

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



PARAMETROS SEMI-EMPIRICOS
EN SISTEMAS CON ELECTRONES π

PARAMETROS PARA LOS GRUPOS
METOXI Y ETILO

FERNANDO ANGEL GAYTAN MACIAS

Q U I M I C O

1977



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

N.E. 17B

CLAS. Tesis
ADQ. 1977
FECHA
PROC. U.E. 17B



Jurado Asignado Según el Tema.

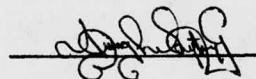
PRESIDENTE	<u>DRA. ROCIO POZAS HORCASITAS</u>
VOCAL	<u>DRA. SARA MEZA-HÖJER</u>
SECRETARIO	<u>DR. GERMUND HÖJER</u>
1er. SUPLENTE	<u>M. EN C. ANDONI GARRITZ RUIZ</u>
2ndo. SUPLENTE	<u>DR. JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS</u>

Sitio Donde se Desarrolló el Tema:

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TEORICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

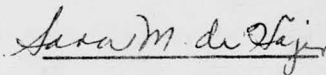
Sustentante:

FERNANDO ANGEL GAYTAN MACIAS



Asesor del Tema

DRA. SARA MEZA-HÖJER



A mis Padres

FERNANDO Y MA. DE LOS ANGELES

con el cariño con que me han formado

A mis Hermanos

JORGE Y YOLANDA

con la ternura que nos ha unido

A mis Abuelos
FERNANDO Y ESPERANZA
con todo mi cariño.

A mis TIOS
con admiración y respeto.

A GINA
con el afecto de siempre.

A mis PRIMOS
con la felicidad
de momentos compartidos.

A mis COMPAÑEROS y AMIGOS
con la estimación
que me han brindado.

Deseo, de una manera muy especial,
agradecer a la Dra. Sara Meza-Höjer y al
Dr. Germund Höjer, la confianza y amistad
que me han brindado, así como la guía que
me proporcionaron para el desarrollo del
presente trabajo.

Parte de este trabajo
fue aceptado para su publicación

en

ACTA CHEMICA SCANDINAVICA

INDICE

	Página
I.- Introducción.	1
i) Efecto Inductivo y Resonante.	3
ii) Espectro de Benceno y sus Derivados en el U.V.	7
iii) Potenciales de Ionización.	14
II.- Método de Cálculo.	16
III.- Geometría.	21
IV.- Resultados y Discusión.	23
i) Potenciales de Ionización.	24
ii) Espectro Electrónico.	28
V.- Conclusiones.	34
VI.- Bibliografía.	36
i) Obras Consultadas.	39

I.- INTRODUCCION

La creciente necesidad que hoy en día se tiene, dentro del campo de la Química Teórica, en realizar cálculos de moléculas complejas, ha hecho que se desarrollen diversos métodos de aproximación; como lo es el método de Pariser, Parr y Pople (1-3) y la modificación a éste, propuesta por Roos y Skancke (4).

El presente trabajo es la continuación de una serie de investigaciones realizadas con la modificación de Roos y Skancke, y cuyo objeto es determinar, semi-empíricamente, los parámetros de los grupos metoxi y etilo; cuya importancia primordial se funda en el hecho de encontrarse presentes en moléculas de interés biológico, como por ejemplo, las Porfirinas.

Para la determinación de estos parámetros, fueron analizados los siguientes aspectos:

- a) Puesto que los valores para los parámetros de los gru-

pos metilo e hidroxil son conocidos (15,19), y la diferencia entre ellos y los que se desea determinar es el reemplazo de un hidrógeno por un $-\text{CH}_3$; se pueden tomar los ya conocidos como base, observando el Efecto Inductivo y Resonante que presenta el grupo metilo y de este modo, saber en que sentido los parámetros originales (metilo e hidroxil) deberán modificarse.

b) La molécula de Benceno, se usa como modelo para estudiar el corrimiento de las bandas en su espectro de Ultra-Violeta por efecto de la sustitución de los grupos, cuyos parámetros se desea determinar.

c) Los valores de los Potenciales de Ionización experimentales para diferentes moléculas conteniendo estos grupos, como por ejemplo, etilbenceno, anisol, y otros, se usan como términos de comparación.

Los puntos mencionados en los incisos a), b), c), fueron básicos para la realización del presente trabajo, de ahí la necesidad de discutir ciertos aspectos referentes a ellos.

I. 1) EFECTO INDUCTIVO Y RESONANTE

El Efecto inductivo puede definirse como una acción electrostática transmitida entre cadenas de átomos, provocada por iones, átomos o grupos de átomos, que modifican la reactividad o propiedades de una molécula determinada.

Así, este efecto no sólo puede ser provocado por especies eléctricamente cargadas, sino también por la presencia de dipolos formados, por ejemplo, por la sustitución de un átomo electronegativo en lugar de un hidrógeno, lo que causa un efecto similar a la presencia de un átomo cargado positivamente.

En el caso de grupos funcionales como $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, etc., la inducción provocada se explica por la habilidad que tienen ciertos de sus átomos para atraer electrones, y por la formación, mediante resonancia, de una especie con carga positiva formal (Figura N°1).

Para el grupo metilo, al igual que en los alquilos, se ha

comprobado, experimentalmente, que es un atractor de electrones débil, en relación al átomo de hidrógeno. Así, la sustitución de un hidrógeno por el grupo metilo, produce un efecto contrario al que ocasiona la sustitución por un grupo del tipo $-CN$, $-NO_2$, Halógeno, etc.

Por convención, se ha adoptado clasificar a los grupos que poseen una habilidad mayor que el átomo de hidrógeno para atraer electrones, con un Efecto Inductivo Negativo ($-I$) y a grupos que son atractores de electrones débiles, como el grupo metilo, con un Efecto Inductivo Positivo ($+I$).

El Efecto Resonante, o Efecto de la Conjugación, es de suma importancia, ya que el solo conocimiento del efecto inductivo para el grupo metilo, no basta para predecir su influencia en la sustitución, sino también es necesario conocer qué clase de Efecto Resonante presenta.

En analogía con la clasificación del efecto inductivo, se ha designado con un Efecto Resonante Positivo ($+R$), a aquellos grupos, que por resonancia suplen la densidad electrónica a un sistema conjugado; y con un Efecto Resonante Negativo ($-R$), a aquellos que retiran la densidad electrónica del mismo sistema.

Observando las formas resonantes del grupo metilo con un sistema conjugado (Figura No 2), podemos asignar a éste, un Efecto Resonante Positivo.

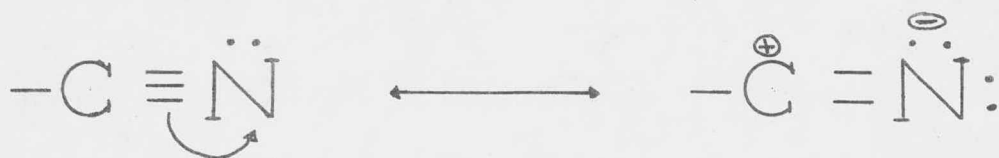
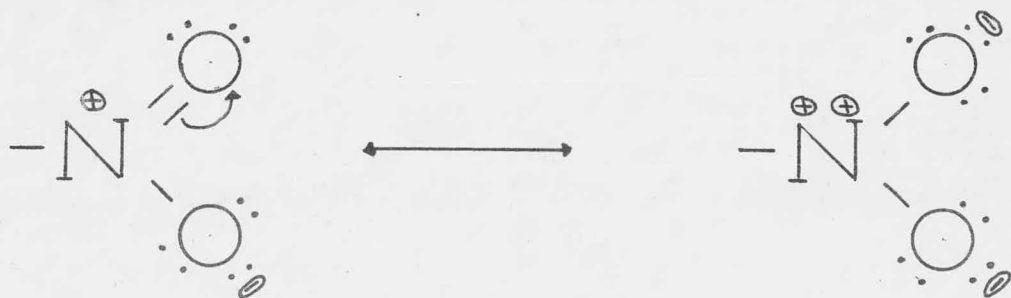


Figura No 1

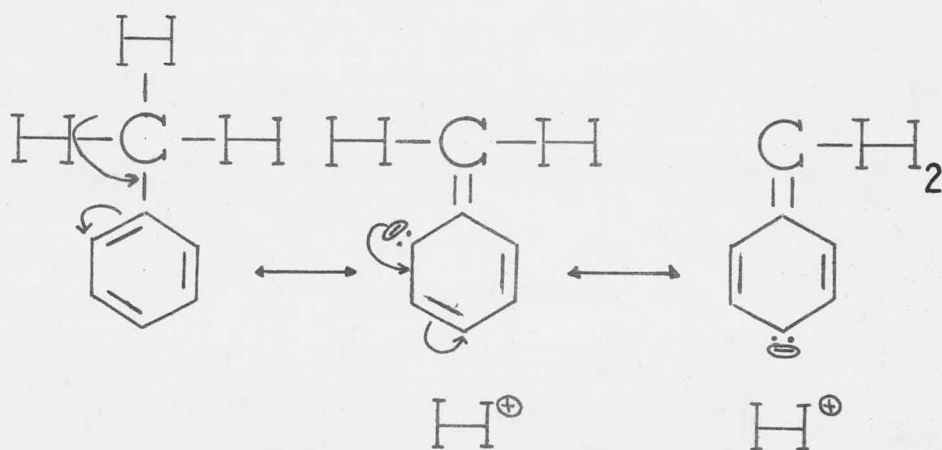


Figura No 2

I. 11) ESPECTRO DE BENCENO Y SUS DERIVADOS

EN EL U.V.

a) Espectro de Benceno y Nomenclatura.

El benceno, en su espectro de U.V. (Figura No 3), exhibe tres sistemas de absorción originados por las transiciones del estado basal $^1A_{1g}$ a los estados excitados $^1B_{1u}$ y $^1E_{1u}$.

Existen varios tipos de nomenclatura para describir los tres grupos de bandas que se observan en el espectro del benceno y sistemas aromáticos cata-condensados (5), siendo la más aceptable, la propuesta por Platt (6), que designa los sistemas de bandas de la manera siguiente:

El grupo de bandas de baja intensidad (Figura No 3), situado en 2600 Å y asociados con la transición simétricamente no permitida $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_{1g}$, se le designa como $^1L_b \leftarrow ^1A_{1g}$; el sistema de intensidad media atribuido a la transición prohibida simétrica-

mente ${}^1B_{lu} \leftarrow {}^1A_{lg}$ situado en $2050 \text{ \AA}$ como ${}^1L_a \leftarrow {}^1A_{lg}$ y al sistema de intensidad más alta localizado a una longitud de onda de $1850 \text{ \AA}$ e identificado con una transición ${}^1E_{lu} \leftarrow {}^1A_{lg}$ permitida por simetría, se le denomina ${}^1B_{a,b} \leftarrow {}^1A_{lg}$ (o simplemente 1B).

b) Sustitución en el Anillo Bencénico.

La introducción de sustituyentes en el anillo bencénico, no modifica radicalmente su espectro de U.V. con la aparición de bandas prominentes que no pudieran ser observadas en su espectro original sino por el contrario, conserva los tres sistemas básicos de bandas (1L_b , 1L_a y ${}^1B_{a,b}$) descritos con anterioridad; los cuales se alteran únicamente en su posición e intensidad, aumentando o disminuyendo en razón de los diferentes efectos y características de los sustituyentes; efectos que se analizan entonces, como una perturbación del anillo bencénico.

Las variaciones observadas, se atribuyen a perturbaciones originadas por el efecto inductivo y resonante de los sustituyentes (7-10) sobre el anillo bencénico, aunque aparentemente, el efecto resonante modifica más el espectro que el efecto inductivo (7,9).

El sistema para el cual se tienen mayor número de datos, es el 1L_b ($2600 \text{ \AA}$), que es inducido vibracionalmente y cuya variación se mide con referencia a la transición o-o situada en $2642 \text{ \AA}$ (Figura No 3) ó 37850 cm^{-1} , en solvente de hidrocarburo alifático. Para el sistema 1L_a , que contiene una estructura vibracional pobre

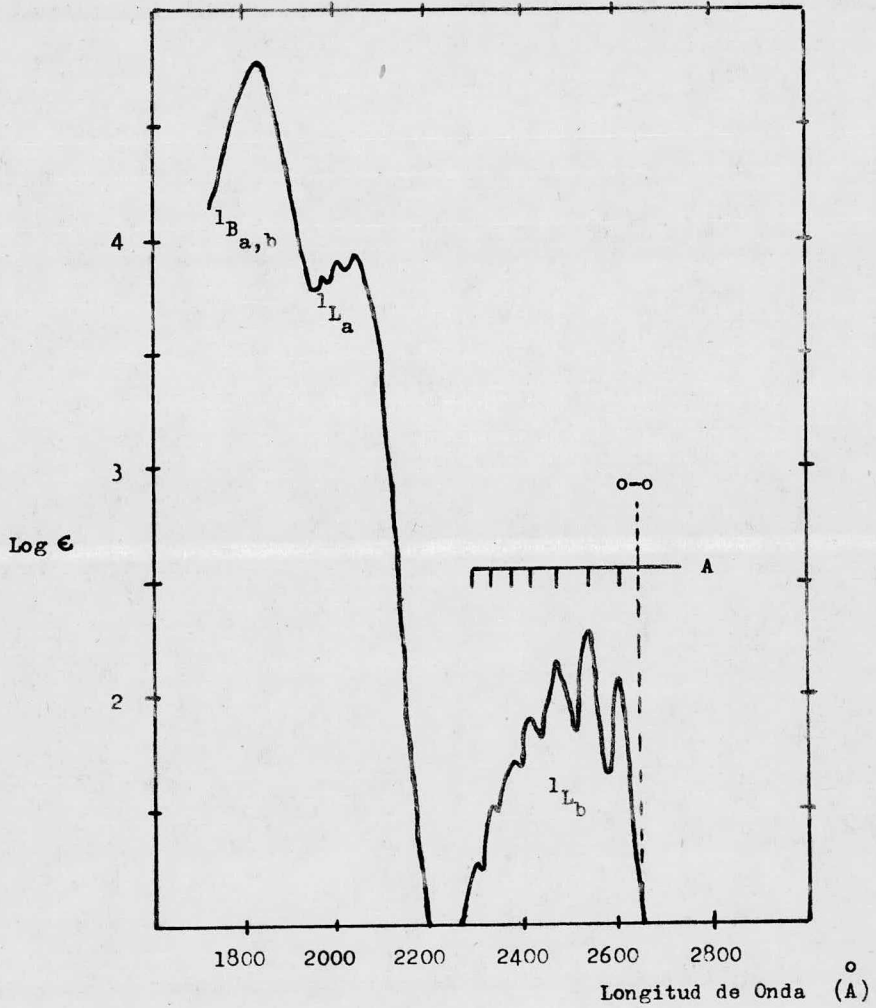


Figura No 3

Espectro de Absorción de Benceno en Heptano o Isooctano.

(Referencia 37)

las variaciones de frecuencia se miden siempre con respecto al mismo máximo de la curva de absorción. El punto escogido es aquel en el cual el $\log \epsilon = 3.5$ y localizado en $2110 \text{ \AA}$ (47600 cm^{-1}) para benceno en heptano (11). En el sistema ${}^1L_{a,b}$, que consta básicamente de una sola inflexión, se usa el máximo de ésta (situado en 56250 cm^{-1} para benceno en vapor y a 54400 cm^{-1} en heptano, Referencias 11-12) para estudiar su corrimiento.

La Tabla 1 nos proporciona los valores experimentales obtenidos para el $\Delta\nu$ en cm^{-1} de algunos bencenos monosustituídos. Prácticamente, todos los sustituyentes producen un efecto batocrómico en el sistema 1L_b , lo que se traduce en un $\Delta\nu$ negativo.

Para nuestro fin, los valores más importantes, son los obtenidos para la sustitución de un hidrógeno del anillo bencénico por los grupos $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, que son discutidos a continuación.

La sustitución de un grupo oxhidrilo en el benceno, provoca un cambio batocrómico e intensificación de las bandas, originados por la presencia de los pares electrónicos libres del oxígeno (13 a). La sustitución, en el $-\text{OH}$ de su hidrógeno por un grupo metilo, aumenta el efecto batocrómico.

Cuando el sustituyente en el anillo bencénico es un metilo se produce también un cambio batocrómico del sistema 1L_b ($-\Delta\nu = 605 \text{ cm}^{-1}$) e intensificación de las bandas. Si el grupo sustituyente es un etilo, el efecto batocrómico observado, es menor ($-\Delta\nu = 557 \text{ cm}^{-1}$) que para el caso del metilo. Ambos efectos se atribuyen, en este caso, a la hiperconjugación de los grupos alquilo (13 b).

Los incrementos de frecuencia de algunos bencen-derivados, para los sistemas 1L_a y ${}^1B_{a,b}$ con un posible error de 100 cm^{-1} , se resumen en la Tabla 2.

Al igual que para el sistema 1L_b , se observa también el efecto batocrómico de los sustituyentes sobre el grupo de bandas 1L_a y ${}^1B_{a,b}$, efecto que concuerda con los argumentos expuestos para el sistema 1L_b . Es de notar, que paralelamente a la mayoría de los grupos, en el caso de los sustituyentes $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ y $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, parece existir un efecto batocrómico mayor sobre el sistema 1L_b , aunque también existen evidencias de que el desplazamiento es constante para ambos sistemas (7).

Sustituyente	Medio	$-\Delta\nu$ (cm ⁻¹)
Ninguno	Vapor	0
	Iso	0
-F	Vapor	270
	Iso	270
-Cl	Vapor	1037
	Iso	1030
-OH	Vapor	1740
	Iso	1800
-OCH ₃	Hexano	1850
-NH ₂	Vapor	4055
	Iso	4000
-CH ₃	Vapor	605
	Iso	610
-CH ₂ -CH ₃	Iso	550

Tabla 1. Cambios de Frecuencia para el Sistema ¹L_b.

Datos obtenidos de: Petruska, J.; J. Chem. Phys.;

34, No 4, 1120-36, (1961).

Sustituyente	$-\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	
	1L_a	1B
-F	200	-300
-Cl	2500	1700
-OH	2100	1700
-OCH ₃	3400	----
-CH ₃	1400	1400

Tabla 2. Cambios de Frecuencia para los Sistemas 1L_a y ${}^1B_{a,b}$

(en Hexano, Heptano, o Isooctano). Ref. (37).

I. iii) POTENCIALES DE IONIZACION

Algunos potenciales de ionización empleados en este trabajo, fueron determinados espectroscópicamente (Potencial de Ionización Adiabático) y otros por los métodos de Electro-impacto y Fotoionización (Potencial de Ionización Vertical), de aquí la importancia de analizar la diferencia existente entre ellos.

a) Método Espectroscópico.

En la determinación de los potenciales de ionización por el método Espectroscópico, éstos se obtienen del límite de la serie de Rydberg en las bandas del espectro; cuando se encuentra que este límite corresponde a transiciones entre el nivel cero vibracional de los estados electrónicos basales de la molécula y el ión, el potencial resultante es conocido como Potencial de Ionización Adiabático.

b) Método de Electro-impacto y Fotoionización.

Consisten en la colisión de un fotón o electrón, con suficiente energía, sobre una molécula, la cual queda ionizada. En este caso, hay un cambio sólo en la energía potencial del sistema y la transición puede ser descrita como una transición vertical del estado basal del ión producido. El Potencial de Ionización obtenido mediante estos métodos (electro-impacto y fotoionización) se conoce con el nombre de Potencial de Ionización Vertical.

II.- METODO DE CALCULO

El método utilizado para la determinación sistemática de los parámetros en algunos grupos químicos, dentro del método PPP, fue iniciado por Roos y Skancke (4), basándose en un análisis de la aproximación ZDO realizada por Fischer-Hjalmars (14). En virtud del éxito obtenido en su determinación y aplicación, este trabajo se extendió para incluir varios heteroátomos y sustituyentes en sistemas conjugados (15-26). Más tarde, Roos (27-28) generalizó el método para complejos metálicos y Sundbom y Henriksson lo aplicaron a la interpretación de espectros electrónicos de complejos organometálicos (cobre y fierro) con muy buenos resultados (29-31).

En las referencias (15) y (19), los grupos metilo e hidroxilo se parametrizaron. El conocimiento de los parámetros de estos grupos fue de gran importancia, como se verá más adelante.

Para incluir los grupos metoxi y etilo en este método, existen dos diferentes caminos a seguir: se puede intentar construir ambos parámetros con los ya existentes para $-\text{CH}_3$ y $-\text{OH}$, sólo que adicionando los grupos faltantes; o bien, tratar cada uno de ellos como si fueran grupos completos. En el primer caso, los grupos contribuirían con cuatro electrones- π al sistema. Analizando el camino seguido por Roos para introducir el grupo metilo (15), es obvio que los dos electrones- π se encuentran en un orbital:

$$\chi = a_1 C_{\text{CH}_3} + a_2 (2h_1 - h_2 - h_3)$$

y por lo tanto, esta posibilidad se viene abajo para el caso del grupo etilo. Se realizaron algunos trabajos orientados en este sentido para el grupo metoxi, pero resultaron negativos.

La segunda alternativa, tratarlos como grupos completos que contribuyen con dos electrones- π , es más interesante desde el punto de vista químico. El potencial de ionización experimental y el espectro de U.V. de bencenos sustituidos, muestran una fuerte similitud entre la sustitución metílica y etílica y entre la hidroxílica y metoxílica. El intercambio de un átomo de hidrógeno por un grupo $-\text{CH}_3$, conduce a pequeñas modificaciones del efecto inductivo y resonante del grupo original.

Fischer-Hjalmar (14), mostró en un examen crítico de las aproximaciones introducidas en el método PPP, que en la base de los orbitales ortogonalizados, el parámetro del Core w_{μ} es local al primer orden en la superposición, mientras que las integrales $C_{\mu\nu}$ y $\gamma_{\mu\nu}$ son locales al segundo orden (se usa la referencia 4 para la notación). Por esta razón, Roos y Skancke hacen w_{μ} depen

diente de los vecinos más cercanos, transfiriendo directamente los otros parámetros. En la discusión de los diferentes parámetros, se mantuvo χ para el orbital-pi del sustituyente en cuestión.

Para obtener los parámetros del grupo $-\text{OCH}_3$ partiendo del grupo $-\text{OH}$, y del etilo usando como base el metilo, el primer paso a seguir es la reoptimización de W_χ . La integral de un centro $\delta_{\chi\chi}$ se estimó previamente a partir de datos del espectro atómico o de la forma supuesta para χ . En este caso es muy difícil decir cómo se modifica χ por el intercambio de un átomo de hidrógeno por un grupo metilo en el sustituyente (este problema se analizará más tarde). Los experimentos realizados con estos parámetros mostraron que los resultados son poco sensibles a variaciones razonables en el valor de $\delta_{\chi\chi}$.

Las integrales de dos-centros $\delta_{\chi C}$ y $\beta_{\chi C}$ se obtuvieron en trabajos anteriores por ajuste a datos experimentales en algunas moléculas patrón. Para el presente caso, no se tienen suficientes datos para realizar un ajuste por el método de mínimos cuadrados para W_χ , $\delta_{\chi C}$ y $\beta_{\chi C}$. Sin embargo, $\delta_{\chi C}$ y $\beta_{\chi C}$ son locales al segundo orden y no muestran variaciones por un cambio en las cercanías de χ , a menos que éste sea fuertemente afectado por este cambio, por lo que, al experimentar con estos dos parámetros, los resultados varían muy poco.

Por último, $\Delta W_C(\chi)$ que es la corrección de W_C debida a χ como un vecino, no muestra dependencia sobre cambios en la vecindad del "otro lado" de χ . Este análisis es bastante aceptable para el caso hidroximetoxi, como muestran los resultados de la

siguiente sección.

En el grupo etilo, la situación es más complicada. Experimentalmente se ha encontrado que el etilbenceno, presenta un potencial de ionización más bajo y un cambio batocrómico más pequeño de la banda 1L_b con respecto al benceno, comparado con el metilbenceno. Aparentemente el método no puede reproducir ambas propiedades al mismo tiempo. Se discutirán algunos puntos relacionados con este problema. Disminuyendo el valor absoluto de $W\chi$, baja el potencial de ionización, pero al mismo tiempo se incrementa el cambio batocrómico. La primera observación que se desea hacer, es que el método da una muy baja energía de transición para la banda 1L_b en el benceno, 39.2 kK, comparada con el valor experimental de 39.5 kK. Roos usó etilenos metil-sustituídos para determinar los parámetros del grupo metilo.

La energía calculada para la banda 1L_b en tolueno, corresponde bastante bien con el valor observado. Esto significa, sin embargo, que el cambio batocrómico calculado para el tolueno, (y también para los otros bencenos metil sustituídos) es muy pequeño, si tomamos el espectro calculado para el benceno como estándar. En este sentido, el valor obtenido para etilbenceno es mejor, a pesar de que el valor absoluto de la energía de transición no es muy cercano al experimental.

Examinando la forma sugerida para el orbital-pi del grupo metilo se podría suponer que la sustitución de uno de los hidrógenos por un $-CH_3$, afectaría en una mayor extensión que en el caso del hidroximetoxi donde el orbital-pi es el orbital $2p_z$ del oxígeno.

geno. En el caso del grupo etilo, no es ilógico pensar que el orbital-pi se extiende parcialmente dentro del grupo CH_3 . Cálculos CNDO (32), muestran tal extensión como un cambio en el orbital-pi ocupado más alto en el etilbenceno. El tamaño del cambio depende de la conformación. Este cambio, se aprecia en un corto porcentaje para el caso del grupo etilo en el plano del benceno, mientras que es bastante grande, cuando el grupo se gira fuera del plano.

La discusión anterior sugiere, que el orbital-pi del grupo etilo, es un poco más difuso y centrado más lejos del anillo que el orbital-pi del metilo. Esto llevaría a una superposición mejor con el anillo, lo cual significa, un valor numéricamente menor para las integrales de unión y repulsión γ_{XX} y γ_{XC} .

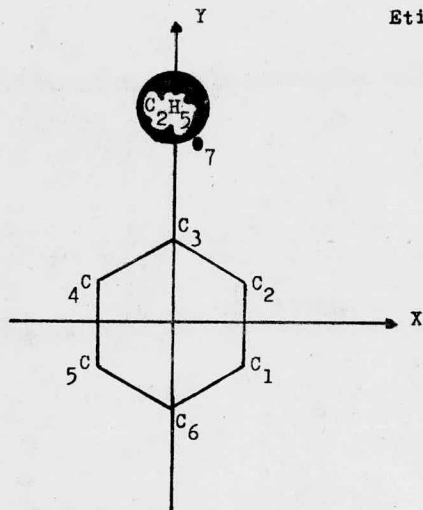
El efecto sobre $\Delta W(\chi)$ no es muy obvio de los cambios de χ . Variaciones en este sentido no fueron capaces de bajar el potencial de ionización y el cambio batocrómico al mismo tiempo.

El último punto que se debe discutir, es que la barrera rotatoria del etilbenceno, es muy pequeña. Experimentalmente, se ha estimado en alrededor de 1.3 kcal/mol (33). Cálculos CNDO (32) y ab-initio (34) predicen una barrera de alrededor de 2 kcal/mol y la conformación con el etilo fuera del plano del benceno, como la más estable. En esta conformación, la separación simétrica estricta de sigma y pi, se destruye. No es sorprendente entonces, que si la parametrización no toma en cuenta la mezcla sigma-pi, no pueda reproducir completamente los resultados experimentales.

III.- GEOMETRIA

En la parametrización de los grupos metoxi y etilo se usaron, como base, los correspondientes bencen-derivados. Las distancias y ángulos empleados para estas moléculas fueron los mismos que en el caso del tolueno y fenol (Figura No 4). Esta aproximación es bastante lógica, ya que ni el parámetro del grupo hidroxilo (19), ni el del grupo metilo (15), dependen de la distancia. Una variación en la distancia anillo-sustituyente, podría afectar sólo las integrales coulombicas entre el sustituyente y su vecino no-cercano, con muy poca influencia sobre los resultados finales. La Figura No 4 muestra los valores numéricos usados para las distancias y ángulos de las moléculas de etilbenceno y anisol.

Etilbenceno



Distancia Entre Atomos:

$$C_1-C_2 = C_2-C_3 = \dots = C_6-C_1 = 1.397 \text{ \AA}$$

$$C_3-\bullet_7 = 1.68 \text{ \AA}$$

Angulos:

$$C_1C_2 - C_2C_3 = 120^\circ$$

$$C_2C_3 - C_3\bullet_7 = 120^\circ$$

Anisol

Distancia Entre Atomos:

$$C_1-C_2 = 1.397 \text{ \AA}$$

$$C_3-\bullet_7 = 1.36 \text{ \AA}$$

Angulos:

$$C_1C_2 - C_2C_3 = 120^\circ$$

$$C_2C_3 - C_3\bullet_7 = 120^\circ$$

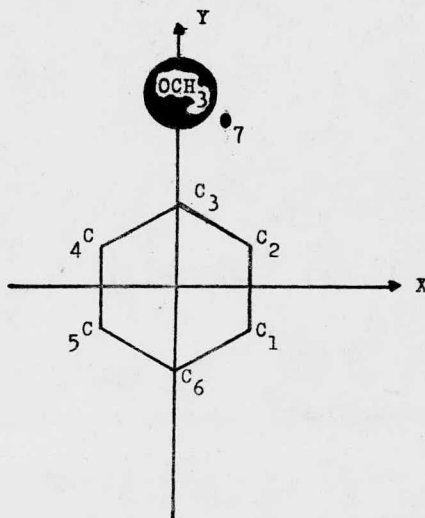


Figura No 4

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION

El parámetro W_{χ} fue optimizado ajustando al primer potencial de ionización y a la primera transición, en el caso de anisol y etilbenceno, a datos experimentales. Los parámetros restantes (de $-OH$ y $-CH_3$) conservaron sus valores, en concordancia con el análisis anterior.

Los nuevos parámetros son:

$$W_{OCH_3} = -10.422 \text{ eV} \quad \text{y} \quad W_{C_2H_5} = -11.184 \text{ eV}$$

Como se menciona en la sección II, los resultados para el grupo etilo, no son enteramente satisfactorios, pero se dan como información.

En las tablas reportadas en este trabajo, se incluyen moléculas tratadas con anterioridad, para simplificar la discusión.

IV. i) POTENCIALES DE IONIZACION

Los potenciales de ionización, calculados y experimentales, se presentan en la Tabla 3. Cuando Roos y Skancke (4) iniciaron este método, sólo se contaba con los potenciales de ionización adiabáticos para las moléculas de interés. En los siguientes trabajos (15-26), esta práctica se continuó por coherencia.

Experimentalmente, la diferencia entre los potenciales de ionización adiabáticos y verticales, es del orden de 0.2 a 0.4 eV. Los valores teóricos reportados aquí, se obtuvieron de la manera usual, como los de la energía del orbital en cuestión (con el signo opuesto), de acuerdo con el teorema de Koopmans. Para la comparación teórico-práctica, se utilizaron los potenciales de ionización adiabáticos y/o verticales, disminuyendo éstos en las diferencias antes mencionadas.

En la parametrización, se usó para el anisol, el valor del

método espectroscópico fotoelectrónico (adiabático) dado por Turner (35), que es la misma referencia usada para el grupo hidroxil (19). Para el etilbenceno, se utilizó el valor espectroscópico adiabático reportado por Hammond y col. (36).

El nivel degenerado e_{1g} del benceno, se divide en b_1 y a_2 , en la simetría C_{2v} (monosustitución y para-disustitución). El (los) orbital (es) sustituido tiene una simetría b_1 y puede mezclarse directamente con el orbital b_1 del nivel e_{1g} , y también, en corta extensión, con el orbital más profundo a_{2u} , el cual también se transforma en b_1 , en la simetría C_{2v} .

El orbital a_2 que no puede mezclarse directamente con el orbital sustituyente, puede afectarse menos por la sustitución que el orbital b_1 . La Tabla muestra una gran concordancia entre los datos calculados y los experimentales, para el primer potencial de ionización b_1 . El segundo potencial de ionización, que corresponde al orbital a_2 , requiere un comentario. Los grupos $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-OH$ y $-OCH_3$, tienen poco efecto sobre el nivel a_2 como se esperaba y la concordancia entre la teoría y los resultados experimentales, es también bastante buena para esta banda.

Solamente en el caso de la bromo-sustitución, el método falla para mostrar una estabilización bastante fuerte en el nivel a_2 , experimentalmente observada. En todos los otros casos, este nivel permanece muy cerca del nivel e_{1g} del benceno.

Tabla 3. Comparación de P.I. Calculados y Experimentales (eV).

Molécula	Calculado Simetría (para C_{2v})		Observado Adiabático Vertical	
Benceno ^a	9.25	a_2, b_1	9.25 ^f	9.40 ^h
Fenol ^b	8.45	b_1	8.46 ^f	8.75 ^h
	9.14	a_2	9.34 ^f	9.45 ^h
Anisol	8.20	b_1	8.20 ^f	8.54 ^h
	9.12	a_2	9.10 ^f	9.37 ^h
1,2-Dimetoxibenceno	7.77			
	8.53			
1,3-Dimetoxibenceno	7.88			
	8.34			
1,4-Dimetoxibenceno	7.61	b_1		7.90 ^h
	9.00	a_2		9.19 ^h
1,4-Bromohidroxibenceno ^c	8.43	b_1		8.52 ^h
1,4-Bromometoxibenceno	8.22	b_1		8.49 ^h
	9.06	a_2		9.65 ^h
p-Meoxibenzaldehído	8.55	b_1		8.87 ^h
	9.66	a_2		9.77 ^h
	9.98	n		
Benzaldehído ^d	9.44	b_1	9.46 ^f	9.80 ^h
	9.71	a_2		~10.00 ^{h*}
Tolueno ^e	8.84	b_1	8.84 ^f	8.9 ^h
	9.19	a_2	9.15 ^f	9.13 ^h
Etilbenceno	8.77	b_1	8.77 ^g	
	9.18	a_2		
1,2-Dietilbenceno	8.50			8.91 ⁱ
	8.92			
1,3-Dietilbenceno	8.54			8.99 ⁱ
	8.88			
1,4-Dietilbenceno	8.36	b_1		8.93 ⁱ
	9.11	a_2		

^aRef. 4. ^bRef. 19. ^cRef. 21. ^dRef. 26. ^eRef. 15. ^fRef. 35.

(continuación de notaciones sobre la Tabla 3)

^gRef. 36. ^hRef. 39, (Datos tomados del Potencial de Ionización _
por el método de Impacto Electrónico).

* Se estimaron de la primera banda en la Figura 11, Ref. 38.

Las Referencias 35 y 38 corresponden a datos espectroscópi-
cos fotoelectrónicos.

IV. ii) ESPECTRO ELECTRONICO

Los espectros, calculado y observado, se resumen en la Ta
bla 4. En los casos donde se usó la compilación de Petruska (37)
de los espectros de bencenos sustituidos para la comparación de _
los valores teóricos y experimentales, se supuso que los cambios _
de $\nu_{\text{máx}}$ son muy similares a los cambios de las bandas o-o dados
por Petruska. Casi todos los espectros experimentales fueron de-
terminados en solución. Desafortunadamente, esto hace la compara-
ción de los efectos de los grupos hidroxí y metoxi, bastante más _
difícil que para el primer grupo, puesto que existe la formación _
de los puentes hidrógeno soluto-soluto, y cuando el solvente es al
cohol, soluto-solvente.

Es muy probable que los cambios por solvente (incluyendo _
efectos soluto-soluto), sean diferentes para los dos grupos. Las
diferencias observadas son muy cercanas a las experimentales, en _

cuanto a exactitud. Por estas razones, la evaluación de los resultados para las transiciones electrónicas, no es muy clara como para el caso de los potenciales de ionización en donde los valores experimentales fueron tomados en fase de vapor.

La posición calculada de las bandas está de acuerdo con la observada. Sin embargo, los grupos metoxi, producen siempre un cambio batocrómico mayor que para el grupo hidroxil, mientras que los datos experimentales, no muestran una tendencia definida sobre este punto.

La concordancia de las variaciones en las intensidades de las bandas entre los valores experimentales y teóricos es bastante aceptable.

El grupo metoxi, muestra intensificación de las bandas 1L_b y 1L_a y decremento de la intensidad de la banda 1B , comparada con el grupo hidroxil.

Tabla 4. Transiciones Electrónicas Calculadas y Observadas en kX

Teóricos

Observados

Compilación de Petruska (37)

$\nu_{\text{máx}}$	$-\Delta\nu^a$	f_{calc}	$-\Delta\nu_{\text{O-O}}^b$	f	solv.	$\nu_{\text{máx}}$	int.	$\nu_{\text{máx}}$	int.	$\nu_{\text{máx}}$	int.
Benceno ^c											
39.17	0.0					39.4		g 39.4	=0.001	h 39.5	i
50.62	0.0					49.8		49.5	0.10	50.6	j
56.14	1.19					56.3		54.4	0.69	55.9	j
Fenol ^d											
37.89	1.28	0.013	1.74(1.80)	-(0.017)	vap.(iso)	37.02	0.02	g 37.2	log = 3.34	k 36.7	log = 3.18 l
47.07	3.55	0.158	2.10			46.94	0.132	47.6	3.78	47.0	3.78
53.69	2.45	0.830	1.70			54.04	0.636			52.7	4.70
54.72	1.42	1.036				55.90	0.467				
Anisol											
37.38	1.79	0.019	1.85	0.020	hex	37.02	0.023	g 36.90	a = 22000	m 36.90	n
45.72	4.90	0.212	3.40			46.62	0.175	45.5			
52.22	3.92	0.576				53.88	0.585				
54.40	1.74	0.922				55.65	0.371				
1,2-Dimetoxibenceno											
36.18	2.99	0.024	2.40	0.028	hex	36.43	a=3920n				
43.04	7.58	0.130				44.44	11700				
50.53	5.61	0.946									
50.72	5.42	0.542									
1,3-Dimetoxibenceno											
36.40	2.77	0.015	2.50	0.024	hex	36.64		n			
44.18	6.44	0.081									
49.62	6.52	0.962									
49.82	6.32	0.511									

Tabla 4. (Cont.)

35.62	3.55	0.054	4.50	0.032	hex	1,4-Dimetoxibenceno	34.60	a=3010	n
43.38	7.24	0.337					44.35	8870	
52.21	3.83	0.650							
54.50	1.54	1.010							
36.93	2.24	0.017	2.70	0.026	hex	1,2-Dihidroxi ben ceno ^d	36.05		n
44.79	5.83	0.105	2.80						
52.00	3.78	1.061							
52.36	3.79	0.753							
37.08	2.09	0.011	2.60	0.022	hex	1,3-Dihidroxi ben ceno ^d	36.36		n
45.59	5.03	0.067	3.80						
51.53	4.61	1.088							
51.95	4.19	0.736							
36.54	2.63	0.041	5.40	0.032	hex	1,4-Dihidroxi ben ceno ^d	34.07	a=2810	n
44.97	5.65	0.275					44.54	5180	
53.35	2.79	0.828							
54.66	1.48	1.064							
37.26	1.91	0.000				p-Bromometoxibenceno	35.46	a=1600	n
43.79	6.83	0.342					35.46	a = 1750	m
51.35	4.79	0.708					44.15	14200	44.00
54.46	1.68	0.935						12500	

Tabla 4. (Cont.)

p-Bromohidroxibenceno^e

37.6 1.57 0.001
44.9 5.72 0.31
52.5 3.64 0.88
54.6 1.54 1.06

35.40 a=1930 n 35.52 a=1750 m
44.25 12100 44.64 10000

p-metoxibenzaldehido

31.37 0.0
35.91 0.017
40.12 0.504
48.23 0.422
52.22 0.259
54.28 0.719
57.43 0.102

Tolueno
vap.(iso)

38.84 0.33 0.011 0.61(0.61) -(0.003)
49.95 0.67 0.018 1.40
55.85 0.29 1.143 1.40
55.65 0.49 1.143

Etilbenceno
iso

38.73 0.44 0.012 0.55 0.003
49.68 0.94 0.032
55.46 0.68 1.203
55.69 0.45 1.119

1,2-Dietilbenceno
iso

38.41 0.76 0.014 1.03 0.003
48.81 1.81 0.032
54.86 1.28 1.209
54.97 1.17 1.103

Tabla 4. (Cont.)

38.51	0.66	0.012	1.06	0.003	1,3-Dietilbenceno iso
49.08	1.54	0.017			
54.81	1.33	1.229			
54.99	1.15	1.114			
38.07	1.10	0.043	1.25	0.005	1,4-Dietilbenceno iso
48.98	1.64	0.081			
55.15	0.99	1.203			
55.80	0.34	1.071			

^a Cambio de frecuencia relativo a la banda calculada para el benceno.

^b Cambio de frecuencia relativo a la banda observada para el benceno.

^c Ref. 4. ^d Ref. 19 ^e Ref. 21. ^f Ref. 15. ^g Ref. 40, en vapor. ^h Ref. 41, en hexano. ⁱ Ref. 42, en vapor. ^j Ref. 43, en vapor. ^k Ref. 44, ciclohexano. ^m Ref. 45, ciclohexano. ⁿ Ref. 46.

V.- CONCLUSIONES

De acuerdo con los análisis realizados en las secciones II y IV, así como de la comparación obtenida entre los resultados experimentales y teóricos de esta última sección, se puede inferir, que la reoptimización de W_{α} para el cambio de $-OH$ a $-OCH_3$ y de $-CH_3$ a $-C_2H_5$, da excelentes resultados para la predicción del primer potencial de ionización, mientras que, para el caso del espectro electrónico, los resultados no fueron tan satisfactorios. Esta supuesta incompatibilidad del método, puede atribuirse a la limitación (debida a la falta de resultados experimentales) de tener que comparar los espectros teóricos, (que corresponden a la fase de vapor) con los espectros experimentales obtenidos en solución. Este problema es particularmente serio para el caso del $-OH$ y $-OCH_3$.

Para los sustituyentes $-CH_3$ y $-C_2H_5$, experimentalmente se

ha encontrado, que su intercambio en una molécula (benceno, por __ ejemplo) produce resultados muy semejantes, y aparentemente, el método no es capaz de reproducir diferencias tan pequeñas, debido a las razones expuestas al final de la sección II. A pesar de esto, la parametrización de los grupos $-C_2H_5$ y $-OCH_3$, proporciona una buena ilustración de la consistencia de las aproximaciones básicas del método, consistencia que podrá ser mejor constatada, cuando se obtengan los valores experimentales de los espectros, en fase vapor, de moléculas que contengan estos grupos.

VI.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Pariser, R. and Parr, R.G.; J. Chem. Phys.; 21, 466-71, (1953).
- 2.- Ibid, 767-76.
- 3.- Pople, J.A.; Trans. Faraday Soc.; 49, 1375-85, (1953).
- 4.- Roos, B. and Skancke, P.N.; Acta Chem. Scand.; 21, 233-42, ____
(1967)
- 5.- Clar, E.; Aromatische Kohlenwasserstoffe, Julius Springer, Berlin; (1952), 2nd. Ed.
- 6.- Platt, J.R.; J. Chem. Phys.; 17, 484, (1949).
- 7.- Doub, L. and Vandenbelt, J.M.; J. Amer. Chem. Soc.; 69, 2714, ____
(1947); 71, 2414, (1949).
- 8.- Sklar, A.L.; J. Chem. Phys.; 7, 339, 353, (1937); 10, 135, ____
(1942).
- 9.- Matsen, F.A. and co-workers; J. Amer. Chem. Soc.; 72, 5243, ____
5248, 5250, 5252, 5256, 5260, (1950)
- 10.- Platt, J.R.; J. Chem. Phys.; 19, 263, (1951).
- 11.- Jones, L.C. and Taylor, L.W.; Anal. Chem.; 27, 235, (1955).
- 12.- Pickett, L.W., Muntz, M., and McPherson, E.M.; J. Am. Chem. ____
Soc.; 73, 4862, (1951).
- 13.- Jaffé, H. and Orchin, M.
Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy.
a) pp. 175-7 b) pp. 177-8
John, Wiley and Sons, Inc.
N.Y. (1966).
- 14.- Fischer-Hjalmars, I.; J. Chem. Phys.; 42, 1962, (1965).

- 15.- Roos, B.; Acta Chem. Scand.; 21, 2318, (1967).
- 16.- Fischer-Hjalmars, I. and Sundbom, M.; Acta Chem. Scand.; 22, __
607, (1968).
- 17.- Grabe, B.; Acta Chem. Scand.; 22, 2237, (1968).
- 18.- Jensen, H. and Skacke, P.N.; Acta Chem. Scand.; 22, 2899, __
(1968).
- 19.- Højer, G.; Acta Chem. Scand.; 23, 2589, (1969).
- 20.- Skancke, A. and Skancke, P.N.; Acta Chem. Scand.; 24, 23, __
(1970).
- 21.- Seybold, P.G. and Fischer-Hjalmars, I.; Acta Chem. Scand.; 24, __
1373, (1970).
- 22.- Gropen, O. and, Skancke, P.N.; Acta Chem. Scand.; 23, 2685, __
(1969).
- 23.- Gropen, O. and Skancke, P.N.; Acta Chem. Scand.; 24, 1768, __
(1970).
- 24.- Sundbom, M.; Acta Chem. Scand.; 25, 487, (1971).
- 25.- Fischer-Hjalmars, I. and Meza, S.; Acta Chem. Scand.; 26, 2991,
(1972).
- 26.- Højer, G., Meza, S. and, Ruiz, M.E.; Acta Chem. Scand.; 27, __
1860, (1973).
- 27.- Roos, B.; Acta Chem. Scand.; 20, 1673, (1966).
- 28.- Ibid, 21, 1855, (1967).
- 29.- Roos, B. and Sundbom, M.; J. Mol. Spectrosc.; 36, 8, (1970).
- 30.- Henriksson, A., Roos, B. and Sundbom, M.; Theoret. Chim. Acta;
27, 303, (1972).
- 31.- Blomquist, J., Nordén, B. and Sundbom, M.; Theoret. Chim. Acta;
28, 313, (1973).

- 32.- Resultados aun no publicados.
- 33.- Brickwedde, F.G., Moskow, M. and Scott, R.B.; J. Chem. Phys.; 13, 547, (1945).
- 34.- Hehre, W.J., Radom, L. and Pople, J.A.; J. Amer. Chem. Soc.; 94, 1496, (1972).
- 35.- Turner, D.W.; Advan. Phys. Org. Chem.; 4, 31, (1966).
- 36.- Hammond, V.J., Price, W.C., Teegan, J.P. and Walsh, A.D.; Disc. Farad. Soc.; 2, 52, (1950).
- 37.- Petruska, J.; J. Chem. Phys.; 34, 1120, (1961).
- 38.- Backer, A.D., May, D.P., and Turner, D.W.; J. Chem. Soc. (B); 1968, 22.
- 39.- Field, F.H. and Franklin, J.L.; J. Chem. Phys.; 22, 1895, (1954).
- 40.- Kimura, K. and Nagakura, S.; Mol. Phys.; 9, 117, (1965).
- 41.- Klevens, H.B. and Platt, J.R.; ONR Technical Report (1953-54) Part. I, pp. 145-70, Laboratory of Molecular Structure and Spectra, Department of Physics, The University of Chicago.
- 42.- Sponer, H., Nordheim, G., Sklar, A.L. and Teller, E.; J. Chem. Phys.; 7, 207, (1939).
- 43.- Potts, W.J.; J. Chem. Phys.; 23, 73, (1955).
- 44.- Dearden, J.C. and Forbes, W.F.; Can. J. Chem.; 37, 1294, (1959).
- 45.- Forbes, W.F.; Can. J. Chem.; 39, 1131, (1961).
- 46.- The Sadtler, Standard Spectra. (Espectros # 861, 476, 2999, 234, 108, 2572, 60, 605 y 1365; El orden de los espectros es el mismo que el de la Tabla 4).

VI. 1) OBRAS CONSULTADAS

- 1.- Jaffé, H. and Orchin, M.
Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy.
John Wiley and Sons, Inc.
N.Y. (1966).
- 2.- Levine, I.N.
Quantum Chemistry.
2nd. Ed.; Vol. I
Allyn and Bacon, Inc.
Boston, (1974).
- 3.- Cotton, F.A.
Chemical Applications of Group Theory.
2nd. Ed.
John Wiley and Sons, Inc.
N.Y. (1970).
- 4.- Gould, E.S.
Mechanism and Structure in Organic Chemistry.
Holt, Rinehart and Winston.

ESTA TESIS SE IMPRIMIO POR COMPUTADORA EN LOS
TALLERES DE TESIS DE GUADALAJARA, S.A.
FRENTE A LA FACULTAD DE MEDICINA
MEDICINA # 25. CIUDAD UNIVERSITARIA.

TELEFONOS: 550-72-57

548-62-15

550-87-43

548-62-29

548-33-44

548-87-46