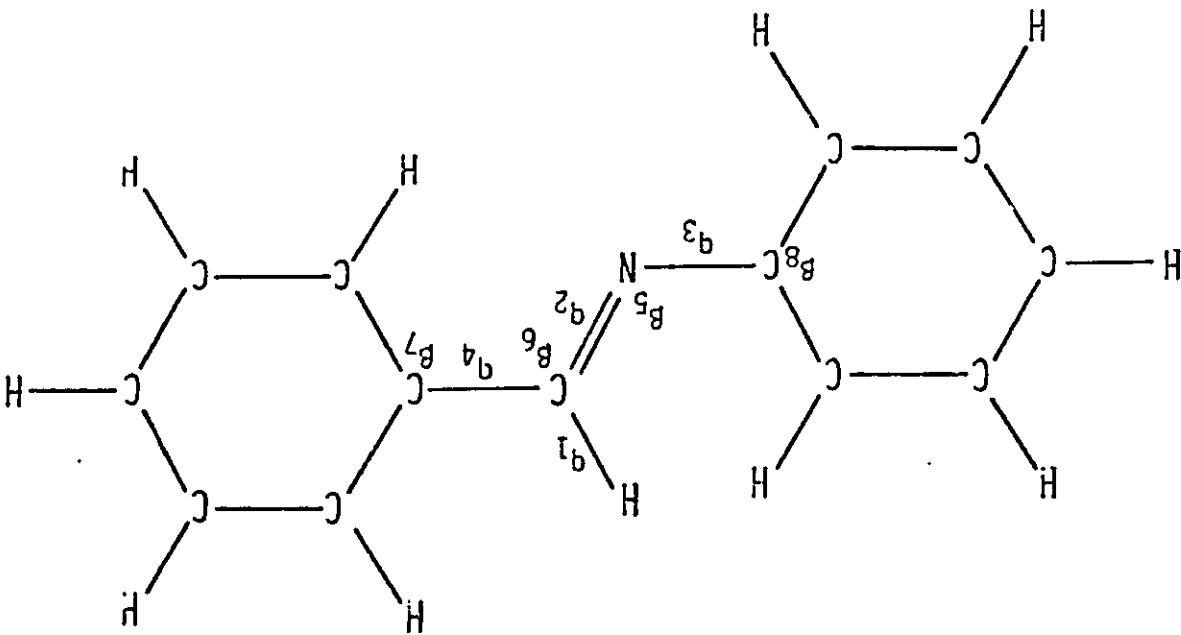
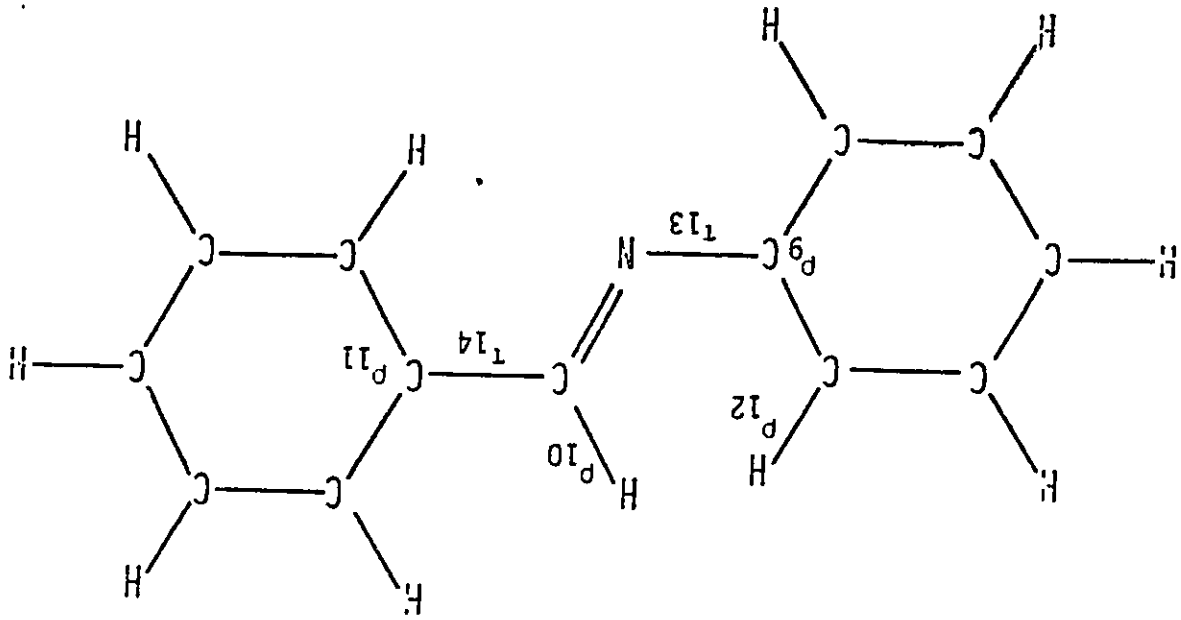
<sup>c</sup> Frecuencias Raman

a: compuesto 1

b: compuesto 5

c: compuesto 7

Figura 7. Modelo y coordenadas internas para N-bencilidenaamina



## VI. FACTORES QUE DETERMINAN LA CONFORMACION MOLECULAR DE LAS BENCILIDENANILINAS

Berstein y col. [41], a través de un estudio ab-initio, han concluido que los factores responsables de la no-coplanaridad de la NBA son (ver figura 6): a) la interacción de los hidrógenos orto ( $H_{2,6}$ ) y azo ( $H_4$ ) y b) la transferencia de carga interna desde el par de electrones del Nitrógeno al anillo anílico (CT-1).

En bencilidenanilinas p- y p'-sustituidas con grupos químicos aceptores y donores electrónicos, se produce una transferencia de carga intramolecular entre sustituyentes (CT-2) [7c,d]. La contribución de CT-1 a la estabilización de la molécula aumenta con el aumento del ángulo de torsión  $\theta$ ; a menor ángulo de torsión, mayor es la contribución de CT-2 (ver figura 6).

En el presente capítulo realizamos un análisis teórico sobre las diferentes contribuciones a la barrera de rotación interna en los compuestos 1 y 7. La elección de éstos fue hecha considerando las características extremas que poseen en cuanto a las características electroaceptora y dadora de los sustituyentes. Además, con el fin de aislar el efecto que tiene cada sustituyente sobre el potencial de torsión, se extenderá el análisis para los compuestos monosustituídos N-benciliden-p-nitro-anilina (8) y p-dimetilamino-bencilidenanilina (9) con los sustituyentes

dimetilamino y nitro alternativamente removidos del compuesto 7 (Ver figura 8).

La estabilidad de las diferentes estructuras las expresaremos en términos de una partición de la energía total en contribuciones del tipo electrónico, carga neta e impedimento estérico.

En la aproximación CNDO/2, la estabilidad de diferentes conformeros se expresa particionando la energía total ( $E_T$ ) a través de la siguiente ecuación [42]:

$$E_T = \text{TrPH} + 1/2 \sum_A \sum_B Q_A Q_B \tau_{AB} + 1/2 \sum_A \sum_B Z_A Z_B (1/R_{AB} - \tau_{AB})$$

El primer término de la ecuación ( $\text{TrPH}$ ) representa la energía electrónica efectiva ( $E_e$ ). El segundo, representa la contribución de carga neta (CN) que da cuenta de la energía de interacción coulombica entre los átomos cargados parcialmente en la molécula; depende de la carga neta  $Q_A$  y de la integral de interacción coulombica electrónica  $\tau_{AB}$ . El último término representa el efecto de impedimento estérico (IE).

## 6.1 Energías de N-bencilidenanilina y p-dimetilaminobenciliden-p-nitroanilina

En las tabla 7-10, se resumen las energías para la rotación interna de los compuestos 1 y 7. Las cantidades relativas son referidas a la correspondiente estructura plana (es decir,  $\theta = \xi = 0$ ), manteniendo la misma geometría estandar [43]. Las figuras 9, 10 y 11 muestran las superficies de Energía Potencial para la N-bencilidenanilina (1), mientras que las figuras 12 y 13 los coeficientes de los orbitales moleculares más alto ocupados (HOMO) de 1 y 7.

La tabla 7 muestra las energías para la rotación del ángulo  $\theta$  del compuesto 1, manteniendo fijo el ángulo  $\xi$ . Podemos notar que el cálculo predice el rotámero más estable a  $\theta = \pi/2$ . Sin embargo, es importante establecer que éste corresponde a un mínimo ancho (en la región  $50^\circ < \theta < 130^\circ$ ) (ver Figura 9). Cercano a esta región se encuentra el mínimo conformacional ab-initio informado por Berstein y col.:  $\theta = 45^\circ$  y  $\xi = 0^\circ$  [8]. Debido a la forma de la superficie de energía potencial nos permitimos realizar la partición sin necesidad de trabajar en el mínimo absoluto. Específicamente, la partición de la energía en nuestra conformación óptima ( $\theta = 30^\circ$ ,  $\xi = 90^\circ$ ) resulta ser:  $\delta E_s = -0.96$ ,  $\delta CN = -0.10$  y  $\delta IE = -4.77$  Kcal., mientras que para el mínimo ab-initio es:  $\delta E = -0.70$ ,  $\delta CN = -0.22$  y  $\delta IE = -3.88$  Kcal.. El análisis basado en la partición de la energía sugiere que esta

estabilización relativa con respecto a la estructura completamente plana se debe principalmente a la relajación de la contribución de impedimento estérico, siendo la interacción  $H_{2s} \dots H_4$ , probablemente la mayor contribución a este efecto (Ver figura 6). La Tabla 7 también muestra que no hay contribución relevante del término de carga neta. Sin embargo, la variación de la contribución electrónica parece ser significativa en términos de una eventual conjugación del sistema  $\pi$  del anillo anílico con los electrones no-enlazantes del nitrógeno.

Para tener una visión mas detallada de la contribución electrónica a la barrera de rotación, comparamos los coeficientes HOMO para la molécula 1 (figura 12).

La rotación del ángulo  $\theta$  causa una disminución de la deslocalización  $\pi$ - $\pi$  entre el enlace doble  $-N=CH-$  y el anillo anílico y un aumento de la deslocalización  $\pi$ - $\pi$  entre ese enlace y el anillo bencilidénico. Este efecto también se puede ver a partir de la tabla 7: la contribución electrónica sugiere una leve estabilización inducida por la situación no-planar. Este hecho puede ser explicado sobre la base de un aumento de la conjugación del par de electrones no-enlazantes del nitrógeno con el anillo anílico.

La Tabla 8 muestra la variación relativa de la energía total de la molécula 1 con respecto a la rotación del ángulo  $\xi$ , manteniendo fijo el ángulo  $\theta = 0^\circ$ . En este caso se observa una rotación libre del anillo bencilidénico. Aún cuando los valores

numéricos no nos permiten discutir alrededor de un mínimo definido, podemos establecer los siguientes hechos relevantes: la estabilización observada alrededor de  $\xi = 30$  contrasta con la estabilización bien definida del rotámero a  $\theta = \pi/2$ . La forma plana de la curva de potencial corresponde al típico caso de especies estabilizadas por interacciones electrostáticas mas que por interacciones electrónicas.

El análisis separado de la rotación de los anillos anílicos y bencilidénicos para N-bencilidenanilina revela que el primero tiende a estabilizarse definitivamente fuera del plano debido a efectos estéricos y electrónicos, mientras que el último tiende a permanecer cercano al plano del sistema  $-N=CH-$ . Este resultado es consistente con la conformación experimental ( $\theta = 55^\circ$  y  $\xi = 10.3^\circ$  en fase sólida;  $\theta = 52^\circ$  y  $\xi = 0^\circ$  en fase gaseosa) informada para este sistema [44].

La Tabla 9 muestra la variación relativa de la energía total con respecto a la rotación del ángulo  $\theta$  en la molécula p-dimetilaminobenciliden-p-nitroanilina (7). Es interesante incluir este sistema porque sirve de modelo para estudiar los efectos de los sustituyentes a la barrera rotacional de 1 y para visualizar de que manera la naturaleza de los sustituyentes afectan la conformación molecular de este birotador [7c, 7d, 9, 45].

Podemos observar que en términos de la variación de la energía total, la situación es muy similar a la rotación del ángulo  $\theta$  en la molécula 1; es decir, se obtiene una



estabilización relativa de  $\sim 6$  Kcal/mol en la región  $50^\circ < \theta < 130^\circ$ , siendo el efecto de impedimento estérico la contribución mas importante, probablemente por la misma interacción  $H_{\alpha} \dots H_{\beta}$  (ver figura 6).

Con respecto a la contribución electrónica ( $E_e$ ), hay algunos hechos que cabe mencionar. En la segunda columna de la Tabla 9, observamos una pequeña atenuación de esta contribución comparado con su análogo en la Tabla 7. Este resultado puede ser explicado inspeccionando la figura 13, donde los coeficientes HOMO (que también tienen un caracter  $\pi$ ) son de valor menor que los correspondientes a la molécula 1. Sin embargo, la rotación alrededor del ángulo  $\theta$  no disminuye significativamente la interacción  $C_1 - N_2$ . Por otro lado, se observa una mayor deslocalización en el rotámero cuando  $\theta = \pi/2$ , de este compuesto comparado con 1.

En resumen, la presencia del grupo nitro en el anillo anílico parece inducir un leve efecto en la rotación.

La Tabla 10 muestra la variación del ángulo  $\xi$  para la molécula 7, manteniendo fijo  $\theta$ . En este caso, se obtiene un cuadro muy diferente. Cuando rotamos fuera del plano, el sistema es fuertemente desestabilizado debido, principalmente, a efectos electrónicos. La conformación preferencial del anillo bencilidénico parece ser la completamente plana.

Para una mejor comprensión de los efectos electrónicos observados en este caso, representamos la composición de los coeficientes HOMO del rotámero  $\xi = \pi/2$  en la figura 13. Obser-

vamos un drástico cambio en su situación electrónica. La explicación para la desestabilización del rotámero  $\xi = \pi/2$  en su contribución electrónica, se encuentra relacionada con la disminución de la conjugación a través del grupo  $C_1-N_2=C_3H-C_4$ , inducida por la fuerte influencia del grupo donador  $N(CH_3)_2$  en esta conformación.

El análisis separado para la rotación de anillos anílico y bencilidénico en 7, muestran los siguientes resultados:

a) la rotación del anillo anílico parece no ser afectada, significativamente, por la presencia del grupo  $NO_2$ . El cuadro electrónico es muy similar al caso de 1 y la estabilización del rotámero  $\theta = \pi/2$  es gobernada por efecto estérico.

b) La rotación del anillo bencilidénico es notoriamente diferente del correspondiente sistema no-sustituido. Los resultados muestran una desestabilización significativa por efecto electrónico.

Por lo tanto, deberíamos esperar una situación muy cercana a la planaridad como la conformación mas estable para este sistema. Esto debido, principalmente, al efecto donador del p-sustituyente en el anillo bencilidénico.

## 6.2 Energías de benciliden-p-nitroanilina y p-dimetilaminobencilidenanilina

Las Tablas 11 y 12 muestran las energías para la rotación de los anillos anílicos y bencilidénicos, respectivamente, de los compuestos monosustituídos 8 y 9. Se incluye, para efecto de comparación, los resultados del compuesto 7.

Del análisis de la Tabla 11, se confirma el predominio del efecto de impedimento estérico sobre la rotación del anillo anílico.

Por otro lado, se destaca de la Tabla 12 que la remoción del grupo dimetilamino produce una seria alteración en la componente electrónica del potencial de torsión del anillo bencilidénico estabilizando una estructura menos coplanar.

Con el fin de comprobar experimentalmente las anteriores predicciones, hemos sintetizados los compuestos 8 y 9 y registrados sus espectros IR. La asignación de las frecuencias correspondientes a los modos de los enlaces sensibles a los cambios conformacionales,  $\text{C-N}$ ,  $\text{N=C}$  y  $\text{C-O}$ , se resume en la Tabla 13. Se incluyen las asignaciones correspondientes de los compuestos 1 y 7.

La comparación de los valores de frecuencias para los modos de los enlaces  $\text{C-N}$ ,  $\text{N=C}$  y  $\text{C-O}$  de la molécula 8 con respecto a 1 sugiere que el grupo nitro no tiene efecto en la estabilización de una estructura mas coplanar del anillo anílico con respecto al

esqueleto molecular. En definitiva, el efecto de impedimento estérico es predominante en la rotación de este anillo. La influencia del factor electrónico en la rotación del anillo bencilidénico se manifiesta por el desplazamiento significativo de las bandas correspondientes a los enlaces centrales de las moléculas 9 y 7 con respecto a 1. De esta forma, el efecto de un sustituyente dador estabiliza una estructura mas coplanar del anillo bencilidénico con respecto al esqueleto azometínico.

TABLA 7. Energías\* de N-bencilidenanilina como función del ángulo  $\theta$  con  $\xi = 0^\circ$ .

$\theta$	$E_T$	=	$\delta E_s$	+	$\delta CN$	+	$\delta IE$
10	-0.58	=	-0.01		-0.01		-0.56
20	-1.91	=	-0.21		-0.05		-1.65
30	-3.34	=	-0.46		-0.11		-2.77
40	-4.40	=	-0.70		-0.18		-3.52
50	-5.08	=	-0.99		-0.07		-4.02
60	-5.45	=	-0.94		-0.16		-4.35
70	-5.63	=	-0.92		-0.23		-4.48
80	-5.73	=	-0.93		-0.27		-4.53
90	-5.75	=	-0.97		-0.28		-4.50

\* Las energías (dadas en Kcal) están referidas a la energía de la molécula planar ( $\theta = \xi = 0^\circ$ )

TABLA 8. Energías\* de N-bencilidenanilina como función del ángulo  $\xi$  con  $\theta = 0^\circ$ .

$\xi$	$E_T$	=	$\delta E_0$	+	$\delta CN$	+	$\delta IE$
10	-0.04	=	0.06		0.02		-0.12
20	-0.11	=	0.04		0.08		-0.23
30	-0.17	=	-0.10		0.20		-0.27
40	-0.15	=	-0.22		0.34		-0.27
50	-0.05	=	-0.15		0.70		-0.60
60	0.08	=	-0.18		0.87		-0.61
70	0.19	=	-0.22		1.01		-0.60
80	0.27	=	-0.18		1.11		-0.66
90	0.30	=	-0.25		1.15		-0.60

\* Ver nota en Tabla 7.

TABLA 9. Energías\* de p-dimetilamino-benciliden-p-nitro-anilina como función del ángulo  $\theta$  con  $\phi = 0^\circ$ .

$\theta$	$E_T$	=	$\delta E_m$	+	$\delta CN$	+	$\delta IE$
10	-0.57	=	0.05		-0.02		-0.60
20	-1.90	=	-0.23		-0.08		-1.59
30	-3.30	=	-0.47		-0.16		-2.67
40	-4.36	=	-0.65		-0.26		-3.45
50	-5.02	=	-0.72		-0.35		-3.95
60	-5.38	=	-0.70		-0.43		-4.25
70	-5.56	=	-0.66		-0.48		-4.42
80	-5.65	=	-0.56		-0.52		-4.57
90	-5.68	=	-0.65		-0.53		-4.50

\* Ver nota en Tabla 7.

TABLA 10. Energías\* de p-dimetilamino-benciliden-p-nitro-anilina como función del ángulo  $\phi$  con  $\theta = 0^\circ$ .

$\phi$	$E_T$	-	$\delta E_{\sigma}$	+	$\delta CN$	+	$\delta IE$
10	0.02	=	0.18		-0.01		-0.15
20	0.04	=	0.30		-0.02		-0.24
30	0.18	=	1.04		-0.59		-0.27
40	0.44	=	1.31		-0.56		-0.31
50	0.75	=	1.87		-0.52		-0.60
60	1.10	=	2.26		-0.47		-0.69
70	1.40	=	2.47		-0.42		-0.65
80	1.57	=	2.67		-0.39		-0.71
90	1.66	=	2.69		-0.38		-0.65

\* Ver nota en Tabla 7.



TABLA 11. Energías\* de p-dimetilaminobencilidenanilina<sup>a</sup> y benciliden-p-nitroanilina<sup>b</sup> como función del ángulo  $\theta$  with  $\bar{\epsilon} = 0^\circ$ . Se incluye en la primera fila, los valores de p-dimetilaminobenciliden-p-nitroanilina.

$\theta$	$E_T$	=	$\delta E_s$	+	$\delta NC$	+	$\delta SH$
20	-1.90	=	-0.23		-0.08		-1.59
	-1.88 <sup>a</sup>		-0.15		-0.88		-1.65
	-1.96 <sup>b</sup>		-0.32		-0.05		-1.59
40	-4.36	=	-0.65		-0.26		-3.45
	-4.28 <sup>a</sup>		-0.39		-0.37		-3.52
	-4.56 <sup>b</sup>		-0.96		-0.15		-3.45
60	-5.38	=	-0.70		-0.43		-4.25
	-5.22 <sup>a</sup>		-0.31		-0.57		-4.34
	-5.74 <sup>b</sup>		-1.25		-0.24		-4.25
80	-5.65	=	-0.56		-0.52		-4.57
	-5.43 <sup>a</sup>		-0.19		-0.69		-4.55
	-6.11 <sup>b</sup>		-1.24		-0.28		-4.59

\* Ver Nota en Tabla 7.

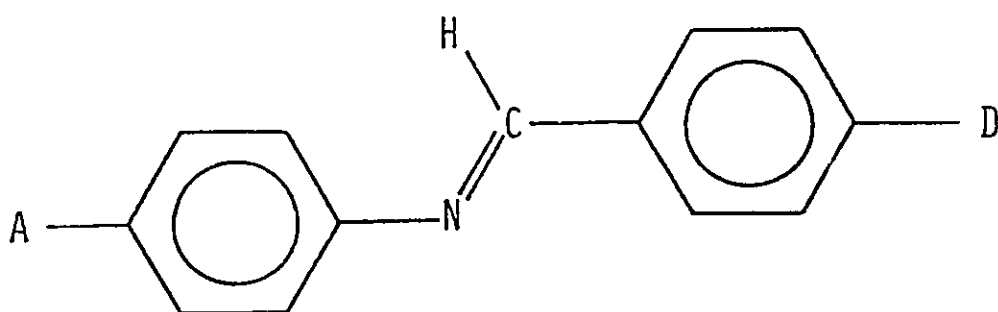
TABLA 12. Energías\* de p-dimetilaminobencilidenanilina\* y benciliden-p-nitroanilina\* como función del ángulo  $\Xi$  con  $\theta = 0^\circ$ . Se incluye en la primera fila, los valores de p-dimetilaminobenciliden-p-nitroanilina.

$\Xi$	$E_T$	=	$\delta E_o$	+	$\delta NC$	+	$\delta SH$
20	0.04	=	0.30		-0.02		-0.24
	0.03 <sup>a</sup>		0.35		-0.09		-0.23
	-0.14 <sup>b</sup>		0.01		0.08		-0.23
40	0.44	=	1.31		-0.56		-0.31
	0.39 <sup>a</sup>		0.73		-0.03		-0.31
	-0.25 <sup>b</sup>		0.26		-0.24		-0.27
60	1.10	=	2.26		-0.47		-0.69
	1.03 <sup>a</sup>		1.54		0.18		-0.69
	-0.10 <sup>b</sup>		0.39		0.11		-0.60
80	1.57	=	2.67		-0.39		-0.71
	1.49 <sup>a</sup>		1.93		0.27		-0.71
	0.02 <sup>b</sup>		0.32		0.36		-0.66

\* Ver Nota en Tabla 7.

TABLA 13. Asignación vibracional correspondientes a los modos de estiramientos de los enlaces centrales para los compuestos benciliden-p-nitroanilina (8) y p-dimetilaminobencilidenanilina (9). Se incluyen los valores para los compuestos 1 y 7, para fines de comparación.

Compuesto	$\nu_{C-N}$	$\nu_{Ar-N}$	$\nu_{C-NO_2}$
8	1627	1305	1197
9	1580	1370	1202
1	1625	1310	1190
7	1575	1370	1205



Compuesto	8	9
Aceptor	$O_2N-$	H-
Dador	-H	$-N(CH_3)_2$

Figura 8. benciliden-p-nitro-anilina (8) y p-dimetilamino-bencilidenanilina (9)

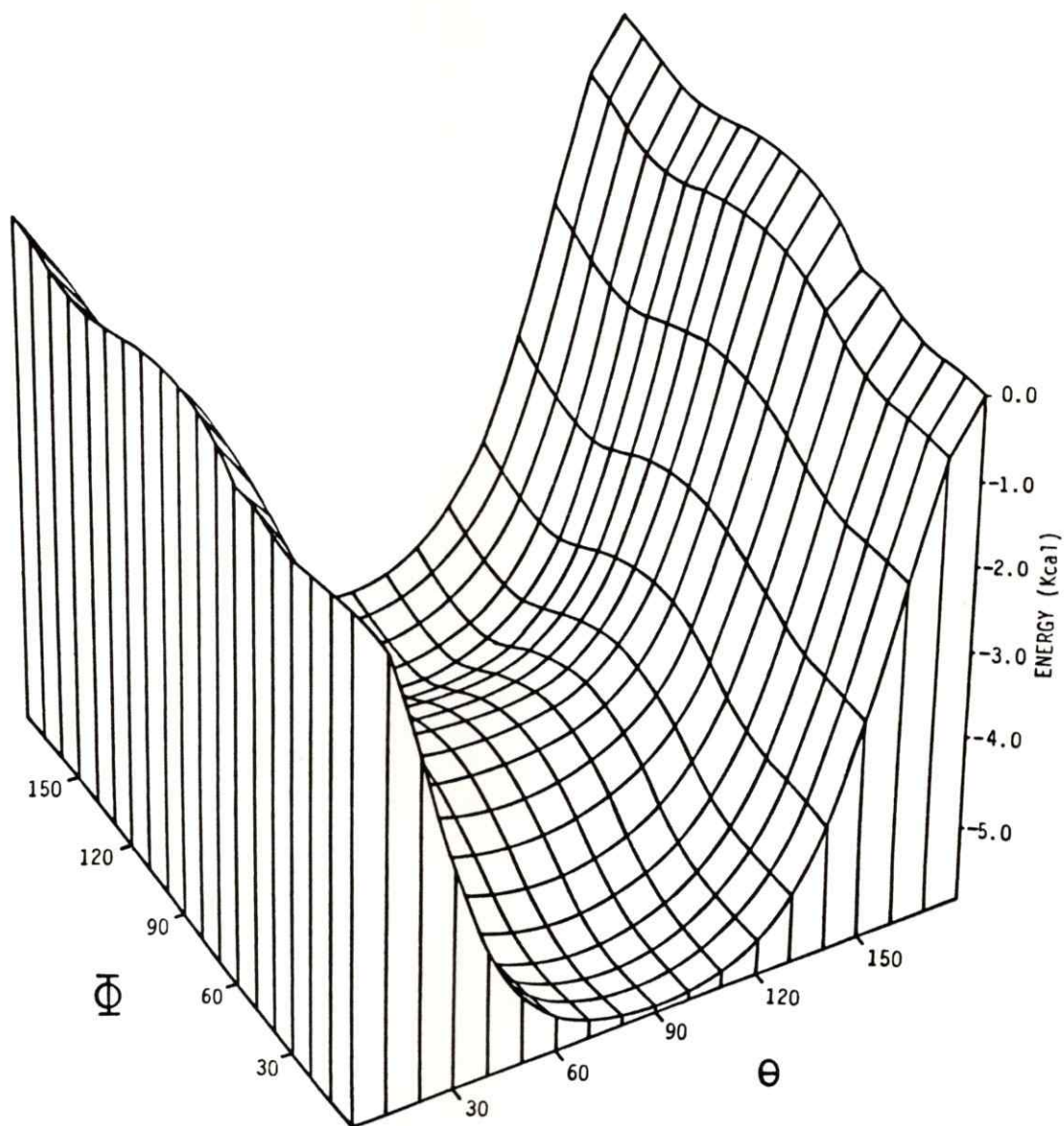


Figura 9. Superficie de Energía Potencial Total de N-benciliden-anilina en función de  $\theta$  y  $\phi$ .

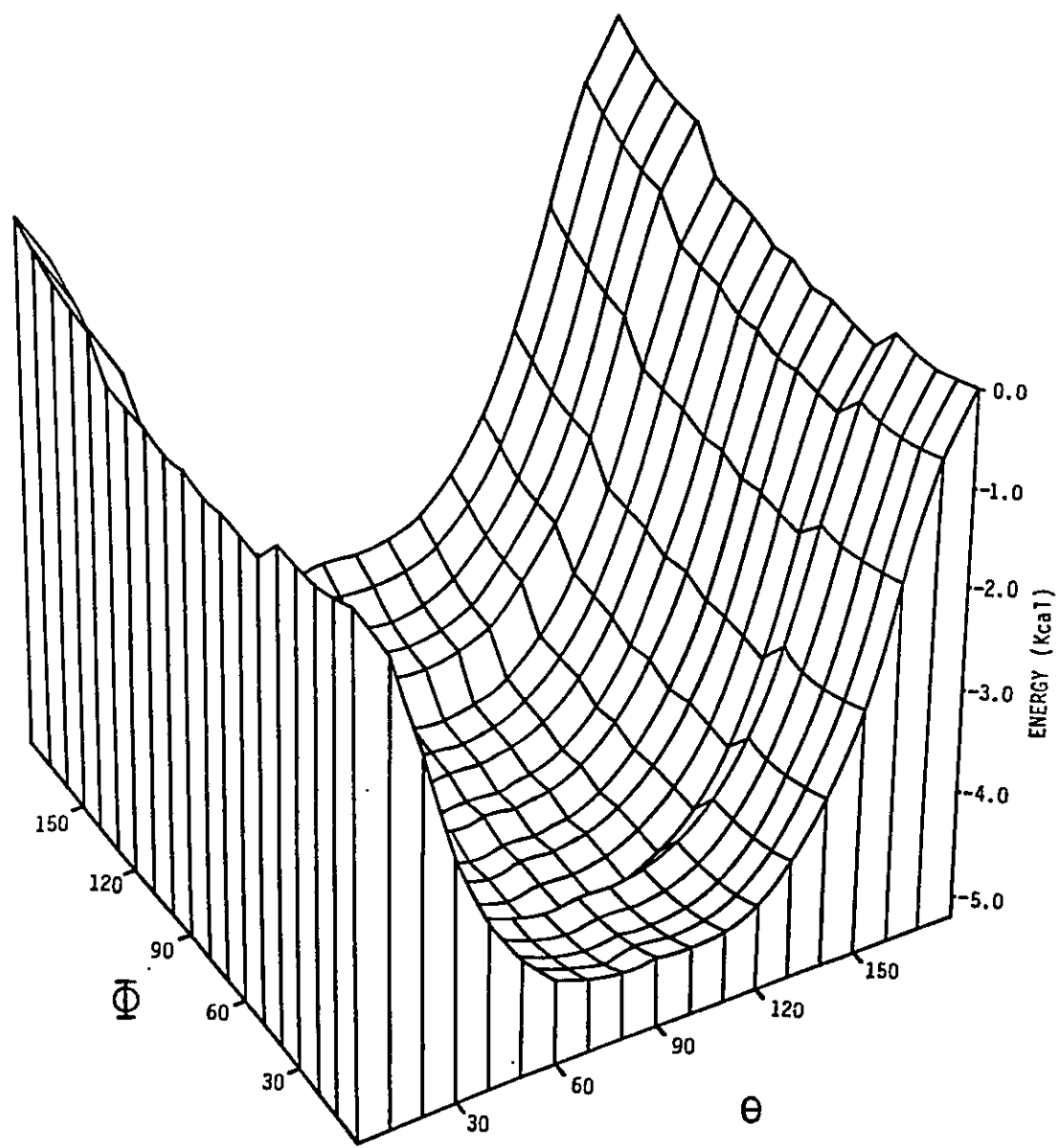


Figura 10. Superficie de Energía Potencial (contribución de impedimento estérico) para N-bencilidenanilina en función de  $\theta$  y  $\phi$ .

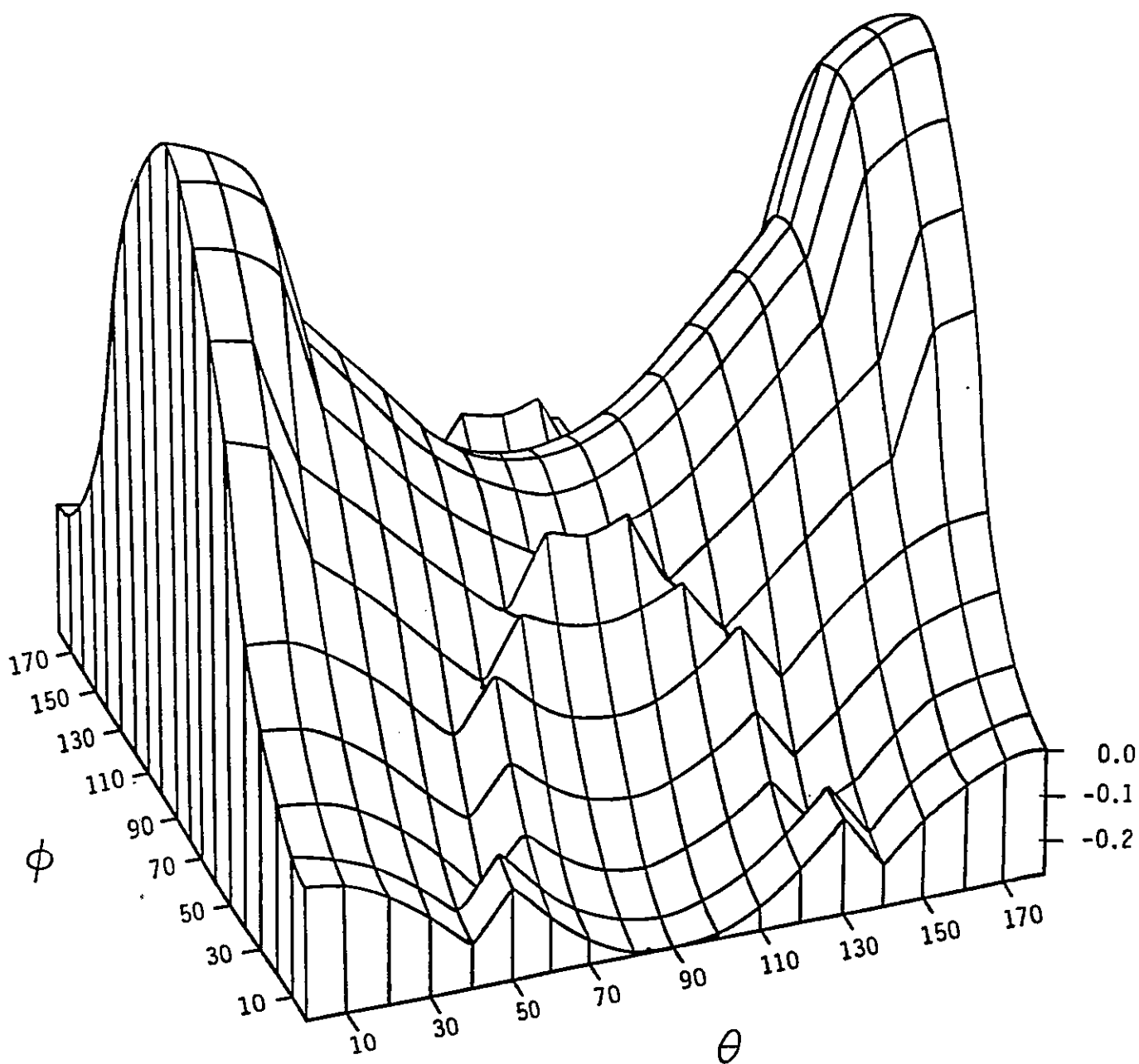


Figura 11. Superficie de Energia Potencial (contribución de carga neta) para N-bencilidenanilina en función de  $\theta$  y  $\phi$ .

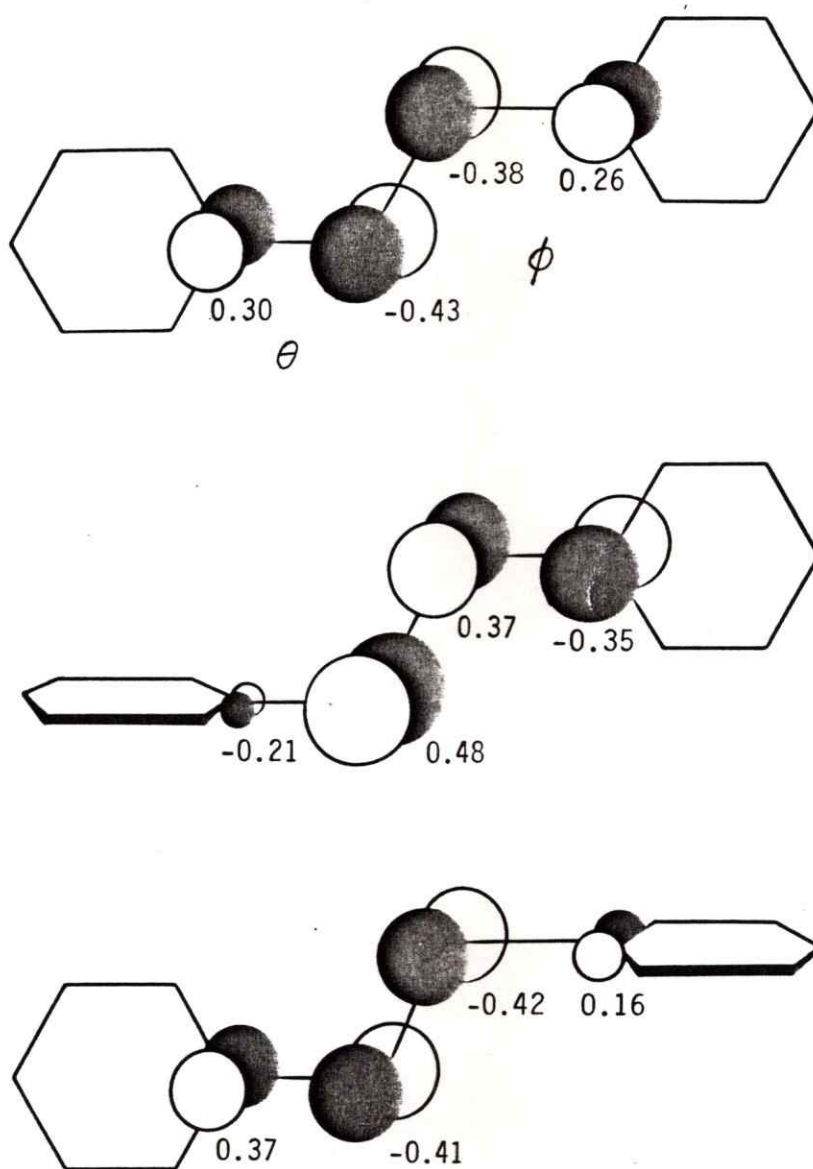


Figura 12. Coeficientes HOMO para N-bencilidenanilina en función de  $\theta$  y  $\phi$ .



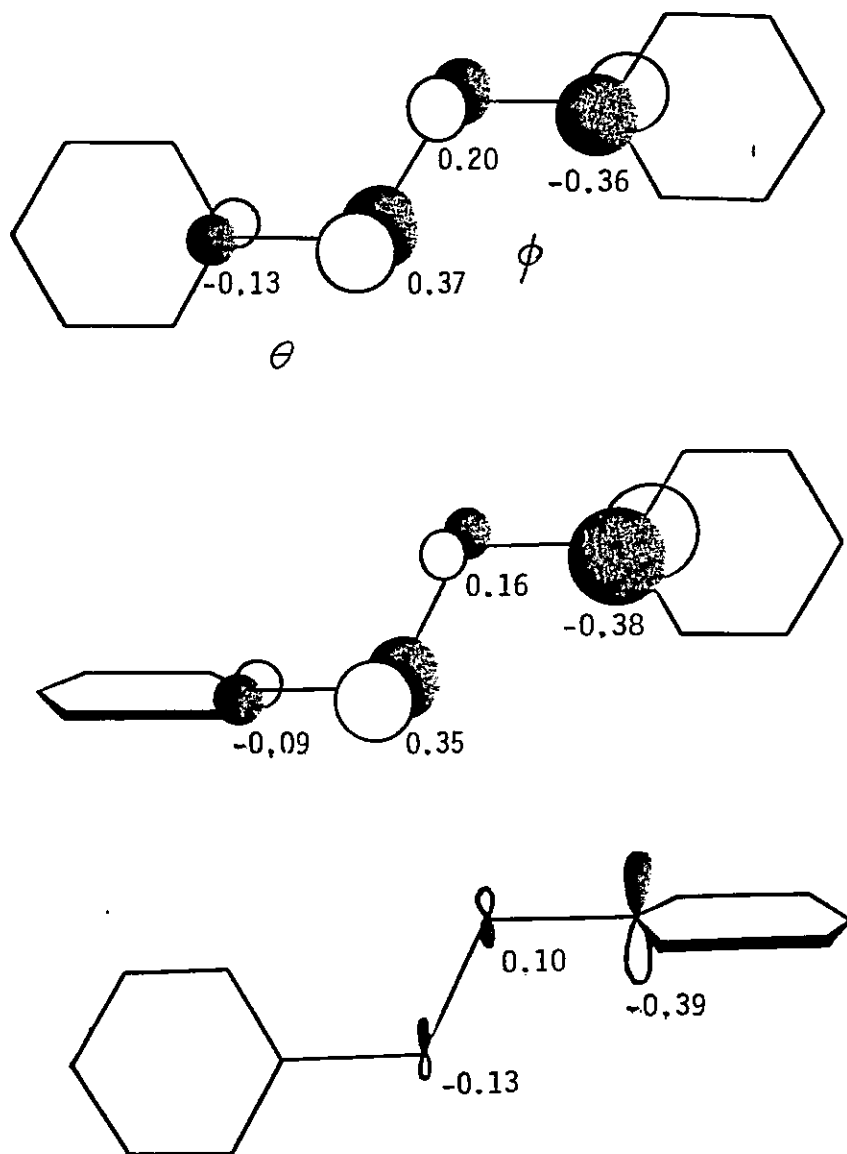


Figura 13. Coeficientes HOMO para p-dimetilaminobenciliden-p-nitroanilina en función de  $\theta$  y  $\phi$ .

## CONCLUSIONES

La interpretación vibracional de la estructura de las N-bencilidenanilinas se ha realizado a través del estudio de los espectros infrarrojo y Raman de 7 de sus derivados p-p'-disustituídos. Para la elección de las moléculas se supuso que los grupos electrodonores sobre el anillo bencilidénico y aceptores sobre el anillo anílico deberían influir sobre la conformación molecular.

Se observaron importantes cambios de frecuencias de las bandas asociadas a los modos de estiramiento del esqueleto azometínico  $\nu(\text{Ar-N})$ ,  $\nu(\text{C-Ar})$  y  $\nu(\text{N=C})$ ; en efecto, al pasar desde el compuesto 1, N-bencilidenanilina, al 7, p-dimetilamino-benciliden-p-nitro-anilina, las primeras se desplazan a mayores frecuencias mientras que el modo  $\nu(\text{N=C})$  presenta un comportamiento opuesto. Estas modificaciones espectrales fueron atribuidas a cambios estructurales conformacionales.

Los corrimientos hacia mayores frecuencias de las bandas asociadas a las deformaciones en y fuera del plano del hidrógeno azometínico ( $\delta(\text{CH}_2)$  y  $\rho(\text{CH}_2)$ , respectivamente) al pasar desde el compuesto 1 al 7 fueron interpretados en términos de una disminución de la interacción entre el hidrógeno azometínico y uno de los hidrógenos orto del anillo anílico.

Este conjunto de resultados hizo suponer la existencia de una corriente electrónica inducida por los sustituyentes, la que sería responsable de la conformación molecular de las N-bencilidenanilinas y que tendería a favorecer una mayor

coplanaridad en el compuesto 7 relativo a 1. Estas apreciaciones fueron respaldadas por los parámetros geométricos provenientes de datos publicados de rayos X que indican ángulos diedros para la parte anílica y bencilidénica de  $\theta = 55^\circ$  y  $\xi = 10^\circ$  para 1. (11)

Un análisis detallado del comportamiento espectral en la serie de moléculas permitió además sugerir que los corrimientos de bandas eran inducidos principalmente por la presencia de los grupos sustituyentes electrodonores; en particular, se observaron corrimientos extremos cuando el sustituyente es el grupo dimetilamino.

La interpretación estructural propuesta precisó de un respaldo cuantitativo por lo que el análisis espectral se completó con un tratamiento de coordenadas normales, que describiera el campo de potencial molecular, y con un estudio teórico complementario de los factores que determinan la conformación molecular de las N-bencilidenanilinas.

El tratamiento de coordenadas normales se llevó a cabo en 2 etapas. La primera consistió en la asignación experimental de todos los modos de estiramiento en las moléculas 1, 5 y 7 y la determinación de sus respectivas constantes de fuerza ( $f$ ). Estos compuestos fueron escogidos por disponer de datos geométricos y por presentar características espectrales extremas. El cálculo se llevó a cabo utilizando un método de carga puntual desarrollado por Kosmus. El análisis de los índices de Wiberg, cargas netas, distancias de enlace y constantes de fuerza, permitieron confirmar la existencia de un fenómeno de transferencia de carga interna inducida por los sustituyentes. En efecto, se infirió que

el aumento progresivo del índice de Wiberg de un determinado enlace genera una disminución simultánea en el índice de los enlaces adyacentes. Cuando las propiedades electro-donora y aceptora aumentan el sistema molecular tiende a adoptar una estructura tipo quinónica.

La segunda etapa, constituyendo el tratamiento de coordenadas normales propiamente tal, consistió en la asignación experimental lo más completa posible de las restantes bandas y en la construcción de un campo de potencial. La asignación espectral se llevó a cabo sobre la base de datos propios y otros provenientes de la literatura para moléculas con grupos químicos análogos. El campo de fuerzas de valencia generalizado se construyó con las constantes de estiramientos ya discutidas, con constantes de deformación provenientes de la literatura y/o ajustadas por prueba y error. Las constantes de fuerza de torsión se calcularon a partir de barreras rotacionales usando una formulación clásica y por medio de la función de energía potencial que describe la superficie torsional total del sistema. Se usó el método de Wilson, aproximándose la estructura de la N-bencilidenanilina a un modelo molecular descrito por un mínimo de coordenadas internas representativas de los movimientos moleculares involucrados en los cambios estructurales. Los resultados de esta etapa permitieron proponer tanto valores de constantes de fuerza como asignaciones vibracionales aún no descritas en la literatura. En particular, los valores de 0.11 y 0.003 mdin Å rd<sup>-2</sup> para las constantes torsionales  $\tau_{13}$  y  $\tau_{14}$ , respectivamente, permitieron estimar frecuencias de 281 cm<sup>-1</sup> para

el modo torsional de la porción anílica y de  $43 \text{ cm}^{-1}$  para la bencilidénica.

El análisis teórico de las contribuciones a la barrera de rotación interna permitió deducir que la rotación del anillo anílico está restringida por factores estéricos, condicionando la estructura de las N-bencilidenanilinas. En efecto, en el compuesto 1 la barrera de rotación anílica ( $\sim 5.7 \text{ Kcal.}$ ) es sustancialmente mayor que la del anillo bencilidénico ( $\sim 0.2 \text{ Kcal.}$ ). Además, las formas de las superficies de energía potencial sugieren que el cambio en el ángulo diedro  $\theta$  está preferentemente gobernado por la interacción de los protones azometínico y orto del anillo anílico, lo que confirmaría la interpretación espectral acerca de las variaciones observadas en los modos  $\delta(\text{CH}_a)$  y  $\rho(\text{CH}_a)$ . La relajación hacia una situación no coplanar, generada por un aumento de la distancia entre los protones desde  $1.8 \text{ \AA}$  para  $\theta = 0^\circ$  a  $2.4 \text{ \AA}$  cuando  $\theta = 50^\circ$ , va acompañada de una leve estabilización electrónica; este resultado y el hecho de que la presencia de los grupos  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  en el compuesto 7 no altera la partición de las energías por rotación de la parte anílica respecto de la misma situación en 1, sugiere que la conjugación electrónica entre el par de electrones no enlazante del nitrógeno y el sistema  $\pi$  del anillo anílico tendría un rol determinante en la estabilización de una estructura menos coplanar en la N-bencilidenanilina (1).

Por otra parte, el análisis teórico de los factores que determinan la rotación interna sugirió que la rotación del anillo bencilidénico estaría gobernado principalmente por factores

electrónicos. La introducción del grupo dador dimetilamino altera significativamente el potencial de torsión de la porción bencilidénica desestabilizando, en aproximadamente  $\pm$  1.6 Kcal., una situación de mayor coplanaridad.

Este conjunto de resultados teóricos confirman las presunciones hechas sobre la base de la observación de los corrimientos espectrales en el sentido que la tendencia a una mayor coplanaridad molecular está inducida fundamentalmente por la capacidad electrodonora del sustituyente bencilidénico. Estas conclusiones, sin embargo, sólo tendrán validez si se repite el presente estudio en sistemas moleculares resultantes de la sustitución alternada de los grupos electro-donores y aceptores.

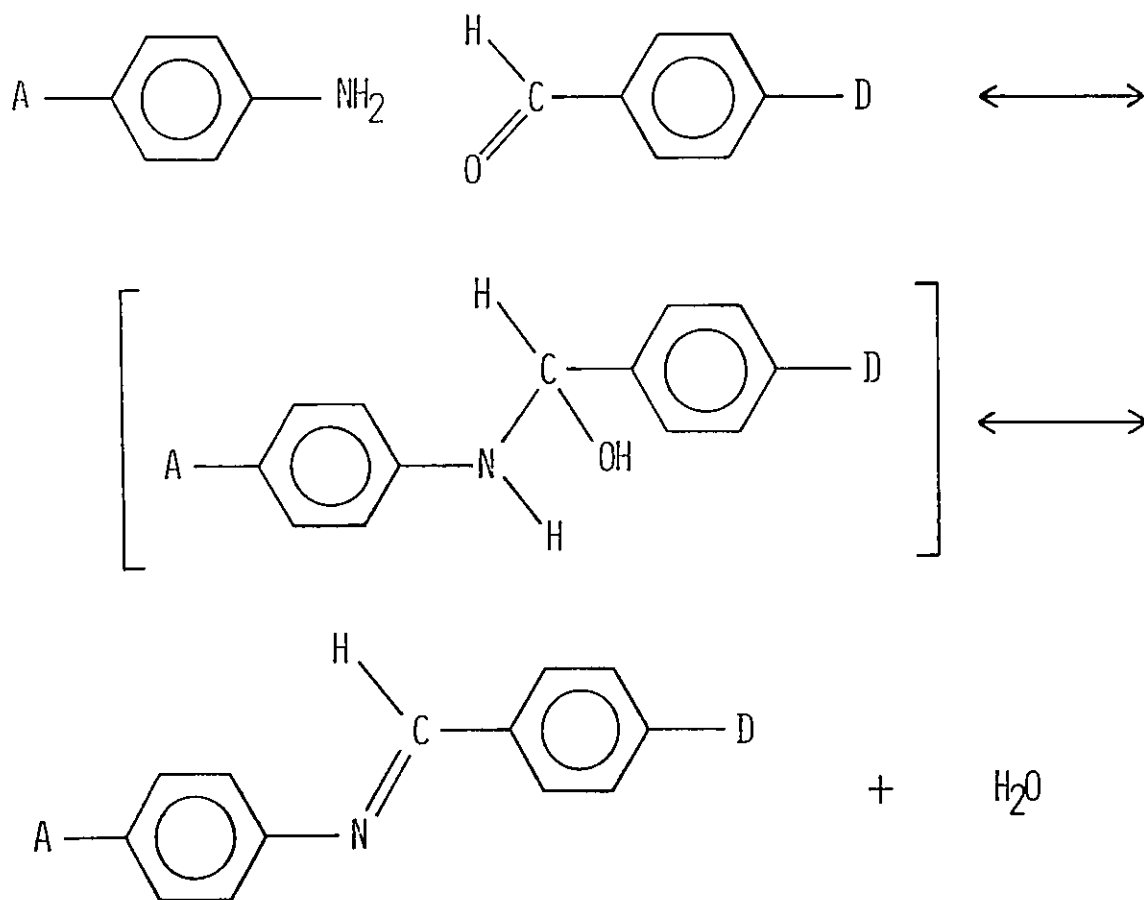
Los datos vibracionales y teóricos obtenidos de los compuestos monosustituídos N-benciliden-p-nitro-anilina (8) y p-dimetilamino-bencilidenanilina (9) permitieron corroborar los anteriores resultados y concluir, finalmente, que existe una transferencia de carga interna inducida principalmente por la donación electrónica de grupos sustituyentes en posición para sobre el anillo bencilidénico lo que confiere a esta parte de las N-bencilidenanilinas una estructura eminentemente coplanar. Sin embargo, la transferencia de carga está restringida por una interacción estérica entre el hidrógeno azometino y uno de los hidrógeno orto del anillo anílico lo que obliga a esta porción molecular a adoptar una conformación no plana.

**VIII. APENDICES**

## SINTESIS DE N-BENCILIDENANILINAS

Las N-bencilidenanilinas se sintetizaron disolviendo el aldehido respectivo en 10 ml de etanol a 60 °C; posteriormente, se agrega la anilina correspondiente en una relación estequiometrica 1:1 disuelta en el mismo solvente, obteniendose en forma inmediata un precipitado, el cual se mantuvo a reflujo y agitación constante por espacio de 2 horas. Luego el precipitado se filtra y se lava en etanol y mezcla etanol-agua; luego se seca al vacio sobre pentóxido de fósforo a 60 °C.

La reacción de formación se esquematiza en la siguiente figura (A: H-, NC-, O<sub>2</sub>N-; D: -H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).





METODO DE KOSMUS PARA EL CALCULO DE LAS  
CONSTANTES DE FUERZA VALENCIALES

Las constantes de fuerza valenciales ( $F_{AB}$ ), en unidades de  $\text{mdin } \text{Å}^{-1}$ , se determinan a través de la relación [22]

$$F_{AB} = \frac{1}{2.3068} \left[ \frac{Z_A - 2}{Z_A} \right] \left[ \frac{2 Z_A - Q_A}{R^2} \right] (8 B_{AB} - q_B)$$

Se define como átomo A a aquel que tiene pares de electrones no enlazantes, ej.: N, P, halógenos, etc.

$(Z_A - 2)/Z_A$  es 1 para Carbono (no tiene electrones libres).  
es 1 para Hidrógeno (no tiene electrones libres).  
etc.

$Z_A$  carga del átomo A:  $Z_C = 4$ ;  $Z_N = 2$ ;  $Z_F = 7$ ; etc.

$Q_A$  carga total del átomo A.

$$Q_A = Z_A - q_A$$

$q_B$  carga neta del átomo B.

R distancia de enlace en Å.

$B_{AB}$  índice de enlace, es igual al INDICE DE WIBERG,  $W_{AB}$ , para un enlace simple.

$$B_{AB} = W_{AB} + 1/2 \sqrt{2} W_{AB} \quad (\text{enlace doble})$$

$W_{AB}$  es la contribución  $\sigma$  y  $1/2 \sqrt{2} W_{AB}$  la contribución  $\pi$ .

$$B_{AB} = W_{AB} + 2/3 \sqrt{2} W_{AB} \quad (\text{enlace triple})$$

$W_{AB}$  es la contribución  $\sigma$  y  $2/3 \sqrt{2} W_{AB}$  la contribución  $\pi$ .

El índice de Wiberg se determina de la suma de los cuadrados de los elementos de interacción entre los átomos para la contribución sigma y la suma de los cuadrados para la misma interacción, para su contribución  $\pi$ .

$W_{\sigma} + W_{\pi}$  representa el grado de covalencia de un enlace. El índice de enlace representa el caracter  $\sigma$  y  $\pi$  del enlaces.

En el caso de 2 átomos iguales se elegirá para el enlace A-B como átomo A el más electronegativo (el que tiene la carga total más alta).

## EVALUACION DE LA CONSTANTE DE FUERZA DE TORSION

I. A partir de la barrera del potencial de impedimento a la rotación.

En el caso de una rotación interna, la energía potencial de rotación  $V$  puede ser desarrollada en una serie de Fourier

$$2V(\alpha) = V_n (1 - \cos n\alpha) + V_{2n} (1 - \cos 2n\alpha) + \dots$$

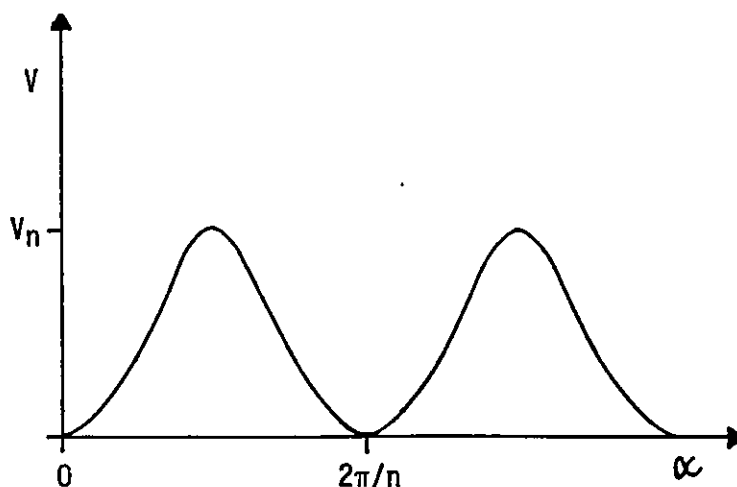
donde:

$\alpha$ : ángulo de rotación

$n$ : número de simetría interna del grupo en rotación.

El segundo término es por lo general 100 veces menor que el primero [46]; en consecuencia, se admite que  $V$  es armónico con  $n$  pozos de potencial idénticos cuya altura  $V_n$  representa la barrera de impedimento a la rotación.  $V_n$  se expresa por una función sinusoidal

$$2V = V_n (1 - \cos n\alpha) \quad a)$$



$\alpha = 0$  corresponde a una posición de equilibrio, o sea, la situación de un mínimo de energía potencial. Para una rotación libre,  $V_n$  es nulo. Si  $V_n$  aumenta, la rotación se hace impedida y el movimiento queda mejor representado por una oscilación de frecuencia  $\nu_0$ .

Como

$$1 - \cos n\alpha = 2 \operatorname{sen}^2 (n\alpha/2)$$

entonces

$$V = V_n \operatorname{sen}^2 (n\alpha/2)$$

En la hipótesis de movimientos de amplitud débil ( $\alpha = 0$ ), o sea, la de los cálculos de vibración

$$V = V_n \left[ \frac{n^2 \alpha^2}{4} - \frac{n^4 \alpha^4}{48} - \frac{n^6 \alpha^6}{1440} - \dots \right]$$

Limitándonos sólo al primer término:

$$V = V_n (n^2 \alpha^2 / 4)$$

Se define la constante de fuerza  $F$  de un oscilador como el valor de la segunda derivada del potencial respecto de la coordenada para la posición de equilibrio

$$F \equiv (\partial^2 V / \partial \alpha^2)_{\alpha=0}$$

luego

$$F = n^2 V_n / 2 \quad \text{b)}$$

Así es posible evaluar la constante de fuerza a partir de la barrera de potencial de rotación en unidades habituales, entre  $F$  y  $V_n$ :

$$F \text{ (mdin A / rd}^2\text{)} = n^2 V_n / 287.9 \text{ (Kcal/mol)} \quad \text{c)}$$

II. A partir de la frecuencia de torsión.

Para un rotador rígido, la frecuencia armónica de una oscilación de amplitud débil  $\gamma_0$  es

$$\gamma_0 = 1/2\pi (F / I_r)^{1/2}$$

donde  $I_r$  representa el momento de inercia reducido del grupo que rota respecto del resto del sistema.

Comparando b) y d), resulta

$$V_n = 8 \pi^2 \gamma_0^2 I_r / n^2$$

El valor de la barrera de potencial en función del número de ondas  $\nu$  que corresponde a la frecuencia de torsión  $\gamma_0$ , está dada

per

$$V_n \text{ (Kcal/mol)} = \frac{0.170 \times 10^{-3}}{n^2} (\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)})^2 I_p \text{ (um}^2\text{)}$$

o

$$F = 0.85 \times 10^{-4} (\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)})^2 I_p \text{ (um}^2\text{)}$$

## PARTICION DE LA ENERGIA TOTAL

En la aproximación CNDO, la expresión de la energía total puede ser particionada en contribuciones mono y diatómicas en la forma:

$$E_T = \sum_A \epsilon_A + \sum_{A < B} \epsilon_{AB} \quad (1)$$

en donde

$$\epsilon_A = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (P_{\mu\nu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2) \quad (2)$$

y

$$\begin{aligned} \epsilon_{AB} = & \sum_{AB} \left( \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (2P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \tau_{AB}) \right) + \sum_{A < B} \left( \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + P_{AA} P_{BB} \tau_{AB} \right. \\ & \left. - P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{BA} \right) \quad (3) \end{aligned}$$

Sumando (2) y (3) y reordenando los términos netamente electrónicos en  $E_e$ , tenemos:

$$E_T = E_e + \sum_{A < B} \left( \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + P_{AA} P_{BB} \tau_{AB} - P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{BA} \right) \quad (4)$$

Introduciendo la expresión para las cargas netas,

$$Q_B = Z_B - P_{BB}$$

$$Q_A = Z_A - P_{AA}$$

obtenemos:

$$P_{AA} = Z_A - Q_A$$

$$P_{BB} = Z_B - Q_B \quad (5)$$

Las integrales de potencial asociadas a los electrones de core,  $V_{AB}$ , están relacionadas con las integrales de repulsión electrónica,  $\tau_{AB}$ , a través de :

$$\begin{aligned} V_{AB} &= Z_B \tau_{AB} \\ V_{BA} &= Z_A \tau_{AB} \end{aligned} \quad (6)$$

Multiplicando (5) con (6), obtenemos,

$$\begin{aligned} -P_{AA} V_{AB} &= (Q_A - Z_A) Z_B \tau_{AB} = Q_A Z_B \tau_{AB} - Z_A Z_B \tau_{AB} \\ -P_{BB} V_{AB} &= (Q_B - Z_B) Z_A \tau_{AB} = Q_B Z_A \tau_{AB} - Z_A Z_B \tau_{AB}, \end{aligned}$$

sumando las ecuaciones anteriores, tenemos que,

$$-P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{AB} = -2Z_A Z_B \tau_{AB} \quad (7)$$

Reemplazando (7) en (4), la energía total se expresa como:

$$E_T = E_c + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \left( \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + P_{AA} P_{BB} \tau_{AB} - 2Z_A Z_B \tau_{AB} \right) \quad (8)$$

Utilizando las definiciones de las integrales de densidad electrónica,  $P_{AA}$  y  $P_{BB}$ , y sustituyendo el producto  $P_{AA} P_{BB} \tau_{AB}$  en (8), obtenemos,

$$E_T = E_c + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \left( Z_A Z_B \left( \frac{1}{R_{AB}} - 2\tau_{AB} \right) + Z_A Z_B \tau_{AB} + Q_A Q_B \tau_{AB} \right) \quad (9)$$

Reordenando (9), finalmente obtenemos,

$$E_T = E_c + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B Q_A Q_B \tau_{AB} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B Z_A Z_B \left( \frac{1}{R_{AB}} - \tau_{AB} \right)$$



## IX. BIBLIOGRAFIA

- [1] E. B. WILSON, J. C. DECIUS and P. C. CROSS, "Molecular Vibrations", Ed. McGRAW-HILL Co., N. Y. (1955).
- [2] H. KELKER and R. HATZ, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chieme, Weinheim, 1980.
- [3] V. I. MINKIN, YU. A. ZHDANOV, E. A. MEDYANTZEVA and YU. A. OSTROUMOV, Tetrahedron, 23, 3651 (1967).
- [4] P. BROCKLEHURST, Tetrahedron, 18, 299 (1962); D. PITEA and D. GRASSO, Spectrochimica Acta, 27A, 739 (1971).
- [5] R. AKABA, H. SAKURAGI and K. TOKUMARU, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 301 (1985).  
R. AKABA, H. SAKURAGI and K. TOKUMARU, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 1711 (1985).
- [6] R. AKABA, K. KOTUMARU and T. KOBAYASHI, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 1993 (1980).
- [7] a) Ch. H. WARREN, G. WETTERMARK and K. WEISS, J. Am. Chem. Soc., 93, 4658 (1971); b) J. BERGES and H. PERRIN, J. of Mol. Struct., 76, 375 (1981); c) L. PATNAIK and S. DAS, Int. J. of Quantum Chem., 27, 135 (1985); d) L. PATNAIK and S. DAS, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 4421 (1987).
- [8] J. BERSTEIN, Y. ENGEL and A. HAGLER, J. Chem. Phys., 75(5), 2346 (1981).
- [9] H. BÜRGI and J. DUNITZ, Chemical Communications, 472 (1969);  
H. NAKAI, M. SHIRO, K. EZUMI, S. SAKATA and T. KUBOTA, Acta Cryst., B32, 1827 (1976).
- [10] J. E. KOVACIC, Spectrochimica Acta, 23A, 183 (1967); J. J. LOPEZ-GARRIGA, G. T. BABCOCK and J. F. HARRISON, J. Am.

- Chem. Soc., 108, 7241 (1986).
- [11] P. J. McCARTY, R. J. HOVEY, K. VENO and E. MARTELL, J. Am. Chem. Soc., 77, 5820 (1955); G. SMETS and A. DELVAUX, Bull. Soc. Chim. Belg., 56, 106 (1947).
- [12] Z. MEIC and H GUSTEN, Spectrochimica Acta, 34A, 101 (1978).
- [13] W. J. BALFOUR, Spectrochimica Acta, 39A, 795 (1983).
- [14] R. K. GOEL and M. L. AGARWAL, Spectrochimica Acta, 38A, 583 (1982).
- [15] J. G. ROSECRANCE and P. W. JAGODZINSKI, Spectrochimica Acta, 42A, 869 (1986).
- [16] J. D. LAPOSA, Spectrochimica Acta, 35A, 65 (1979).
- [17] C. L. CHATTERJEE, P. P. GARG and R. JAISWAL, Spectrochimica Acta, 34A, 943 (1978).
- [18] A. KUWAE and K. MACHIDA, Spectrochimica Acta, 35A, 841 (1979).
- [19] R. ISSA, A. NASSAR, A. HINDAWAY, F. ISSA and G. ELHEFNAWAY, Spectrochimica Acta, 31A, 199 (1975).
- [20] N. SUNDAR, Spectrochimica Acta, 41A, 905 (1985).
- [21] J. BERTRAN, M. HERNANDEZ and B. LA SERNA, Spectrochimica Acta, 38A, 149 (1982).
- [22] R. JONES and C. SANDORFY, "Techniques of Organic Chemistry", Vol. IX. Chemical Application of Spectroscopy, Ed. W. West Intersc. Publish. Inc. N. Y. (1956).
- [23] W. KOSMUS, Z. Naturforsch., 33a, 1056 (1978).
- [24] G. DIAZ, W. KOSMUS and K. KALCHER, Z. Naturforsch., 36a, 759 (1981); V. VARGAS, E. CLAVIJO and R. MORALES, Z. Naturforsch., 40a, 927 (1985); M. CAMPOS V., G. I. CARDENAS, K.

- A. FIGUEROA and V. VARGAS, *Spectroscopy Letters*, 21, 107 (1988); M. CAMPOS V., KENI A. FIGUEROA and CLAUDIO PUEBLA, *Spectroscopy Letters*, 21, 303 (1988); M. CAMPOS V., K. A. FIGUEROA and V. VARGAS C., *Spectrochimica Acta*, 44A, 601 (1988).
- [25] J. A. POPLÉ and D. BEVERIDGE, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw Hill, N. Y. (1970).
- [26] K. W. WIBERG, *Tetrahedron*, 24, 1083 (1968).
- [27] R. AROCA and E. A. ROBINSON, *J. Phys. Chem.*, 86, 894 (1982).
- [28] P. N. KEATING, *Phys. Rev.*, 145, 637 (1966).
- [29] Y. N. PANCHENKO, G. S. KOPTÉV, N. F. STEPANOV and V. M. TATIEVSKII, *Opt. Spect.*, 25, 350 (1968).
- [30] S. J. CYVIN, J. BRANVEL and B. N. CYVIN, *Mol. Phys.*, 14, 43 (1968).
- [31] P. KLAEBØE, C. J. NIELSEN, H. PRIEBE, J. H. SCHEI and C. E. SJÖGREN, *J. Mol. Structure*, 141, 161 (1986); C. E. SJÖGREN and C. J. NIELSEN, *J. Mol. Structure*, 142, 285 (1986); C. J. NIELSEN, P. KLAEBØE, H. PRIEBE and S. H. SCHEI, *J. Mol. Structure*, 147, 217 (1986).
- [32] C. LA LAU and R. G. SNYDER, *Spectrochimica Acta*, 27A, 2073 (1971).
- [33] a) J. J. LOPEZ-GARRIGA, G. T. BABCOCK and J. F. HARRISON, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7241 (1986); b) T. INAMARI, Y. HAMADA, M. TSUBOI, Y. KOGA and S. KONDO, *J. Mol. Spectrosc.*, 109, 256 (1985); c) K. HASHIGUCHI, Y. YAMADA, M. TSUBOI, Y. KOGA and J. KONDO, *J. Mol. Spectrosc.*, 105, 81 (1984).
- [34] K. PALMO, *Spectrochimica Acta*, 44A, 341 (1988).

- [35] G. MILLE, J. METZGER, C. POUCHAN et. M. CHAILLET, *Spectrochimica Acta*, 31A, 1115 (1975).
- [36] A. DENDROMIS and G. E. LEROI, *Spectrochimica Acta*, 34A, 993 (1978).
- [37] Ch. H. WARREN, G. WETTERMARK and K. WEISS, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4658 (1971).
- [38] K. FIGUEROA, M. CAMPOS and R. CONTRERAS, *Z. für Naturforsch.*, 45a, 1199 (1990).
- [39] M. CAMPOS, A. TORO, R. CONTRERAS and G. DIAZ, *J. Mol. Structure*, 142, 91 (1986); A. TORO, *J. Mol. Structure Teochem*, 180, 209 (1988).
- [40] R. E. CLAVIJO, Tesis Doctoral, U. de Chile (1984).
- [41] J. BERSTEIN, T. E. ANDERSON and C. J. ECKHARDT, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 541 (1979).
- [42] R. CONTRERAS and J. S. GOMEZ, *J. Phys. Chem.*, 88, 1905 (1984).
- [43] J. A. POPLE and M. GORDON, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4253 (1967).
- [44] H. B. BÜRGI and J. D. DUNITZ, *Helv. Chim. Acta*, 53, 1747 (1970); M. TRÄTTBERG, I. HILMO, R. J. ABRAHAM and S. LJUNGGREN, *J. Mol. Structure*, 48, 395 (1978).
- [45] K. FIGUEROA, R. PEÑA and M. CAMPOS, *Zeit. Naturforsch.*, 44b, 923 (1989).
- [46] C. C. LIN and J. D. SWALTN, *Revs. Mod. Phys.*, 31, 841 (1959).



# Valence Force Constants of N-Benzylideneanilines

K. Figueroa A., R. Peña C.<sup>+</sup>, and M. M. Campos-Vallette\*

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

<sup>+</sup> Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación, Dept. of Chemistry, Macul 774, Santiago, Chile

Z. Naturforsch. **44b**, 923–927 (1989); received October 20, 1988

Valence Force Constants. N-Benzylideneanilines

Valence force constants for N-benzylideneaniline and for two *p,p'*-disubstituted derivatives were estimated by means of a point-charge model using CNDO data. A vibrational assignment of bands which are sensitive to the electron donor-acceptor characteristic of substituents is proposed. The conformational changes are interpreted in terms of an intramolecular energy transfer between substituents.

## Introduction

Within the family of organic compounds with  $\pi$ -systems, N-benzylideneaniline (NBA) is interesting because of the nature of the phenyl-N, N=C and C-phenyl bonds, and the influence of the *p,p'*-substituents on the molecular conformation (see Fig. 1). As a consequence of the electron donor and acceptor ability of the substituents, N-benzylideneanilines adopt different conformations. Although several papers dealing with this subject have been published [1], to our knowledge, there is no information about vibrational studies on N-benzylideneaniline (1). *p*-methylbenzylidene-*p*-nitroaniline (2) and *p*-dimethylaminobenzylidene-*p*-nitroaniline (3) compounds. The aim of the present paper is to perform a normal coordinate analysis of 1 by calculating the valence force constants in the series and then, to interpretate the influence of the substituents on the molecular conformation.

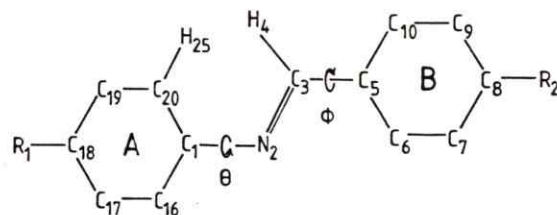


Fig. 1. *p,p'*-Substituted N-benzylideneanilines.

- 1:  $R_1 = R_2 = H$ .  $\theta = 55^\circ$ ,  $\varphi = 10^\circ$ .  
 2:  $R_1 = NO_2$ ,  $R_2 = CH_3$ .  $\theta = 52^\circ$ ,  $\varphi = 8^\circ$ .  
 3:  $R_1 = NO_2$ ,  $R_2 = N(CH_3)_2$ .  $\theta = 49^\circ$ ,  $\varphi = 7.1^\circ$ .

A: aniline ring; B: benzylidene ring.

In order to analyze the substituent effects on the conformation of N-benzylideneanilines 1 to 3 we used a point-charge model proposed by Kosmus [2]. This formula which consists in a simple method to discuss bond properties at the equilibrium position, allows us to estimate the electronic contributions to the force constants. These valence force constants have been shown to be appropriate to describe several molecular systems [3].

## Experimental

All compounds, synthesized by standard methods [4], were purified by recrystallization before measurements. Infrared spectra (IR) were recorded on a Perkin-Elmer 621 spectrophotometer for the crystal dispersed in KBr pellets. Raman spectra were recorded on a Coderg T800 spectrophotometer using the 647.1 nm exciting line of an Spectra Physics Kr<sup>+</sup> laser. The spectra are displayed in Fig. 2.

## Computational Method

A CNDO/2 computational programme [5] was employed and experimental geometries were obtained from the literature [6, 7]. X-ray structure determinations of compounds 1 to 3 indicate that the aniline and benzylidene rings are twisted out of the  $C_1-N_2=C_3-C_5$  plane by varying angles in opposite directions (see Fig. 1). The torsion angles are defined as  $\theta = C_3N_2C_1C_{20}$  and  $\varphi = N_2C_3C_5C_6$ .

## Results and Discussion

The CNDO calculations can give some insight into the electron distributions and  $\sigma$  and  $\pi$  polarities of bonds. Using the Wiberg bond index (W) criterion, we have a pure covalent bond if W equals 1 and a

\* Reprint requests to Dr. M. M. Campos-Vallette.

# A Theoretical Analysis of the Contributions to the Internal Rotation Barrier in N-Benzylideneanilines

K. Figueroa A., M. Campos-Vallette, and R. Contreras R.

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

Z. Naturforsch. 45a, 1199 (1990); received July 4, 1990

An analysis, using CNDO wave functions, has been carried out on the different contributions to the internal rotation barrier in N-benzylideneaniline (1) and p-dimethylaminobenzylidene-p-nitroaniline (2) in several conformations. The stability of the different structures has been expressed in terms of a partition of the total energy into electronic, net charges and steric hindrance contributions. Based on the shape of the total energy surface it appears that the barrier composition may be reasonably well described without approaching the absolute minimum. Rotation of the aniline group in both molecules is mainly governed by steric hindrance. Rotation of the benzylidene group shows a prevalent destabilizing electronic effect. The donor strength of the substituent in the benzylidene ring seems to play an important role in stabilizing a less nonplanar structure.

**Key words:** N-benzylideneanilines, Semiempirical calculation, Energy partition and internal rotation.

## Introduction

It is well known that the ultraviolet absorption spectrum of benzylideneanilines is remarkably different from those of the isoelectronic molecules stilbene and azobenzene [1]. It is now understood that the difference arises from the nonplanar conformation of N-benzylideneanilines; structure determinations of compounds 1 and 2 indicate that the aniline and benzylidene rings are twisted out of the  $C_1-N_2=C_3-C_5$  plane by varying angles in opposite directions [2, 3], see Fig. 1.

Berstein et al. [4] concluded from an ab-initio study that the ortho hydrogen interaction and the charge transfer from the nitrogen lone pair electrons (CT-1) are responsible for the noncoplanarity of compound 1. In p- and p'-substituted benzylideneanilines with an electron donor and acceptor, there occurs intramolecular charge transfer between these substituents (CT-2) [5, 6]. The contribution of CT-1 to stabilization of the molecule increases with increasing twist angle  $\theta$ ; the smaller  $\theta$ , the larger is the contribution of CT-2, see Figure 1.

The aim of this study is to isolate the relative contributions of factors such as electronic substituent effects as well as steric hindrance contribution to the stabilization of different structures in these molecules.

At the CNDO/2 [7a] level, the stability of different conformations is expressed by partitioning the total energy ( $E_T$ ) as follows [8]:

$$E_T = \text{TrPH} + 1/2 \sum_{AB} \sum_{AB} Q_A Q_B \tau_{AB} + 1/2 \sum_{AB} \sum_{AB} Z_A Z_B (\tau_{AB} - 1/R_{AB}). \quad (1)$$

The first term of (1) represents the effective electronic energy ( $E_e$ ). The second one represents the net charge contribution (NC) which accounts for the coulombic interaction energy between the partially charged atoms in the molecule; it depends on the net charge  $Q_A$  and the Coulomb electronic interaction integral  $\tau_{AB}$ . The last term represents the steric hindrance effect (SH). Further details concerning partition (1) are discussed in [9].

## Results and Discussion

In Tables 1-4, the energetics for the internal rotation of compounds 1 and 2 are displayed. The relative quantities are referred to the corresponding planar structure (i.e.  $\theta = \phi = 0^\circ$ ), keeping the same standard geometry [10], in order to make significant comparisons.

For the N-benzylideneaniline (1), Table 1 shows the energetics for the rotation of  $\theta$ , keeping the  $\phi$  fixed (Figure 1). It may be seen that the calculation predicts the most stable rotamer at  $\theta = \pi/2$ . It is worth noticing, however, that this corresponds to a wide mini-

Reprint requests to Dr. M. Campos-Vallette, Facultad de ciencias, Departamento de Química, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile.



RESEARCH NOTE

Vibrational study of *p, p'*-disubstituted *N*-benzylideneanilines

(Received 23 November 1989; in final form 12 April 1990; accepted 2 May 1990)

INTRODUCTION

The isoelectronic molecules, *trans*-stilbene, *trans*-azobenzene and *N*-benzylideneaniline are the basic constituents of many compounds which show liquid-crystal properties. Elucidation of the molecular structure and conformational behaviour of *N*-benzylideneaniline can therefore play a significant role toward a better understanding of the correlation between its molecular properties and the considerable polymorphism of the liquid crystal derivatives.

Relatively few investigations concerning vibrational studies of *N*-benzylideneanilines have been reported [1, 2]. A set of valence force constants for *N*-benzylideneaniline and two *p, p'*-disubstituted derivatives along with an experimental vibrational assignment of the skeletal stretching modes have been recently proposed [3]. The conformational changes have been interpreted in terms of an intramolecular energy transfer between substituents. Complete Raman spectra of *N*-benzylideneanilines have not been published yet.

In the present note we study the i.r. and Raman spectra of *N*-benzylideneaniline and six of its *p, p'*-disubstituted derivatives (see Fig. 1). Moreover, we perform a normal coordinate analysis on the basis of a general valence force field using a simplified model for *N*-benzylideneaniline (1). The skeletal vibrations are expected to be different in compounds 1-7 as a consequence of the distinct conformations adopted by effect of the donor-acceptor characteristics of substituents.

EXPERIMENTAL

All compounds, synthesized by standard methods [4] were purified by recrystallization before measurements. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer 621 spectrophotometer for the crystal dispersed in KBr pellets. Raman spectra of solids were recorded on a Coderg T800 spectrophotometer using the 6471 Å exciting line of a Spectra Physics Kr<sup>+</sup> laser. Table I contains the experimental frequencies common to the seven compounds.

Fig. 1. *N*-Benzylideneanilines

	1	2	3	4	5	6	7
A:	H	NC-	NC-	NC-	O <sub>2</sub> N-	O <sub>2</sub> N-	O <sub>2</sub> N-
D:	H	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1	φ = 10°		θ = 55°		[7]		
5	φ = 8°		θ = 52°		[7]		
7	φ = 7.1°		θ = 49°		[8]		

A VIBRATIONAL AND THEORETICAL INTERPRETATION OF THE  
CONFORMATION OF MONO- AND DISUBSTITUTED  
N-BENZYLIDENEANILINES

Key words: N-benzylideneanilines, infrared frequencies, CNDO calculations, internal energy transfer.

K. Figueroa, M. Campos-Vallette, D. Venegas, A. Quiroz  
and E. Quezada

Faculty of Sciences, Dept. of Chem., University of Chile  
P.O. box 653, Santiago, Chile

### INTRODUCTION

From a vibrational study we have recently concluded that the differences observed in the i.r. spectra of seven p,p'-disubstituted N-benzylideneanilines are due to the different conformational structures; it was also concluded that the internal charge transfer between substituents plays an important role in stabilizing their structures [1]. Moreover, our theoretical results in N-benzylideneaniline (1) and p-dimethylaminobenzylidene-p-nitroaniline (2) suggested that the aniline ring rotation is mainly governed by steric hindrance effect while the benzylidene ring rotation shows a prevalent destabilizing electronic effect [2].

On the basis of a detailed analysis of the infrared and theoretical data [1,2], we suspect that the internal energy transfer seems to be independent on the nature of the p-aniline ring substituent, but highly dependent on the electron donor characteristics of the p-benzylidene ring substituent. In order to check the validity of these assumptions and to give more insight on the origin of the