
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

FLUORESCENCIA DUAL DE N,N-DIMETILAMINO-4-
CIANO NAFTALENO Y APLICACIÓN A LA
DOCUMENTOSCOPIA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

P R E S E N T A

CHÁVEZ CORNEJO VICTOR OMAR.

MÉXICO, D.F.

2007



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.

JURADO ASIGNADO.

Presidente	Silvia de Jesús Mendoza Arellano.
Vocal	José Manuel Méndez Stivalet.
Secretario	Benjamín Ruiz Loyola.
1er sup.	Lino Joel Reyes Trejo.
2do sup.	Juan Raúl Álvarez Idaboy.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Edificio A. Laboratorio 4-D. Laboratorio de Química Experimental Aplicada y Edificio B. Unidad de Posgrado. Departamento de Física y Química Teórica.

Q. Benjamín Ruiz Loyola
Asesor

Dr. Miguel de Jesús Castro Martínez
Supervisor técnico

CHÁVEZ CORNEJO VICTOR OMAR
Sustentante

“Es una pena nuestra época.
Pues es más fácil desintegrar un
átomo que un prejuicio.”

Albert Einstein.

La preeminencia del amor.

1era Corintios-13.

Si yo hablase lenguas humanas y angélicas, y no tengo amor, vengo a ser como metal que resuena, o címbalo que retiñe.

Y si tuviese profecía, y entendiese todos los misterios y toda la ciencia, y si tuviese toda la fe, de tal manera que trasladase los montes, y no tengo amor, nada soy.

Y si repartiese todos mis bienes para dar de comer a los pobres, y si entregase mi cuerpo para ser quemado, y no tengo amor, de nada me sirve.

El amor es sufrido, es benigno; el amor no tiene envidia, el amor no es jactancioso, no se envanece; no hace nada indebido, no busca lo suyo, no se irrita, no guarda rencor; no se goza de la injusticia, mas se goza de la verdad.

Todo lo sufre, todo lo cree, todo lo espera, todo lo soporta.

El amor nunca deja de ser; pero las profecías se acabarán, y cesarán las lenguas, y la ciencia acabará.

Porque en parte conocemos, y en parte profetizamos; mas cuando venga lo perfecto, entonces lo que es en parte se acabará.

Cuando yo era niño, hablaba como niño, pensaba como niño, juzgaba como niño; más cuando ya fui hombre, dejé lo que era de niño.

Ahora vemos por espejo, oscuramente; mas entonces veremos cara a cara. Ahora conozco en parte; pero entonces conoceré como fui conocido.

Y ahora permanecen la fe, la esperanza y el amor, estos tres; pero el mayor de ellos es el amor.

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS.

Mt. 11.28-30: Venid a mí todos los que estáis trabajados y cargados, y yo os haré descansar. Llevad mi yugo sobre vosotros, y aprended de mí, que soy manso y humilde de corazón, y hallaréis descanso para vuestras almas; por que mi yugo es fácil, y ligera mi carga.

*Este trabajo va dedicado a ti Dios, padre mío, que has sabido darme amor, ternura, comprensión y consejos.

Por ti fui sacado del abismo; me hiciste nacer de nuevo por medio de tu hijo Jesucristo y ayudaste a darle sentido a mi vida TE AMO.

*A mi madre María de Lourdes, ángel que mandó Dios, el cual vio todos mis desvelos y me lleno de palabras dulces como la miel en los momentos más amargos de mi vida; la cual me enseñó que la vida es única, es bella y tengo que afrontarla con la mirada en alto, por siempre TE AMO.

*A mi padre Victor Alfredo, gracias por apoyarme incondicionalmente, por esperar éste momento con tal alegría y emoción. Gracias por la gran herencia que me has legado, espero no defraudarte, TE AMO, vas a ver que salimos adelante; éste triunfo es también tuyo.

*A ti maestro, mentor y más que eso amigo mío, te fuiste dejando huella profunda en mí, inesperadamente Dios te puso en mi camino y solo él pudo separarnos; Mario Alberto Maldonado Tapia, ¡pocos como tú!, ésta tesis es tuya porque le diste forma a base de regaños, enseñanzas, charlas amenas, pláticas profundas, consejos pero sobre todo con amor, espero tener la fortuna de volverte a ver haya donde estás descansando ahora, ¡hasta pronto!.

*Al doctor Miguel Castro Martínez por haberme tenido confianza y haber apoyado desde el principio éste proyecto; gracias por ser ante todo un amigo, otorgarme grandes enseñanzas, pláticas largas y discusiones maravillosas que han hecho retroalimentación en mí. Nunca tendré con que pagar todo lo que ha hecho, gracias.

*¡A mi rosa negra!, Lucila, no tengo palabras con que agradecer todo este tiempo de conocerte. Has estado en las buenas y en las malas, me has dado la mano para no hundirme. Estos últimos cinco meses (los más difíciles de toda mi vida), has llenado de sonrisas mi rostro, me has escuchado, apoyado y jamás me has juzgado; ¡ojalá nunca te pierda Luciernaguilla de la pradera! y tu Luz siga iluminando mi camino, éste triunfo es tuyo también.

*A mi hermano Alfredo Israel, sabes que eres pieza fundamental en mi vida, gracias por cambiar siempre una lágrima de mi rostro por una sonrisa, eres un engrane que sin él se atrofiaría mi máquina llamada vida, TE AMO, nunca cambies; espero que Dios nos guarde y me dé la bendición de vernos como cabezas de familias y sobre todo felices.

*A mi carnal Edgar, eres incondicional y la gran definición de amistad, en que no importan distancias ni tiempos sé que siempre vas a estar allí. Todas las cosas que hemos hecho, y también las veces en que no pude estar por “ñoño” se ven reflejadas en éste triunfo gracias por aguantar.

*A mi tía María de Lourdes Chávez, por ser un ángel para mí pues me apoyaste en una etapa crucial de la carrera y me diste consejos muy sabios; espero poder disfrutar más de tu compañía y aprender de ti. Tú eres un gran ejemplo para mí y tu tesis de doctorado que guardo entre mis más preciados tesoros fue la inspiración para que éste sueño sea realidad.

*A mis condiscipulos: Rodrigo, no tendré como agradecerte el que me hayas mostrado a Dios, me hayas dado tantos consejos y me otorgaras tu amistad.

A Fernando, César, Suzuki, Roberto, Flavio, Martha, Eda, Benjamín, Viridiana, Alma, César (hermano de Susuki), Alexa, Patricia, Xochitl, Abigail y a nuestro maestro Xavier López por esas largas horas de oración y enseñanzas, por los momentos agradables, por los domingos de voleibol y sobre todo por su amistad.

* A tres personas importantísimas en mi vida: Nancy, no necesito poner palabras pues todo lo que pueda expresar viene sobrando, sabes lo importante que eres, a veces las cosas no son como quisiéramos pero espero que Dios bendiga tú camino, ¡gracias por todo lo que vivimos Chapis!, éste triunfo es muy tuyo.

Rosa por brindarme tu amistad, escucharme y compartir tantas cosas en éste tiempo.

Wendy a la cual tuve la gran bendición de verte desde el primer mes de gestación de tu beba y compartir muchas cosas agradables.

*A mi compañero y amigo Israel Zavála Arvízu por haberme enseñado el mundo de la química cuántica y como en alguna ocasión me recalcó, enseñarme que “en la ciencia se observa, se describe y ante todo se comparte”, gracias por todo.

*Al psicólogo de la facultad de química Bob, que confió en mí durante muchos años, y apoyó mi carrera incondicionalmente, muchísimas gracias.

*A todos mis amigos de la facultad de Química, donde pasamos momentos inolvidables desde el SADAPI grupo 16, siendo un honor y una alegría seguir conociéndolos y compartiendo grandes cosas Leonardo “Pollo”, Elizabeth “Pecas”, Juan “Mampo”, Liliana “Chichara”, Jorge “George”, Rosalba “Rosse”, Víctor “Tito”, Antonio “Toña”, Miguel “Micke”, Víctor “Muñeco”, Rocío “Chío”, Julio “Julius”, Juana “Juanita”, Daniel, Jessica, Rogelio “Roger”, Nayeli “Ñoña”, Vicky, Demetrio, Oswaldo, Carlos “Memo”, Karina “Kary”, Ilianita, a la Polla y a Elizet.

*A mis tíos Ana, Javier, Ricardo, Maricela, Antonio y Cristina; a mis primos Cecilia, Ana, David y Maricela. A mis sobrinos Alexis, Andrés, Santiago y Adán. Gracias por todo y ser como son cada uno de ustedes, es un honor pertenecer a ésta familia.

*A mis abuelas Ana y Casta, a mi abuelo Salvador, los llevo en mi corazón y los amo. A mis tíos Jaime, Salvador, Juan, Carlos y Raúl, a mi sobrinita Maria Magdalena “Malenita” aunque ya no están conmigo físicamente se que están muy orgullosos y los siento a lado mío.

*A la maestra María del Rayo y al Maestro Benjamín Loyola, por abrirme las puertas del laboratorio, por aguantar los olores a Naftaleno y brindarme su gran apoyo, así como sus consejos.

*A los integrantes del laboratorio 4D donde pasé horas y horas aprendiendo de todos y cada uno de ustedes; gracias por todo Noé, señor Raúl y Teresita.

*Al equipo de investigación de Posgrado del doctor Miguel Castro, compañeros y amigos míos Inés, Leticia, Manuel, Jesús Zavala, Israel, Rodrigo, Miguel, Rocío, Jorge Morgado, Jorge, Julián, gracias por sus consejos, pláticas y enseñanzas.

*A mis compañeras de laboratorio y amigas Eunice, Angela, Elizabeth y Karen gracias por hacer amena mi estancia en el lab y brindarme su amistad.

*A los integrantes del colegio de profesores Claudia, Alejandra y Moisés, gracias por el tiempo en el colegio, aprendí mucho de ustedes y es un honor el tener su amistad.

*A mis amigos Erick “Ebrick”, Benjamín “Memo”, Enrique, Cuauhtémoc, Luis, Arturo, Alicia, Arturo “el ruquito”, Eduardo, al “Goyín”; por los ratos agradables y las desveladas platicando de cualquier cosa menos de responsabilidades, haciendo las tristezas a un lado.

*A la familia García Juárez por todo el tiempo donde cada uno me brindó su confianza, su respeto y su amor.

*Al Doctor Lino Joel por sus correcciones a éste trabajo y por sus finísimas atenciones.

*A mis compañeros y amigos de carrera Cuahémoc, Zaira, Lidia, Samantha, Franz, Macías, Leonila, Javier Belmont, Efraín, Thalia, Rodrigo, Omar y a todos los que se me hayan ido, por hacer de la facultad mi segunda casa y apoyarme.

*Un agradecimiento especial para el laboratorio USAI pues sin ésta parte de la facultad no podría haber llevado a cabo las caracterizaciones de mis compuestos.

*A la DGSCA por el acceso a la supercomputadora Silicon Graphics Origin 2000/32 y a la supercomputadora Kan Balam.

*Finalmente un agradecimiento grandísimo al PAPIIT el cual apoyó éste proyecto por medio de las becas otorgadas en el proyecto No. IN107905-3 etapa 17 y 18.

ÍNDICE GENERAL.

• OBJETIVOS.	
A) Objetivo General -----	1
B) Objetivo Particular -----	1
• INTRODUCCIÓN. -----	2-4
• ANTECEDENTES.	
1.- Sellos de seguridad en documentos oficiales y su importancia en el ámbito de la documentoscopia. -----	5-9
2.- Compuestos que presentan Fluorescencia Dual. -----	9-13
• MARCO TEÓRICO.	
1.- Las aminas y su reactividad -----	14-19
3.- Estudios teóricos de los sistemas que presentan fluorescencia dual -----	19- 47
• PARTE EXPERIMENTAL.	
1.- Síntesis del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno -----	48-64
2.- Espectros de absorción de los compuestos sintetizados -----	64- 65
3.- Elaboración de la tinta industrial -----	65- 68
• RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS. -----	68- 71
• PARTE DE QUÍMICA TEÓRICA.	
1.- Estudio del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno mediante cálculos teóricos a diferentes niveles en el estado basal, LE y TICT -----	72- 100
2.- Evaluación de las cargas de Mulliken -----	101
3.- Determinación de interacción de puente de hidrógeno intramolecular (enlace no convencional) entre el N-H del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno -----	102- 105

4.- Metodología de la Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT) -----	105- 109
5.- Conjunción de la parte experimental con los cálculos teóricos -----	110-112
• RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS. -----	112-119
• CONCLUSIONES -----	120-121
• APÉNDICES Y TABLAS -----	122-137
• BIBLIOGRAFÍA -----	138-143

GLOSARIO.

A

A: Absorbancia.

Å: Armstrong

AIM2000: Software de Átomos en Moléculas 2000 utilizado para la determinación de interacciones de tipo puente de hidrógeno.

Ang. Dihedro: Angulo dihedro formado por los átomos C22N17C5C18 y que se calcula haciendo la resta de $180^\circ - \text{C22N17C5C18}$.

Angulo τ : Ángulo de rotación formado por el promedio de los ángulos dihedros de $\text{C18N17C10C13} + \text{C22N17C10C4} / 2 = \tau$ para el caso del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

A.U.: Unidades Atómicas.

B

B3LYP: Funcional Híbrido.

BCP: Punto Crítico de Enlace.

C

°C: Grados Centígrados.

C: Concentración.

C₃: Simetría utilizada para que el grupo electrodonador (amina terciaria) se encuentre perpendicular con respecto al plano del sistema aromático correspondiente.

CASPT2: Teoría Perturbacional en el Espacio Activo Completo 2.

CH₂Cl₂: Diclorometano.

CH₃COOH: Ácido acético.

(CH₃)₂SO₄: Sulfato de dimetilo.

CI: Interacción de Configuraciones.

CI: Intersección Cónica.

ClH: Ácido clorhídrico.

cm^{-1} : centímetros a la menos uno.

C-N: Enlace sencillo del carbonitrilo.

CT: Transferencia de Carga.

CuCN: Cianuro de cobre.

D

D: Debyes.

DFT: Teoría de los Funcionales de la Densidad.

DMABN: N,N-dimetilamino-4-ciano benceno.

DMABNCN: N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

E

E: Energía total del sistema.

E_{Total} : Energía total.

eV: Electrón volts.

Enlace σ N-C: Enlace sencillo entre el nitrógeno de la amina donadora de carga y el carbono del sistema aromático.

Estado tipo L_a : Otra forma en que los fotofísicos nombran al estado CT.

Estado tipo L_b : Otra forma en que los fotofísicos nombran al estado LE.

Estado S_1 : Estado al cual muchos fotofísicos se refieren como estado CT (Estado de transferencia de Carga). Muchos otros lo toman como un estado intermedio entre el estado LE y el CT donde se lleva a cabo la relajación geométrica.

Estado S_2 : Estado al cual muchos fotofísicos se refieren como el estado LE (Estado Localmente Excitado). Y muchos lo toman como un estado anterior al LE.

Estructura FC: Estructura de tipo Franck-Condon.

Excitación tipo 1^1B : Nomenclatura que se utiliza para describir al estado LE.

F

f: Oscillator strength (fuerza de oscilación).

F_1 : Oscillator strength (fuerza de oscilación) la cual nos da la intensidad de la emisión dentro del sistema en un estado excitado.

Fe: Hierro puro.

Fuß: Apellido del autor.

G

g: gramos.

Gap: Diferencia de energías entre el estado LE y CT.

Gaussian 03: Software utilizado para la realización de los cálculos químico-cuánticos.

GEA: Funcional de Aproximación de Energía por Gradientes.

GGA: Funcional de Aproximación por Gradiente Generalizado.

Grupo NH₂: Grupo Amino.

H

\hat{H} : Hamiltoniano.

H₃C(CO)₂OCH₃: Anhídrido acético.

HF: Hartree-Fock.

HNO₃: Ácido nítrico.

HOMO: Orbital Molecular Ocupado de más Alta Energía.

H₂SO₄: Ácido Sulfúrico.

I

IR: Espectroscopia de Infrarrojo.

K

K_b: Constante de basicidad.

Kcal/mol: Kilocalorías por mol.

L

l: Longitud de celda.

LDA: Aproximación de Densidad Local.

LSDA: Aproximación de Densidad de Espín Local.

LUMO: Orbital Molecular Ocupado de más Alta Energía.

LYP: Funcional Lee, Yang y Parr.

M

M: Molar (moles/litro).

mL: mililitro.

MP2: Teoría post Hartree-Fock llamada Muller-Plasat 2.

N

NaNO₂: Nitrito de Sodio.

NaOH: Hidróxido de Sodio.

nm: nanometro.

P

PICT: Transferencia de Carga Intramolecular Planar.

ppm: Partes por millón.

PM3: Nivel de cálculo químico-cuántico semiempírico.

R

RCP: Punto Crítico de Anillo.

Rf: Índice de retención.

RICT: Rehibridización por Transferencia de Carga Intramolecular.

RMN H^1 : Resonancia Magnética Nuclear de protón.

$R_4N^+X^-$: Sal cuaternaria de amonio.

RX: Grupo halogenuro de alquilo donde X= Br, I, u otro halógeno.

RX: Rayos X.

S

S_0 : Estado basal.

T

\hat{T} : Operador de energía cinética.

TDDFT: Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo.

TICT: Transferencia de Carga Intramolecular por Torsión.

U

UB3LYP: Optimización no restringida hecha con el funcional híbrido B3LYP.

UV visible: Región del Ultravioleta visible.

V

\hat{V} : Operador de energía potencial.

VWN: Funcional Local Vosko, Wilk y Nusair.

W

WICT: Transferencia de Carga Intramolecular por cambio en el Ángulo Dihedro.

Símbolos.

$\sigma = \alpha, \beta$: Espín α (+1/2) o espín β (-1/2).

ϵ : Absortividad molar.

μ : Momento dipolo.

ν : Frecuencia de vibración.

δ : Frecuencia de desplazamiento.

α : Hidrógeno alfa del naftaleno.

ΔE : Delta de energía o diferencia de energía.

π : Enlace doble de tipo sp^2 por ejemplo; los enlaces dobles del benceno son de tipo π .

π^* : Enlace π excitado.

λ : Longitud de onda.

OBJETIVOS

A) OBJETIVO GENERAL.

Síntesis y caracterización experimental y teórica, de especies moleculares que presenten el fenómeno de fluorescencia dual, específicamente se estudiará el N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno (que tiene amplias aplicaciones dentro del ámbito forense, particularmente en el ramo de la documentoscopia, la cual es la rama de la criminalística especializada en el estudio de los documentos y sus posibles alteraciones, para determinar su autenticidad o su falsedad).

B) OBJETIVOS PARTICULARES.

- 1.- Sintetizar la molécula de N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno por medio de una ruta sintética que parte de naftaleno como materia prima.
- 2.- Llevar a cabo un estudio teórico de la molécula sintetizada para comprender el fenómeno de fluorescencia dual presentado por ésta especie.
- 3.- Determinar las estrategias teóricas que permitan elucidar y estudiar el fenómeno de fluorescencia dual presentado.
- 4.- Analizar los resultados tanto experimentales como teóricos con el fin de determinar las características estructurales, electrónicas y energéticas responsables del comportamiento fotoquímico del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

INTRODUCCIÓN.

Este trabajo de tesis surge debido a la problemática nacional de la falsificación de documentos, que es un problema que actualmente nos involucra a todos ya que algún día hemos sido víctimas de éste delito o posiblemente seremos víctimas de él.

En la actualidad diversos documentos cuentan con diferentes tipos de sellos de seguridad que van desde cintas magnéticas, barras de identificación, tipos de hologramas hasta tintas fluorescentes buscando con esto salvaguardar la autenticidad del documento en cuestión. Desafortunadamente esto no se ha logrado de manera permanente, pues la mayoría de las personas que se dedican a éste delito o bien tienen un buen equipamiento o cuentan, desafortunadamente con conocimientos científicos que no aplican de manera ética poniéndose de lado de los transgresores de la ley.

Es así que surge la necesidad de buscar una nueva sustancia cuya aplicación como sello de seguridad sea un buen paso para desarrollar nuevos métodos para obstaculizar en gran parte la falsificación de documentos oficiales, ésta debe de cumplir con la característica de ser barata, innovadora y de fácil aplicación.

El N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno cumple con éstas características; es barato porque su método sintético, aunque largo, es muy accesible, es innovador debido a que presenta un fenómeno llamado fluorescencia dual que ha sido y sigue siendo estudiado por muchos investigadores en la actualidad, cuyo auge en diversas ramas científicas ha sido muy grande y bien aceptado, siendo por último de fácil aplicación ya que se desarrolló como una tinta industrial que tuviera a ésta sustancia como componente principal desarrollándose en ésta el fenómeno deseado.

La fluorescencia dual del N,N-dimetilamino-4-ciano benceno (DMABN) por sus siglas en inglés y de otros compuestos relacionados estructuralmente, han llamado la atención de los fotofísicos, los fotoquímicos y de los científicos en general desde su descubrimiento hecho por Lippert¹⁻⁶.

La importancia de éste fenómeno redunda en su potencial aplicación en el área de la óptica, de las tintas, del estudio de la conversión fotoquímica, estudios de bioquímica molecular, entre otras muchas áreas².

De acuerdo con el concepto introducido por Grabowski et al. la aparición de una emisión de baja energía en éste tipo de compuestos es debida a una rotación del grupo donador dimetilamino del enlace sencillo que lo une al sistema aromático correspondiente. Esto crea una resonancia de la densidad electrónica a través del sistema aromático que llega hasta el grupo aceptor que regularmente es un grupo carbonitrilo u homólogo, produciéndose de esta forma la fluorescencia dual (figura 1.1).

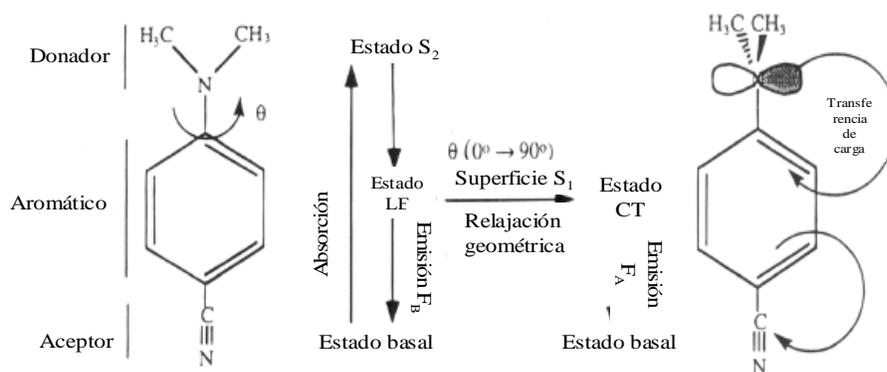


Figura 1.1: Esquema que representa el fenómeno de la fluorescencia dual.

Zachariasse interpretó ésta emisión dual como un pseudo efecto de tipo Jahn-Teller inducido por el solvente utilizado, lo cual fue cuestionado por varios grupos de investigación. Algunos de éstos intentaron explicar las

observaciones experimentales mediante cálculos teóricos, pero sus esfuerzos fracasaron⁷⁻¹⁰.

Es así que desde la aparición de la química teórica han surgido varios modelos cuyo fin es poder predecir el porqué y como ocurre éste fenómeno tan intrigante para la ciencia. Uno de ellos es en el que se basa ésta tesis el cual lleva por nombre "modelo de la Transferencia de Carga Intramolecular por Torsión" (TICT por sus siglas en inglés), el cual se basa en la propuesta de Grabowski arriba mencionada.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.

1.- Sellos de seguridad en documentos oficiales y su importancia en el ámbito de la documentoscopia.

Diferentes tipos de problemáticas han llegado junto con el surgimiento de documentos indispensables para nuestra vida diaria como lo son actas de nacimiento, actas de matrimonio, cédulas profesionales, credenciales de elector, pasaportes, tesis, papel moneda, entre otros sin los cuales no tendríamos identidad ni podríamos llevar a cabo diferentes tipos de transacciones desde pagar en un banco hasta comprar algún bien o servicio.

Una de éstas problemáticas es la ya tan comentada falsificación de documentos dentro de nuestra sociedad, la cual afecta a todos los niveles socioeconómicos y no distingue entre sexo ni edad, produciéndose de tal manera un tema de seguridad nacional no solo en nuestro país sino alrededor de todo el mundo.

Es así como surge la necesidad de implementar distintos tipos de sellos de seguridad los cuales dan características especiales a los diferentes documentos con la meta de hacerlos infalsificables, dentro de los cuales se encuentran hologramas, hilos de seguridad, registros perfectos, microimpresiones, códigos de bloques, impresiones intaglio, fibrillas de colores, confeti iridiscente, marcas de agua, hilos denominativos, papel no fluorescente y tintas fluorescentes, siendo éste último el sello de seguridad en documentos de suma importancia para nuestro estudio.

Las características de los sellos de seguridad descritos son los siguientes:

- a) **Hologramas:** Son aditamentos en tercera dimensión en forma de sellos que permiten ser a un documento único y a contraluz se permite ver diferentes aspectos como leyendas, paisajes en particular, o personajes que forman parte de éste sello.
- b) **Hilos de seguridad:** Son hilos que miden aproximadamente 1 milímetro de ancho (dependiendo del documento), éste es fácilmente visible al observar el documento o el papel moneda a trasluz y tiene la característica de encontrarse dentro del papel.
- c) **Registros perfectos:** A trasluz se puede observar que algunas impresiones de ambos lados del documento o billete, coinciden con exactitud y forman diferentes tipos de leyendas o números denominativos.



- d) **Microimpresiones:** Son impresiones de un tamaño muy pequeño que pueden no ser muy visibles a simple vista, necesitándose así de un lente de aumento para poder distinguirlos detalladamente dentro del documento o billete.



- e) **Códigos de bloques:** Está formado por pequeños rectángulos oscuros de tinta magnética, en el caso de los billetes éste sello se

utiliza para procesar cuentas en equipos automáticos, en otros documentos podrían tener la misma función.



- f) **Impresiones intaglio:** Este tipo de impresión confiere a la superficie del papel un relieve que es perceptible al frotar la yema de los dedos y que con un poco de habilidad puede detectarse la falsificación del documento.



- g) **Fibrillas de colores:** Son pequeñas fibras incrustadas en el papel y distribuidas al azar. Algunas de estas fibras son visibles a simple vista, mientras que el resto son fluorescentes y sólo pueden ser observadas bajo luz negra (ultravioleta).

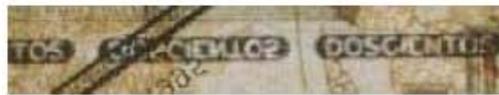


- h) **Confeti iridiscente:** Son pequeños círculos brillantes que cambian de color al ser observados desde ángulos diferentes.
- i) **Marcas de agua:** Es una imagen que se agrega en el papel al momento de su fabricación. Dicha imagen corresponde a la efigie o

emblema de la institución correspondiente o en el caso de los billetes a la efigie que corresponde a cada denominación. Este elemento es fácilmente visible al observar cada billete a trasluz.



- j) **Hilos denominativos:** Mide un milímetro de ancho. Se le llama "denominativo" porque, al ser observado a trasluz, en él puede leerse la denominación del billete que le corresponde, en el caso de otros documentos éste hilo puede presentar diversas leyendas.



- k) **Papel no fluorescente:** Es simplemente papel cuya composición no muestra fluorescencia, esto con el fin de no interferir con el siguiente sello de seguridad.
- l) **Tinta fluorescente:** En la impresión del "reverso" de los documentos o billetes, se incluye tinta fluorescente que resalta a la vista cuando es observada bajo luz negra (ultravioleta).



A pesar de toda esta gama de sellos de seguridad, la infalsificabilidad de diversos documentos y papel moneda se ha visto rebasada por los distintos grupos de falsificadores profesionales los cuales cuentan con tecnología de punta y conocimientos suficientes tanto técnicos como científicos para

reproducir los diferentes sellos de seguridad a tal grado que ya no se sepa cuando un documento es auténtico o simplemente es obra de éstos delincuentes organizados.

Por ésta razón éste trabajo presentado se suma al combate de éstos hechos delictivos proponiendo un sello de seguridad nuevo el cual cuente con un fenómeno de fluorescencia dual el cual llamaremos "tinta difluorescente", la cual cuenta con las siguientes características:

- a) Económicamente la obtención del producto es barata pues los reactivos no son demasiados, muchos de ellos se utilizan en más de uno de los pasos de la ruta sintética, además de obtenerse buenos rendimientos.
- b) Este compuesto cumplirá con el objetivo de ser utilizado como sello de seguridad para documentos oficiales y será de fácil aplicación.
- c) En cuestión de que éste compuesto pueda ser aplicado en contra de la falsificación de documentos, éste cumplirá con la especificación de ser una sustancia de difícil duplicación pues son muchos los pasos sintéticos lo cual dificultará a los diferentes tipos de falsificadores su reproducción.
- d) El fenómeno que presenta el cual es la fluorescencia dual, necesita de conocimientos científicos fuertes para su comprensión y aplicación por parte de las personas que desarrollen dicha tinta.

2.- Compuestos que presentan Fluorescencia Dual.

2.1. Fluorescencia dual, el fenómeno.

La fluorescencia dual del 4-N,N-dimetilamino benzonitrilo (DMABN), el cual exhibe una banda "anómala" fue descubierta por Lyppert 40 años atrás.

Estas características se han encontrado en muchas más moléculas que están estructuralmente relacionadas con el DMABN y en otros sistemas donadores-aceptores de electrones.¹¹

La fluorescencia dual es un fenómeno que no se ha logrado detectar plenamente en la fase gaseosa, lo cual indica que las interacciones soluto-solvente juegan un papel importante en este tipo de sistemas.

Grabowski y colaboradores propusieron que la fluorescencia "anómala" era originada por un relajamiento de un estado excitado donde el grupo amino es rotado 90° con respecto al plano del benzonitrilo, resultando un estado de Transferencia de Carga Intramolecular por Torsión (TICT), por sus siglas en inglés.¹²⁻¹³

El carácter de transferencia de carga del estado excitado, que es una característica común en todas las descripciones del fenómeno de la fluorescencia dual, es derivado de la observación de grandes momentos dipolo del estado excitado.

Cuando la hipótesis original de la TICT fue formulada, se asumió que el DMABN tenía una conformación planar en el estado basal.

Recientemente se ha demostrado que la fluorescencia anómala (Transferencia de Carga o CT) solo ocurre en compuestos con estados S1 y S2 de tipo capa cerrada y que la carga del nitrógeno promueve que la configuración piramidal de la amina, pase a una geometría plana. Esto constituye una coordenada de reacción importante para la transferencia de carga intramolecular.

Por ende, éste modelo fotofísico ha sido cuestionado, uno de estos cuestionamientos fue hecho en el año de 1995 por Luis Serrano, Bjorn Roos y Roland Lindh, los cuales llevaron a cabo un estudio teórico extensivo con un

método mecánico cuántico muy preciso llamado CASPT2 (Completo Active Space Perturbational Theory² o Teoría Perturbacional en el Espacio Activo Completo²) el cual toma en cuenta la Teoría Perturbacional que es capaz de calcular la función de onda de primer orden y la energía de segundo orden en el espacio completo **CI (interacción de configuraciones)**, el cual es un método altamente preciso, lo cual acerca aún más a la realidad los cálculos teóricos llevados a cabo por ellos⁶.

Las observaciones principales a las que llegaron son las siguientes:

- a) El giro del enlace σ N-C en este tipo de moléculas es un modo de relajación esencial para poder disminuir la energía del estado excitado CT.
- b) La proximidad de los estados S₁ y S₂ es necesaria para promover la reacción del estado tipo Franck-Condon alcanzado después de la absorción de la luz al estado de emisión CT.¹⁸

Como un modelo alternativo, está la transferencia de carga intramolecular planar (PICT) que fue propuesta por el equipo de trabajo de Zachariasse, el cual fue aceptado por muchos años.^{7-10,14-17} En el modelo PICT, el "gap" o diferencia de energías entre el S₁(LE) y el S₂(CT) en la región de Franck-Condon (FC) determina la capacidad del sistema para efectuar una transferencia de carga CT.

Esto es, un gap pequeño dará lugar a la CT, la cual es debida a la interacción vibrónica inducida por el ángulo dihedro del grupo amino.

En este modelo, la torsión del grupo amino no fue tomada como un factor esencial. Mientras que el valor del ángulo dihedro para la conformación planar

del grupo amino fue el parámetro importante. Ellos también examinaron las propiedades de emisión de diferentes tipos de derivados rígidos del DMABN.

Otros tipos de relajaciones estructurales en el estado excitado CT han sido propuestos más recientemente en base a cálculos teóricos, como es la torsión en el estado excitado del grupo carbonitrilo de diferentes tipos de moléculas. Este modelo se llamó **RICT¹⁸ (Rehibridización por transferencia de carga intramolecular)** el cual actualmente está descartado.

Un último modelo que ha causado revuelo es el WICT (por sus siglas en inglés) que es el modelo de Transferencia de Carga Intramolecular el cual es debido al cambio en el Ángulo Dihedro. Los modelos WICT y TICT describen el fenómeno de fluorescencia dual de manera adecuada; el cuestionamiento es ¿cuál de los dos lo describe plenamente?.

Actualmente la espectroscopia de energía de pérdida del electrón (EEL) ha sido empleada para estudiar los estados excitados en la fase gaseosa. Las reglas de selección de los relajamientos de éste método permiten, en muchos casos la observación del dipolo y/o de las transiciones prohibidas, esto en conjunto con los cálculos teóricos da una información espectroscópica más completa que la fotoabsorción.

En la actualidad todos los resultados tanto experimentales como teóricos obtenidos pueden ser usados para hacer modelos teóricos que puedan resolver el problema de comprensión del fenómeno de la fluorescencia dual de manera exacta y significativa¹⁸.

En las moléculas que presentan el fenómeno de fluorescencia dual, hay una excitación en el UV visible usando solvente de una determinada polaridad. Esto produce un espectro de emisión con dos bandas de fluorescencia: Una con la longitud de onda pequeña usual de Stockes (asignada al estado

excitado del bencenoide de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, estado de tipo L_b o también conocido como el estado localmente excitado (LE)), y una segunda banda localizada a un alto valor de longitud de onda "roja" (atribuida a un estado de emisión proveniente de una transferencia de carga intramolecular de alta polaridad (ICT) o también llamado estado de tipo L_a).

La fluorescencia dual depende de la energía relativa de los dos estados, lo cual puede ser dependiente de la polaridad del solvente utilizado. Como una consecuencia, la intensidad de la fluorescencia anómala se incrementa conforme la emisión normal disminuye ya que la polaridad del medio se ve incrementada.

El mecanismo que hay detrás de cada uno de los fenómenos es muy complejo y ha sido sujeto de muchos estudios tanto experimentales¹⁹⁻²⁵ como teóricos como ya se comentó anteriormente.²⁶⁻³⁰

Los estudios se han basado centralmente en los siguientes puntos:

- a) Las estructuras moleculares y electrónicas de las especies que sufren el estado ICT.
- b) La naturaleza del paso de reacción adiabático que conecta a las especies de tipo LE al estado emisor ICT.
- c) La naturaleza del paso no adiabático (recientemente documentado por Fuß²⁶), por medio de una intersección cónica (CI), la cual conecta la estructura FC en S_2 con las especies LE e ICT que se emiten de S_1 .

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.

1.- Las aminas y su reactividad.

1.1 *Estereoquímica del nitrógeno.*

Las aminas son simplemente amoniaco con uno o más hidrógenos reemplazados por grupos orgánicos. El nitrógeno utiliza orbitales sp^3 que se dirigen hacia los vértices de un tetraedro. Tres de estos solapan orbitales tipo s de hidrógenos o carbonos, mientras el cuarto contiene un par de electrones no compartidos, denominado "par solitario". En consecuencia las aminas son piramidales como el amoniaco y tienen casi los mismos ángulos de valencia, que son de 108° en trimetilamina.

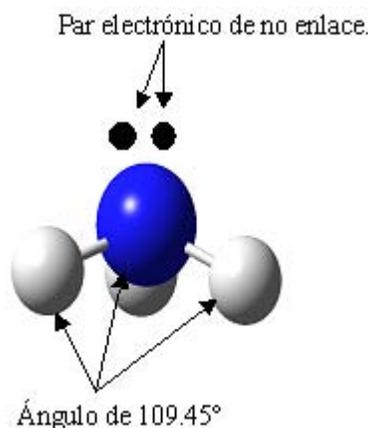


Fig.1.2: Molécula de amoniaco con su ángulo y par electrónico.

1.2 *Reactividad.*

Al igual que el amoniaco, los tres tipos de aminas contienen nitrógeno que posee un par de electrones no compartidos, por lo que son químicamente muy semejantes al amoniaco.

La tendencia del nitrógeno a compartir este par de electrones es la base de todo el comportamiento químico de las aminas: basicidad, acción nucleofílica (tanto en las sustitución alifática como en la del acilo) y alta reactividad de los anillos aromáticos con grupos amino o amino sustituidos.

1.3 Estructura y basicidad.

Las aminas son más básicas que los alcoholes, éteres, ésteres, etc; por la misma razón que el amoníaco es más básico que el agua: el nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno y puede ceder más fácilmente su par electrónico acomodando mejor la carga positiva del ion.

Una amina alifática es más básica que el amoníaco, porque los grupos alquilo liberadores de electrones tienden a dispersar la carga positiva del ion amonio sustituido, estabilizándolo de una manera más eficiente que el ion amonio no sustituido. Por consiguiente, un ion amonio es estabilizado por liberación de electrones del mismo modo que un carbocatión. Por lo tanto, podemos considerar que un grupo alquilo empuja electrones hacia el nitrógeno, dejando así más disponible al cuarto par para ser compartido con un ácido.

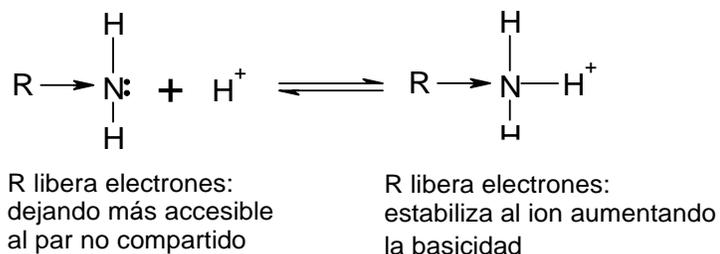


Figura. 1.3: Protonación de aminas primarias.

Ahora surge una pregunta ¿cómo se justifica el hecho de que las aminas aromáticas son bases más débiles que el amoníaco?

Se verá que tanto el amoníaco como el ion amonio pueden representarse de manera adecuada utilizando una sola estructura:

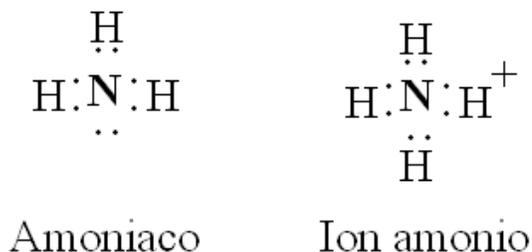


Figura. 1.4: Protonación del amoniaco.

La anilina y el ion anilinio contienen un anillo bencénico, por lo que son híbridos de las estructuras de Kekulé I, II, III y IV, respectivamente. Esta resonancia se supone que estabiliza por igual a la amina y su ion.

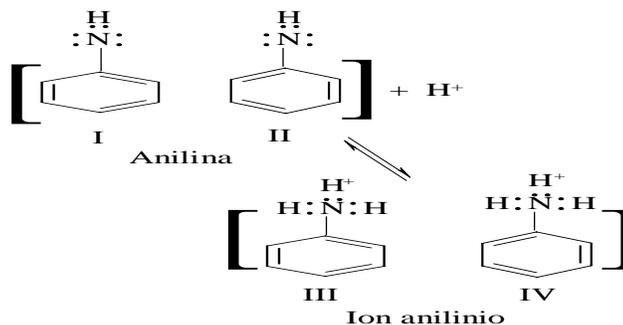


Figura. 1.5: Estabilización de la anilina y su ion correspondiente.

Esta resonancia disminuye el contenido energético de cada especie en la misma cantidad de kilocalorías por mol, de manera que no afecta a la diferencia de sus energías, es decir que se mantiene el mismo ΔG de ionización.

Sin embargo hay que considerar estructuras adicionales. Para explicar el poderoso efecto activante del grupo NH_2 en la sustitución electrofílica aromática, suponemos que el carbocatión intermediario es estabilizado por estructuras que contienen un doble enlace entre el nitrógeno y el anillo; la contribución de estas estructuras sencillamente indican la tendencia del nitrógeno a compartir su cuarto par de electrones y aceptar una carga positiva. El grupo $-\text{NH}_2$ tiende a compartir electrones con el anillo, no sólo en

el carbocatión, que es el intermediario en la sustitución electrofílica aromática, sino también en la molécula de anilina propiamente dicha.

Por ende, la anilina no sólo es un híbrido de las estructuras I y II, sino también de V, VI y VII. La contribución de las tres estructuras V, VI y VII estabiliza a la amina de un modo no posible para el ion amonio: la resonancia rebaja así el contenido energético de la anilina en mayor grado que el ion anilinio.

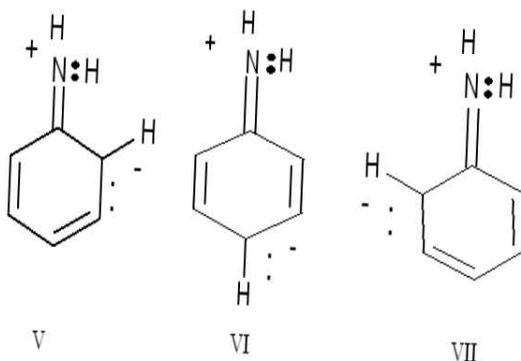


Figura 1.6: Estabilización de la anilina por resonancia.

El efecto neto es el desplazamiento del equilibrio en la dirección de menor ionización, es decir, hacer menor el valor de K_b . Ver figura 1.7

La baja basicidad de las aminas aromáticas se debe, por tanto, al hecho de que la amina se estabiliza por resonancia más que el ion.

Además, la anilina es una base más débil que el amoniaco, porque el cuarto par de electrones se encuentra comprometido parcialmente con el anillo, por lo que está menos disponible para ser compartido con un ion hidrógeno .

La tendencia del grupo $-NH_2$ de liberar electrones hacia el anillo aromático (por resonancia) hace que éste sea más reactivo ante un ataque electrofílico, por lo tanto también esto reduce la basicidad de la amina.

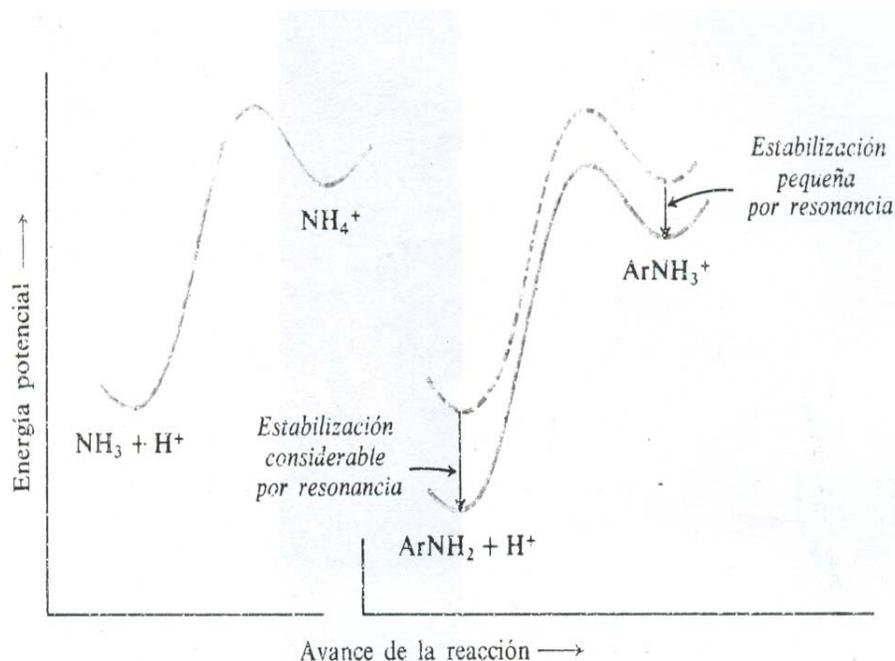


Figura 1.7: Estabilización por resonancia de las aminas primarias.

1.4 Metilación exhaustiva.

Al igual que el amoníaco, una amina puede reaccionar con un halogenuro de alquilo; el producto es una amina del tipo superior siguiente. El halogenuro de alquilo sufre una sustitución nucleofílica.

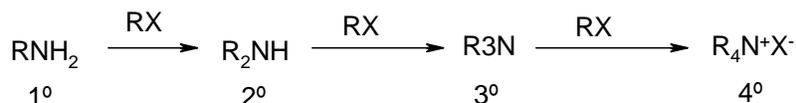


Figura 1.8: Metilación de los diferentes tipos de aminas.

Las sales de amonio cuaternarias son los productos finales de la alquilación del nitrógeno y tienen la fórmula $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$. Hay cuatro grupos orgánicos unidos covalentemente al nitrógeno, y la carga positiva de este ion queda neutralizada por algún ion negativo (en este caso el halógeno correspondiente).

Cuando se trata una sal de una amina primaria, secundaria o terciaria con ion hidróxido, el nitrógeno libera un ion hidrógeno, que queda en forma de amina. El ion de amonio cuaternario, en cambio, no teniendo ningún protón que entregar, no es afectado por el hidróxido³¹.

3.- Estudios teóricos de los sistemas que presentan fluorescencia dual.

Los cálculos *ab-initio* dentro de la Teoría del Orbital Molecular es una fuente reconocida de información cuantitativa, alternativa a las técnicas experimentales. Los avances en los algoritmos para realizar cálculos *ab-initio*, así como el incremento en el poder de cómputo han hecho que el costo de realizar un cálculo descienda hasta 100,000 veces, lo cual permite considerar el estudio de un mayor número de sistemas y obtener mayor confiabilidad en las predicciones. Al realizar un cálculo es necesario establecer un compromiso entre la precisión que se requiere y el costo computacional que se puede enfrentar.

El objetivo principal de la química cuántica es la aplicación rigurosa de los postulados de la mecánica cuántica al estudio de diferentes tipos de sistemas moleculares con el fin de obtener un mayor entendimiento a nivel molecular de los fenómenos ó propiedades exhibidas. En mecánica cuántica la descripción detallada de un sistema molecular se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, q, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}, q, t) \quad (3.1)$$

tal que $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$;

$$q = (q_1, q_2, \dots, q_n);$$

$$q_1 = r_1, \sigma_1 \text{ etc.},$$

$$\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$$

$$\hbar = h / 2\pi$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano del sistema, compuesto por los operadores de energía cinética, \hat{T} , y potencial, \hat{V} . q corresponde a las coordenadas espaciales, r , y de espín, σ , para un sistema de N -electrones. \mathbf{R} representa las coordenadas de los M núcleos en el sistema; h es la constante de Planck y t es la coordenada del tiempo.

$\Psi(\mathbf{R}, q, t)$ son las funciones de onda (o de estado) encontradas en la solución de la ecuación de Schrödinger (ec. 3.1). En adelante, por simplicidad, toda ecuación se expresa en unidades atómicas ($\hbar^2/2m = 1$).

3.1 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

Si el hamiltoniano, \hat{H} , no depende del tiempo explícitamente, como es el caso de estados estacionarios, la ecuación (3.1) se reduce a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ec. 3.2).

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{R}, q) = E \Psi(\mathbf{R}, q) \quad (3.2)$$

Donde E es la energía total del sistema y \hat{H} es el operador hamiltoniano que consta de varios componentes de la energía.

En la mayoría de los casos, las soluciones a la ecuación de Schrödinger son muy complicadas, de ahí que solo sea posible resolver dicha ecuación en forma aproximada.

3.1.a Aproximación de Born-Oppenheimer.

Una primera aproximación se basa en desacoplar el movimiento nuclear electrónico. Debido a que la masa de un núcleo es al menos 1836 veces mayor que la de un electrón, el movimiento nuclear es a su vez más lento que

el electrónico, de esta forma, es posible descartar el movimiento nuclear y resolver la ecuación de Schrödinger en la aproximación de Born-Oppenheimer, lo cual significa el resolver la ecuación sólo para un hamiltoniano electrónico, \hat{H}_{elec} , donde el potencial Coulómbico del núcleo actúa como un potencial estático externo.

El hamiltoniano asociado a dicha ecuación representa únicamente las propiedades electrónicas del sistema, y se expresa:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{elec} &= \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde el primer término representa la energía cinética de los electrones, \hat{T} , el segundo término corresponde a la energía de atracción electrostática entre los electrones y los núcleos presentes de carga Z_A , \hat{V}_{ext} , y el tercer término, \hat{V}_{ee} , representa la energía de repulsión interelectrónica. N corresponde al número total de electrones y M al número total de núcleos en el sistema.

La solución de la ecuación de Schrödinger en este caso corresponde a la función de onda multielectrónica y a la energía electrónica del sistema.

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (3.4)$$

Ψ_{elec} depende de las coordenadas electrónicas del sistema, mientras que las coordenadas nucleares son incluidas sólo en forma paramétrica. La energía total del sistema se expresa, por lo tanto, como:

$$E = E_{elec} + E_{nucl} \quad (3.5)$$

tal que E_{nucl} corresponde a la constante de repulsión nuclear,

$$E_{nucl} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.6)$$

Es importante considerar que el potencial externo que actúa sobre los electrones del sistema representa, no sólo la interacción atractiva Coulómbica entre el núcleo del sistema y los electrones del mismo, ya que en un principio, este potencial puede incluir un potencial electrónico externo al sistema.

3.1.b Principio Variacional.

Para resolver la ecuación de Schrödinger de un sistema dado, es necesario establecer la forma del operador electrónico a utilizar, \hat{H}_{elec} .

De acuerdo a la ecuación (3.3), la información necesaria que depende de las propiedades del sistema en \hat{H}_{elec} es el número de electrones del mismo, N , y el potencial externo, \hat{V}_{ext} . Este último está determinado por las posiciones y cargas netas de los núcleos en el sistema. Los términos restantes, \hat{T} y \hat{V}_{ee} , son independientes del tipo de sistema.

A continuación es necesario determinar las funciones de onda propias del sistema, Ψ_i , así como sus correspondientes valores propios, E_i del hamiltoniano, \hat{H}_{elec} .

Desafortunadamente no existe estrategia alguna para resolver de manera exacta la ecuación de Schrödinger, sin embargo, es posible aproximarse a la solución exacta, E_0 , de la función de onda del estado basal del sistema, Ψ_0 , de manera sistemática.

El principio de variación establece rigurosamente que el valor esperado del operador hamiltoniano, \hat{H} , para cualquier función de onda electrónica de prueba, Ψ_{trial} , es igual o mayor que la energía del estado basal, E_0 .

$$\left\langle \Psi_{trial} \left| \hat{H} \right| \Psi_{trial} \right\rangle = E_{trial} \geq E_0 = \left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (3.7)$$

El valor esperado del operador hamiltoniano depende de la función de onda utilizada para resolver la ecuación (3.7), por lo tanto, es necesario minimizar la diferencia entre E_{trial} y E_0 .

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \left\langle \Psi_{trial} \left| \hat{H} \right| \Psi_{trial} \right\rangle \quad (3.8)$$

donde $\Psi \rightarrow N$ significa que la función de onda, Ψ , es una función de onda N -electrónica permitida.

3.2 Métodos de aproximación.

Como se ha mencionado previamente, no es posible resolver de forma exacta la ecuación de Schrödinger, excepto para casos simples. La fuente de esta dificultad parece originarse en las interacciones electrón-electrón, esto es, debido a la complicada forma del potencial de repulsión electrónica, \hat{V}_{ee} , para un sistema real. Por lo cual, para resolver la ecuación de Schrödinger, es necesario proseguir con otros métodos de aproximación.

El método de Hartree-Fock³²⁻³⁵ (HF), consiste en una función de onda electrónica antisimétrica que está representada por una función de onda de un solo determinante. La teoría de Hartree-Fock (HF) es la más sencilla de las teorías ab initio de la química cuántica, la cual es obtenida directamente de la ecuación de Schrödinger sin incorporar ninguna consideración empírica.

Este tipo de métodos son dependientes del sistema, en el sentido de que la dificultad de su implementación es directamente proporcional a la complejidad del sistema.

3.2.a Aproximación de Hartree-Fock.

La teoría de Hartree-Fock (HF) es la aproximación ab initio más sencilla implementada en la solución de la ecuación de Schrödinger.

La función de onda de un sistema de N electrones debe de ser antisimétrica bajo el operador de intercambio y el determinante es un arreglo matemático que permite encontrar una función de onda antisimétrica. Este determinante se conoce como el determinante de Slater.

Físicamente, la aproximación HF permite calcular, mediante el tratamiento de los electrones individuales en el campo promedio de todos los otros electrones en el sistema, la energía asociada a la función de onda antisimétrica HF del sistema. Este hamiltoniano efectivo es llamado el operador de Fock.

3.2.b Modelo de Hartree.

El método de HF se desarrolla a partir del modelo de partículas independientes formulado por Hartree en 1928. Dicho modelo establece que cada electrón en un sistema se mueve dentro de un potencial efectivo que incluye la atracción nuclear y un potencial de repulsión promedio correspondiente a la interacción de repulsión electrónica de un electrón debido a la presencia de los otros electrones del sistema. Por lo tanto, cada electrón en un sistema de N -electrones, es descrito por una función de onda monoeléctronica. La función de onda total emanada de este modelo es un producto de orbitales monoeléctronicos y por lo tanto no es antisimétrica para las coordenadas

electrónicas, esto significa que no cumple con el principio de exclusión de Pauli.

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \prod_{i=1}^N \chi_i(q_i) \quad (3.9)$$

donde

$$\chi(q) = \psi(\mathbf{r})\sigma(s) \quad (3.10)$$

para $\sigma = \alpha, \beta$.

En 1930 Fock y Slater generalizaron el modelo de Hartree para funciones de onda antisimétricas. Fock introduce el uso de un determinante de orbitales monoeléctricos y por lo tanto, la función de onda multieletrónica es antisimétrica.

3.2.c Método de Hartree-Fock.

El modelo de partículas independientes y el principio de exclusión de Pauli, en una función de onda N -electrónica y antisimétrica puede ser representada por medio de un determinante de Slater, Ψ ,

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(q_1) & \chi_2(q_1) & \cdots & \chi_N(q_1) \\ \chi_1(q_2) & \chi_2(q_2) & \cdots & \chi_N(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(q_N) & \chi_2(q_N) & \cdots & \chi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (3.11)$$

o bien, en términos de permutaciones:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \chi_1(q_1) \chi_2(q_2) \cdots \chi_N(q_N) \quad (3.12)$$

donde

$(-1)^p = +1$ para un número par de permutaciones y

$(-1)^p = -1$ para un número impar de permutaciones

p es el número de transposiciones de coordenadas electrónicas posible en que la permutación, P , del sistema de N -partículas se puede descomponer.

En la aproximación de HF, la función N -electrónica es construida por un conjunto de N espín-orbitales, χ , monoelectrónicos e independientes, los cuales contienen los componentes espaciales y de espín.

Utilizando el principio de variación, es posible obtener el mejor conjunto de espín-orbitales de electrones independientes que resuelven la ecuación de Schrödinger en la aproximación de HF.

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = E \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$$

La energía y los espín-orbitales son determinados usando el principio de variación, y se encuentran sujetos a la restricción de ortonormalidad de los espín-orbitales.

Las ecuaciones de HF son por otra parte difíciles de resolver analíticamente, por lo cual, se eligen mas comúnmente orbitales moleculares (OM), ψ , que representan la parte espacial de los espín-orbitales (ec. 3.10), y que son expandidos como una combinación lineal de un conjunto finito de bases conformadas por orbitales atómicos, φ (ec. 3.13), donde $c_{\mu i}$ son los coeficientes de los orbitales moleculares (OM).

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (3.13)$$

En la solución de la ecuación de Schrödinger, es posible por un lado, mantener inalterable el método HF, mejorando la calidad del conjunto de bases utilizadas, o bien, es posible mejorar la calidad del cálculo mediante el uso de métodos correlacionados más sofisticados. Sin embargo, en ambas direcciones el costo computacional se incrementa de acuerdo a la complejidad del sistema. La mayoría de los métodos donde la solución a la ecuación de Schrödinger se basa en un solo determinante, no puede describir adecuadamente la distribución electrónica (ruptura y formación de enlaces).

Para obtener resultados precisos es necesario emplear un tratamiento más sofisticado, que incluya el cálculo de la energía de correlación que es, por definición, la diferencia entre la energía exacta calculada dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer y la energía de HF.

3.2.d Funcionales de la densidad.

La teoría de funcionales de la densidad (DFT), se dio a conocer en 1964 con el teorema de Hohenberg y Kohn³⁶. Este teorema establece una relación rigurosa uno-a-uno entre la densidad del estado basal y un potencial externo. Lo que permite determinar la densidad del estado basal, $\rho_o(\mathbf{r})$, para un sistema determinado, caracterizado por un potencial externo, $v_{ext}(\mathbf{r})$, utilizando el principio de variación: Existe un funcional, $E_{v_o}[\rho]$, cuyo mínimo es alcanzado con la densidad exacta del estado basal, $\rho_o(\mathbf{r})$. Este funcional se escribe normalmente:

$$E_{v_{ext}}[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d^3rd^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (3.14)$$

donde:

$$T_s[\rho] = \sum_{j=1}^N \int \varphi_j^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \varphi_j(\mathbf{r}) d^3r$$

es el funcional de energía cinética para partículas independientes.

$E_{xc}[\rho]$ es el llamado funcional de energía de intercambio y de correlación, que para toda aplicación práctica necesita ser aproximado.

Aplicando el principio de variación al funcional de energía total representado por la ecuación (3.14) uno obtiene las ecuaciones de Kohn y Sham:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

Donde el potencial de intercambio y de correlación, $v_{xc}(\mathbf{r})$, es la derivada funcional de la energía de intercambio y de correlación con respecto a la densidad:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.16)$$

y v_H es el llamado potencial de Hartree,

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (3.17)$$

3.2.e Funcionales de intercambio y de correlación.

En la práctica, el formalismo de Kohn y Sham permite el cálculo exacto de la mayoría de las contribuciones electrónicas de la energía total de un sistema (atómico o molecular). El funcional de intercambio y de correlación, $E_{xc}[\rho]$, representa, por lo tanto, el resto de las contribuciones a la energía total exacta del sistema. Resolver $E_{xc}[\rho]$ de manera exacta no es posible, por lo cual es necesario utilizar aproximaciones.

La calidad de la aproximación de los funcionales de la densidad depende únicamente de la precisión de la aproximación a $E_{xc}[\rho]$ elegida.

3.2.f Aproximación de densidad local.

La aproximación de densidad local (LDA) se basa en la idea central de un sistema hipotético, llamado gas uniforme de electrones, donde los electrones se mueven en un campo de distribución de carga positivo, tal que el sistema total es eléctricamente neutro. El número de electrones, N , así como el volumen del gas, V , tienden a ser infinitos, mientras que la densidad electrónica se mantiene finita y constante a lo largo del volumen de todo el sistema. Consecuentemente, la energía de intercambio y de correlación por partícula es una función, $\varepsilon_{xc}(\rho)$, de la densidad constante, ρ . La energía potencial LDA esta por lo tanto definida como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3 r \quad (3.18)$$

Lo cual significa que el sistema de densidad heterogénea tiene una densidad, $\rho(\mathbf{r})$, que es localmente aproximada por un gas de densidad uniforme. Esta energía por partícula es N veces la probabilidad $\rho(\mathbf{r})$ de que existe, en efecto, un electrón en la posición r .

Es posible separar $\varepsilon_{xc}(\rho)$ en las contribuciones de intercambio, $\varepsilon_x(\rho)$, y de correlación, $\varepsilon_c(\rho)$, respectivamente:

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (3.19)$$

$\varepsilon_x(\rho)$ representa la energía de intercambio de un electrón en un gas uniforme de electrones de una densidad específica,

$$\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.20)$$

No existe una forma explícita para $\varepsilon_c(\rho)$, sin embargo, basados en cálculos Monte Carlo³⁷ (MC) de alta precisión para el sistema del gas homogéneo de electrones varios autores han presentado expresiones analíticas para $\varepsilon_c(\rho)$ basados en complicados esquemas de interpolación.

La representación de $\varepsilon_c(\rho)$ más utilizada es la desarrollada por Vosko, Wilk y Nusair en 1980³⁸, mientras que una de las más precisas fue desarrollada por Perdew y Wang en 1992³⁹.

Expandiendo LDA para el caso de espín no-restringido, se obtiene la aproximación de densidad de espín local (LSDA: Local Spin-Density Approximation):

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d^3 r \quad (3.21)$$

donde para el caso más simple $\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \rho_\beta(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r})$, sin embargo, existen también expresiones relacionadas para la energía de intercambio y de correlación por partícula en el gas de densidad uniforme caracterizadas por $\rho_\alpha(\mathbf{r}) \neq \rho_\beta(\mathbf{r})$, llamada energía de espín polarizado.

A pesar de que estas aproximaciones son muy drásticas, los resultados proporcionados con este tipo de funcionales son frecuentemente mejores a los proporcionados por HF.

Por último, es importante tomar en cuenta que al analizar en detalle los resultados de energía, HF frecuentemente subestima las energías de atomización, mientras que LSDA las sobrestima, y por lo tanto, ambos

métodos proporcionan una idea errónea de la fuerza asociada a la energía de enlace.

3.2 g Funcional generalizado de gradientes.

Una de las primeras extensiones que fue aplicada con éxito a los funcionales locales se basa en el uso no solo de la densidad en r , $\rho(\mathbf{r})$, sino en el gradiente de densidad en r , $\nabla\rho(\mathbf{r})$, que fue incluido con el fin de considerar los efectos de la heterogeneidad de la densidad electrónica.

Por lo tanto, si se considera la densidad local como el primer término en el desarrollo de Taylor de la densidad homogénea, es lógico pensar que para obtener una mejor aproximación del funcional de intercambio y de correlación es necesario incluir los siguientes términos en la serie. Esta aproximación es conocida como expansión de gradientes o de gradientes corregidos:

$$E_{xc}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d^3r + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{xc}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla\rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla\rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d^3r + \dots \quad (3.22)$$

Este modelo es válido para todo sistema donde la densidad del mismo no se encuentra distribuida de manera constante, sino que varía lentamente a lo largo del volumen del sistema. Sin embargo, los resultados obtenidos de esta aproximación para sistemas reales no proporcionan la precisión esperada, y en ocasiones los resultados son aún de menor calidad que aquellos obtenidos de LDA.

La calidad de los resultados del funcional GEA está relacionada al hecho de que esta aproximación viola una de las principales características de los funcionales de intercambio y de correlación, esto es, el funcional GEA no cumple con la regla de sumas de intercambio y de correlación.

El funcional de energía de intercambio y de correlación puede también expresarse como:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho_{xc}(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 r' d^3 r \quad (3.23)$$

donde la función $\rho_{xc}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ es definida en términos de la función de onda multielectrónica, solución de la ecuación de Schrödinger en la aproximación de Born-Oppenheimer (ec. 3.4).

El significado físico de $\rho_{xc}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ es aquel de la nube de polarización que un electrón localizado en r mueve consigo; lo cual significa que otros electrones son rechazados fuera de las cercanías de esta esfera de radio r , siguiendo el principio de exclusión de Pauli y la repulsión Coulómbica y, de esta forma, produciendo una región de menor densidad electrónica o también llamada de vacío electrónico alrededor de r .

La función exacta $\rho_{xc}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ satisface la regla de sumas:

$$\int \rho_{xc}(\mathbf{r},\mathbf{r}') d^3 r' = -1 \quad (3.24)$$

$\rho_{xc}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ puede ser separada en una función de intercambio, $\rho_x(\mathbf{r},\mathbf{r}')$, y una función de correlación, $\rho_c(\mathbf{r},\mathbf{r}')$,

$$\rho_{xc}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \rho_x(\mathbf{r},\mathbf{r}') + \rho_c(\mathbf{r},\mathbf{r}') \quad (3.25)$$

donde cada componente satisface respectivamente a su vez las reglas de sumas.

$$\int \rho_x(\mathbf{r},\mathbf{r}') d^3 r' = -1 \quad (3.26)$$

y

$$\int \rho_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3 r' = 0 \quad (3.27)$$

Es posible expresar $E_{xc}^{GEA}[\rho]$ como:

$$E_{xc}^{GEA} = \int \rho(\mathbf{r}) d^3 r \cdot \left[\epsilon_{xc} + \frac{C_{xc}}{\rho} \frac{\nabla \rho_\alpha}{\rho^{2/3}} \frac{\nabla \rho_\beta}{\rho^{2/3}} + \dots \right] \quad (3.28)$$

donde de acuerdo a la expresión:

$$\left[\epsilon_{xc} + \frac{C_{xc}}{\rho} \frac{\nabla \rho_\alpha}{\rho^{2/3}} \frac{\nabla \rho_\beta}{\rho^{2/3}} + \dots \right] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (3.29)$$

se encuentra que la función $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ que lleva a obtener la ecuación (3.29) viola la regla de sumas.

Los funcionales llamados GGA (Generalized Gradient Aproximation) se expresan de la forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d^3 r \quad (3.30)$$

Normalmente $E_{xc}^{GGA}[\rho]$ es separada en sus componentes de solo intercambio, E_x^{GGA} , y solo correlación, E_c^{GGA} ,

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (3.31)$$

definiendo E_x^{GGA} y E_c^{GGA} como:

$$E_x^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f_x(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d^3 r \quad (3.32)$$

y

$$E_c^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f_c(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d^3 r \quad (3.33)$$

En los funcionales del tipo GGA, las funciones f_x y f_c son desarrolladas y propuestas en tal forma que satisfacen con las sumas de dominio expresadas en las ecuaciones 3.26 y 3.27.

Considerando que GGA es una expansión a LDA, es posible expresar el potencial de energía E_x^{GGA} en términos de E_x^{LDA} , esto es:

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.34)$$

donde F es una función sin dimensiones, llamada densidad de gradiente reducida para cierto espín, σ , y s_{σ} es un parámetro que mide la heterogeneidad local del sistema.

$$s_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r})} \quad (3.35)$$

Es posible calcular la función F mediante dos clases de aplicaciones. La primera, propuesta por Adamo, di Matteo y Barone⁴⁰ en 1999, que se basa en el funcional de intercambio desarrollado por Becke⁴¹ en 1988, donde β es un parámetro empírico calculado del valor exacto de energía de intercambio para los gases nobles (de He a Rn),

$$F^B = \frac{\beta s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}} \quad (3.36)$$

Este funcional recobra el comportamiento asintótico de la energía de densidad de intercambio para un sistema finito.

El segundo tipo de implementación de funcionales tipo GGA en el cálculo de F utiliza una función racional del gradiente de densidad reducido. Entre estos funcionales se encuentran los de Becke⁴² y Perdew⁴³ (ec. 3.37), y más recientemente las implementaciones de Perdew, Burke y Ernzerhof en 1996⁴⁴.

$$F^{P86} = \left[1 + 1.296 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^2 + 14 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^6 \right]^{1/15} \quad (3.37)$$

Los funcionales de correlación generalizados de gradiente presentan formas analíticas aún más complicadas. Entre los funcionales de correlación más utilizados se encuentra la contraparte del funcional de intercambio propuesto por Perdew en 1986⁴⁵. En este funcional, Perdew propone el uso de un parámetro empírico proveniente de la energía de correlación para el átomo de neón.

En 1991 Perdew y Wang⁴⁶ propusieron un funcional de correlación libre de parámetros empíricos.

Hoy día el funcional de correlación más utilizado es el propuesto por Lee, Yang y Parr en 1988⁴⁷ (LYP). Este funcional fue desarrollado a partir de la expresión para la energía de correlación del átomo de helio obtenida por Colle y Salvetti en 1975⁴⁸.

En general todas estas posibles combinaciones proporcionan resultados de calidad similar, y la elección tiende a ser en muchos casos subjetiva a la experiencia del usuario y a la disponibilidad de estudios comparativos de la calidad de diferentes funcionales para cierta clase de sistemas.

También existen algunos funcionales híbridos, los cuales definen el funcional de intercambio como una combinación lineal de términos de intercambio Hartree-Fock, local y corregido por gradiente. Este funcional de intercambio se

combina con un funcional de correlación local o de gradiente corregido. El más conocido de estos funcionales híbridos es el B3LYP el cual será utilizado extensamente en el desarrollo de ésta tesis.

Este funcional esta basado en la conexión adiabática⁴⁹, donde la energía de intercambio y correlación E_{xc} la podemos escribir de la siguiente forma:

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda \quad (3.38)$$

esta ecuación esta expresada bajo el esquema de Kohn Sham en la teoría de Funcionales de la Densidad⁵⁰⁻⁵¹. donde λ es un parámetro Interelectrónico de la fuerza de acoplamiento de la repulsión de Coulomb entre los electrones y U_{xc}^λ es la energía potencial de intercambio-correlación.

Esta fórmula conecta el sistema de referencia independiente de Kohn Sham. Esto quiere decir que cuándo $\lambda = 0$ no hay interacción y una interacción total del sistema se obtiene cuando $\lambda = 1$, y una interacción parcial se obtiene cuando $0 \leq \lambda \leq 1$. Si se integra la ecuación 3.38 cuando el limite $\lambda \rightarrow 0$, la aproximación para la energía de intercambio y correlación queda de la siguiente forma:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0 (E_x^{Exacto} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (3.39)$$

donde a_0 , a_x y a_c son parámetros semiempíricos que fueron determinados por experimentación, el terminó E_x^{exacto} es la energía de intercambió exacta, ΔE_x^{B88} es el gradiente de corrección de LSDA para el intercambio propuesto por Becke en 1988 y el termino ΔE_c^{PW91} es el gradiente de corrección para la correlación propuesto por Perdew y Wang en 1991. Este funcional fue probado para átomos y moléculas; los parámetros empíricos han sido determinados experimentalmente.

Los resultados óptimos para estos valores son:

$$a_0 = 0.20, a_x = 0.72, a_c = 0.81$$

Como se mencionó anteriormente un aspecto importante de DFT, además de las ventajas de computo, es el hecho de que muchos conceptos químicos comunes, tales como la electronegatividad, blandura y la dureza son matemáticamente definidas⁵².

La dureza⁵³ es una medida de la resistencia de una especie química de cambiar su configuración electrónica. Dentro del formalismo de DFT, la dureza (η) se define como la derivada parcial de segundo orden de la energía electrónica total E con respecto al número total de los electrones N en un potencial externo fijo $v(\vec{r})$ ⁵⁴:

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \quad (3.40)$$

Esta definición se ha utilizado para racionalizar principios químicos importantes⁵⁵⁻⁵⁷, el principio de máxima dureza (MHP)⁵⁷⁻⁵⁸, aplica una diferencia finita a la ecuación 3.31 y se asume que la energía varía cuadráticamente con el número de electrones, obteniéndose la dureza η ⁵⁹⁻⁶⁰ como:

$$\eta = I - A \quad (3.41)$$

Donde I y A son la energía de ionización y la afinidad electrónica vertical respectivamente. De hecho, la dureza experimental no se deriva de la ecuación 3.31 pero se puede aproximar de la ecuación 3.32. Estos valores de I y A se pueden aproximar con cálculos de orbitales moleculares usando el teorema del Koopmans para sistemas de capa cerrada obteniéndose.

$$\eta \cong \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}} \quad (3.42)$$

Donde ϵ_{LUMO} y ϵ_{HOMO} son las energías de los orbitales moleculares más bajo desocupado y más alto ocupado respectivamente. Para sistemas de capa abierta se toma generalmente el promedio de las energías de los orbitales HOMO-LUMO de los espines α y β .

Otra forma de analizar la reactividad química de una especie es con el análisis de población electrónica, existen diferentes tipos de análisis entre ellos están análisis de población de Mulliken y el análisis de población natural (NPA), en éste trabajo se utilizará el primeramente mencionado.

3.2.h Análisis de población de Mulliken.

Este método separa los n electrones de una molécula en poblaciones netas n_r para las funciones de base χ_r y en poblaciones de solapamiento n_{r-s} para todos los pares de funciones de base. Esta separación se hace a partir de que un orbital molecular (OM) ϕ_i es una combinación lineal de las funciones lineales χ_s . Si ϕ_i y χ_s están normalizados, al integrar la densidad de probabilidad asociada a cada electrón en ϕ_i en el espacio tridimensional, se obtiene la siguiente relación.

$$1 = c_{1i}^2 + c_{2i}^2 + \dots + 2c_{1i}c_{2i}S_{12} + 2c_{1i}c_{3i}S_{13} + 2c_{2i}c_{3i}S_{23} + \dots$$

donde S son las integrales de solapamiento: $S_{12} = \int \chi_1 \chi_2 dv_1 dv_2$ y así sucesivamente.

Las funciones de base quedan entonces como contribución a c_{ri}^2 , simbolizadas por $n_{r,i}$ y las poblaciones de solapamiento entre funciones de base contribuyen a $2c_{ri}c_{si}S_{rs}$, simbolizadas por $n_{r-s,i}$. La población neta de Mulliken³² y la población de solapamiento se obtienen al realizar la sumatoria

para todos los OM ocupados. Finalmente, la suma de estas dos poblaciones da como resultado el número total de electrones, n .

$$n = \sum_r n_{r,i} + \sum_{r>s} \sum_s n_{r-s,i}$$

En una molécula covalente, se puede saber si el OM ϕ_i es enlazante, antienlazante o no enlazante dependiendo de que $n_{r-s,i}$ sea positiva, negativa o cero, respectivamente.

Una forma distinta de separar electrones propuesta por Mulliken es la siguiente: dividir por mitad la población de solapamiento y asignársela a las funciones de base involucradas, que es una aproximación criticada por ser burda⁶¹.

$$N_r = n_r + \frac{1}{2} \sum_{s \neq r} n_{r-s} \quad (3.43)$$

Donde N_r es llamada población bruta. Al sumar las poblaciones, se obtiene al número total de electrones. Y si las funciones de base están centradas en un átomo B, la suma de las poblaciones brutas daría la población atómica bruta N_B . Al restar N_B del número atómico de dicho átomo, Z_B se obtiene la población atómica bruta para el átomo B.

El análisis de población propuesto por Mulliken da resultados malos al mejorar la base. En lugar de ese análisis se puede usar el de población natural, que da resultados más acertados⁶².

3.2.i Funciones base.

Una aproximación fundamental para realizar un cálculo con un método *ab initio* es la introducción de un conjunto de funciones base. Un cálculo inicia

con la elección de las funciones base χ_r , que se usa para expresar los orbitales moleculares OM. El uso de una base adecuada es un requerimiento esencial para el éxito de un cálculo.

Una de las principales aproximaciones a la función de onda es la combinación lineal de orbitales atómicos para producir el orbital molecular (CLOA-OM), que en términos matemáticos se expresa como:

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots + c_n\chi_n = \sum_i^n c_i\chi_i \quad (3.44)$$

donde c_1, c_2, \dots, c_n son los coeficientes de la combinación lineal y $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ son los orbitales atómicos. El tratamiento matemático al utilizar CLOA es muy general y cualquier conjunto de funciones definidas apropiadamente puede ser utilizado por una expansión de las bases. Las funciones más utilizadas son las hidrogenóides, las funciones tipo Slater y las funciones Gaussianas.

Las funciones hidrogenóides están divididas en una parte angular que depende de θ y ϕ , y una parte radial que depende de r , de manera que la función hidrogenóide se puede expresar como:

$$\chi(r, \theta, \phi) = A(Z) \left[\frac{Z}{a_o} \right]^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{na_o}\right) Y(\theta, \phi) \quad (3.45)$$

En donde $A(z)$ es una función que depende de la carga nuclear Z , a_o es el radio de Bohr, r es la distancia radial, n es el número cuántico principal y $Y(\theta, \phi)$ es el armónico esférico de la función. Sin embargo estos orbitales atómicos son solución exclusiva de los átomos hidrogenóides por lo que no consideran el efecto de apantallamiento para los electrones en orbitales superiores al 1s, ya que conforme aumenta la carga nuclear efectiva disminuye por el efecto de

los electrones internos, por lo que Slater⁶³ propone la siguiente expresión para los orbitales atómicos:

$$\chi(r, \theta, \phi) = \left[N r^{n-1} \left(\exp\left(\frac{Z'r}{n}\right) \right) \right] [Y(\theta, \phi)] \quad (3.46)$$

Donde N es el factor de normalización, n es el número cuántico principal efectivo, Z' es la carga nuclear efectiva y Y (θ, φ) es la parte angular o también conocido como el armónico esférico.

Las funciones Gaussianas dependen de las coordenadas x, y y z y representan el factor $\exp(-\alpha r^2)$ donde α es una constante que determina el tamaño de la extensión radial, la forma general de estas funciones es:

$$g_{ijk}(\alpha, r) = N x_a^i y_a^j z_a^k \exp(-\alpha r^2) [Y(\theta, \phi)] \quad (3.47)$$

siendo N la constante de normalización, i, j y k son números enteros no negativos.

Cuando $i+j+k=0$ la función se llama Gaussiana tipo s, cuando $i+j+k=1$ se tienen las Gaussianas tipo p, cuando $i+j+k=2$ se tienen las Gaussianas tipo d. Las funciones Gaussianas fueron introducidas a los cálculos de orbitales moleculares por Boy⁶⁴.

La combinación lineal de funciones Gaussianas pueden ser utilizadas como funciones base para el orbital atómico χ_μ

$$\chi_\mu = \sum_s d_{\mu s} g_s \quad (3.48)$$

donde g_s son las funciones Gaussianas centradas en el mismo átomo y tienen los mismos valores para i, j y k pero con diferente α. La χ_μ es la función Gaussiana contraída y las g_s se les llama Gaussianas primitivas.

Una función difusa será una función primitiva que presenta el exponente orbital α mas pequeño cuando se calcula el conjunto primitivo.

La selección de las funciones base que se utilizan en el cálculo es la parte más importante dentro del modelo computacional⁶⁵. Usualmente, las funciones base son obtenidas por la minimización de la energía total de un átomo neutro con respecto a los exponentes atómicos⁶⁶.

En los cálculos *ab initio*, las funciones bases mínimas utilizadas son de la serie STO- \mathbf{NG} ⁶⁷. Estas funciones base consisten en una expansión de orbitales atómicos tipo Slater en términos de \mathbf{N} funciones Gaussianas.

$$\chi_{nl}(\xi = 1, r) = \sum_{k=1}^n d_{nl,k} g_l(\alpha_{n,l}, r) \quad (3.49)$$

En donde n y l definen el número cuántico principal y el número cuántico angular respectivamente. Los valores de los exponentes gaussianos α y los coeficientes d son determinados por minimización de los errores al compararlos con las funciones Slater.

Otro tipo de funciones utilizadas son las bases del tipo $\mathbf{N-N}^{\sim}\mathbf{N}^{\sim}\mathbf{G}^*$ ⁶⁸. Esta nomenclatura significa que la función base para los orbitales atómicos internos esta compuesta con \mathbf{N} funciones Gaussianas primitivas.

$$\chi_{nl}(r) = \sum_{k=1}^k d_{nl,k} g_l(\alpha_{n,k}, r) \quad (3.50)$$

Mientras que para los orbitales atómicos de valencia están compuestos por \mathbf{N}^{\sim} y \mathbf{N}^{\sim} funciones primitivas contraídas y difusas respectivamente.

$$\chi'_{nl}(r) = \sum_{k=1}^{k'} d'_{nl,k} g_l(\alpha'_{n,k}, r) \quad (3.51)$$

$$\chi''_{nl}(r) = \sum_{k=1}^{k''} d''_{nl,k} g_l(\alpha''_{n,k}, r) \quad (3.52)$$

Cuándo en un átomo se incorporan funciones con mayor número cuántico angular del que necesita es el estado basal electrónico se le llama conjunto base polarizado, con esta combinación se logra desplazar la carga electrónica fuera del centro nuclear, es decir se logra la polarización de la carga.

En el caso de las funciones Gaussianas el asterisco * significa que la función se encuentra polarizada para los elementos diferentes al hidrógeno es decir se adicionan seis funciones d para polarizar a los orbitales p . Cuando se presentan dos asteriscos las funciones base también polarizan a los hidrógenos.

3.3 Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT).

La teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT) es una extensión⁶⁹ de la teoría de Funcionales de la Densidad de Hohenberg-Kohn-Sham, la cual es independiente del tiempo. TDDFT se utiliza para realizar cálculos de estados excitados en moléculas. La teoría TDDFT considera un sistema inicialmente en su estado base estacionario, el cual está sujeto a una perturbación dependiente del tiempo la cual modifica su potencial externo v .

Se puede derivar un principio de acción estacionario análogo al principio de mínima energía de la teoría de Hohenberg-Kohn, y éste puede ser usado para derivar la ecuación dependiente del tiempo de Kohn-Sham (Ec. 3.53).

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r,t) + \int \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} dr' + v_{xc}^\sigma(r,t) \right] \Psi_{j\sigma}(r,t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{j\sigma}(r,t) \quad (3.53)$$

La densidad de carga dependiente del tiempo está dada por la suma de las densidades orbitales.

v_{xc}^σ es la derivada del funcional de correlación-intercambio A_{xc} , esto es:

$$v_{xc}^\sigma[\rho](r,t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho_t(r,t)} \cong \frac{\delta E_{xc}[\rho_t]}{\delta \rho_t(r)} = v_{xc}[\rho_t](r) \quad (3.54)$$

El funcional A_{xc} no se conoce y se aproxima por E_{xc} (es un funcional dependiente del tiempo análogo al funcional independiente del tiempo en la teoría de Kohn-Sham), el cual es una función de ρ_t a un tiempo fijo.

Estos cálculos se basan en la aproximación adiabática que consiste en usar el mismo potencial de correlación-intercambio de la teoría independiente del tiempo, pero evaluada usando la densidad de carga al tiempo t .

Varios autores de entre los que destaca Bauernschmitt⁷⁰ encontraron que TDDFT es compatible con los siguientes funcionales: El funcional local de Vosko-Wilk-Nusair(S-VWN), el funcional de gradiente corregido B-LYP (Becke, Lee, Yang y Parr), el funcional B-P (Becke-Perdew) y el funcional híbrido B3LYP.

Al aplicar el método TDDFT a diferentes modelos moleculares, Bauernschmitt encontró que el funcional que mejor se ajusta a los datos experimentales para los estados excitados de los modelos moleculares es el funcional híbrido B3LYP.

Otra de las variables usadas en ésa teoría es la polarizabilidad dinámica $\alpha(\omega)$, la cual describe la respuesta del momento dipolar para un campo eléctrico dependiente del tiempo, $\alpha(\omega)$ puede ser calculada de la respuesta de la densidad de carga obtenida de la teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo. Esto permite la determinación del espectro de excitación electrónica en la aproximación dipolar usual.

$\alpha(\omega)$ está dada por la siguiente ecuación:

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (3.55)$$

Donde la suma se realiza sobre los I estados del sistema. Los polos de la polarizabilidad dinámica determinan las energías de excitación, ω_I , definidas por $\omega_I = E_1 - E_0$. Los residuos, f_I , determinan los oscillator strength correspondientes.

La exploración de la estructura de polos demuestra que las energías de transición pueden ser obtenidas al resolver un problema de eigenvalores dado por la siguiente ecuación:

$$\Omega F_I = \omega_I^2 F_I \quad (3.56)$$

Donde Ω es el operador⁷¹. Los oscillator strength f_I se obtienen de los eigenvalores F_I .

$$\Omega_{ij\sigma,klT} = \delta_{\sigma,T} \delta_{l,k} \delta_{j,l} (\epsilon_{IT} - \epsilon_{kT})^2 + 2\sqrt{(f_{i\sigma} - f_{j\sigma})(\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma})} * \quad (3.57)$$

$$K_{ij\sigma,klT} \sqrt{(f_{kT} - f_{lT})(\epsilon_{IT} - \epsilon_{kT})}$$

Por otra parte, el método TDDFT produce densidades de transición, en vez de funciones de onda de N electrones para los estados excitados, por lo que una

asignación completa de las transiciones obtenidas típicamente, requiere de alguna aproximación adicional.

Para tal fin se introduce la función de onda Ψ_I , la cual representa el I-ésimo estado excitado y tiene la forma:

$$\Psi_I = \sum_{ij\sigma}^{f_i\sigma > f_j\sigma} \sqrt{\frac{\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}}{\omega_I}} F_{ij\sigma}^I a_{j\sigma} a_{i\sigma} \Phi + \dots \quad (3.58)$$

En donde Φ es el determinante que forma los orbitales de Kohn-Sham ocupados en el estado base. Los operadores $a_{j\sigma}$ y $a_{i\sigma}$ son los operadores de creación y aniquilación que se refieren a la representación orbital molecular de Kohn-Sham.

Esta aproximación se usa con el propósito de asignar los estados correspondientes a las energías de transición y los oscillator strength obtenidos al resolver el problema de eigenvalores (Ec. 3.56).

Estos electrones sienten un potencial efectivo, el potencial Kohn-Sham dependiente del tiempo. La forma exacta de éste potencial no se conoce, por lo que tiene que ser aproximada. El método es general y puede ser aplicado esencialmente a cualquier sistema. Sin embargo existen dos regímenes:

- 1) Si el potencial dependiente del tiempo es débil, es suficiente con regresar a la teoría de respuesta lineal para estudiar el sistema, de esta manera es posible calcular el espectro de absorción óptico.
- 2) Si el potencial dependiente del tiempo es fuerte, se requiere una solución completa a las ecuaciones de Kohn-Sham.

De esta forma, TDDFT puede calcular espectros de fotoabsorción ya sea propagando las ecuaciones de Kohn-Sham dependiente del tiempo o usando teoría de respuesta lineal.

En el presente trabajo se emplearán funciones del tipo 6-31G*, 6-31G** y 6-311G**, con los métodos HF, el funcional Local VWN, para la aproximación GGA se usara el funcional Becke para el intercambio y de Lee, Yang y Parr para la correlación el cual se denominara BLYP y por último se empleará el funcional híbrido propuesto por Becke que contiene tres parámetros y el funcional de correlación LYP nombrado B3LYP. Éste funcional está definido por la expresión:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_O [E_{HF}^X - E_{LDA}^X] + C_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + C_O [E_{LYP}^C - E_{VWN}^C] \quad (3.59)$$

Esta metodología será aplicada para el estudio de la molécula orgánica N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno que presenta el fenómeno de fluorescencia dual con la finalidad de entender teóricamente los pasos fotoquímicos que acontecen dentro de ésta para que se lleve a cabo dicho fenómeno y su desviación con respecto a la parte experimental.

La caracterización de éste compuesto orgánico se efectuará a través del análisis de la estructura geométrica y electrónica. La reactividad química de estas especies se examinará mediante los siguientes parámetros: la densidad de carga, los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO y la separación HOMO-LUMO que se conjuntarán con cálculos de funcionales de la densidad dependientes del tiempo (TDDFT) estudiando así todas las características tanto fotoquímicas como de reactividad de nuestro sistema.

CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL.

1.- Síntesis del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

1.1. Ruta de elaboración.

Primeramente se llevó a cabo un análisis sobre la ruta sintética a llevar a cabo partiendo de naftaleno como materia prima siendo la ruta sintética escogida la siguiente:

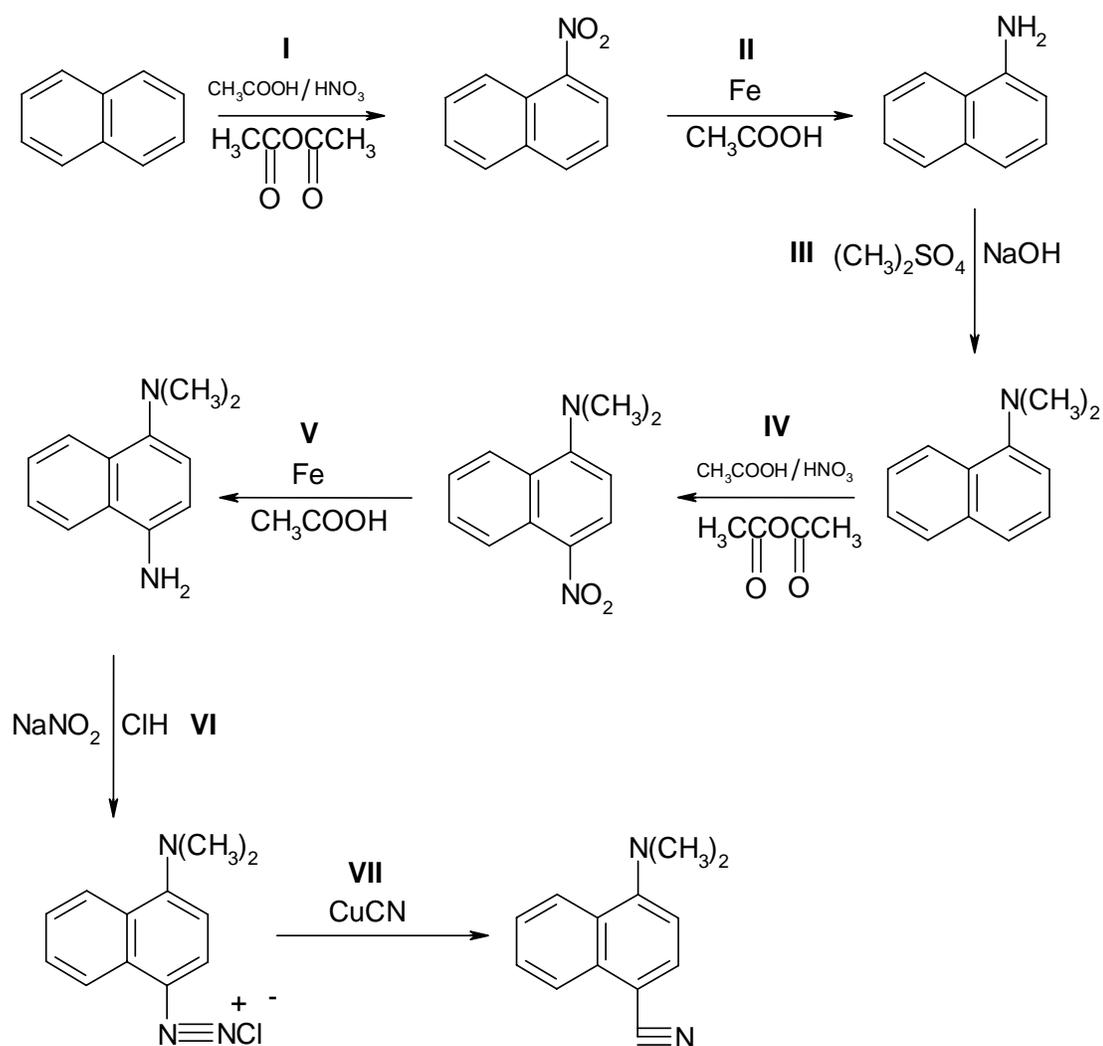
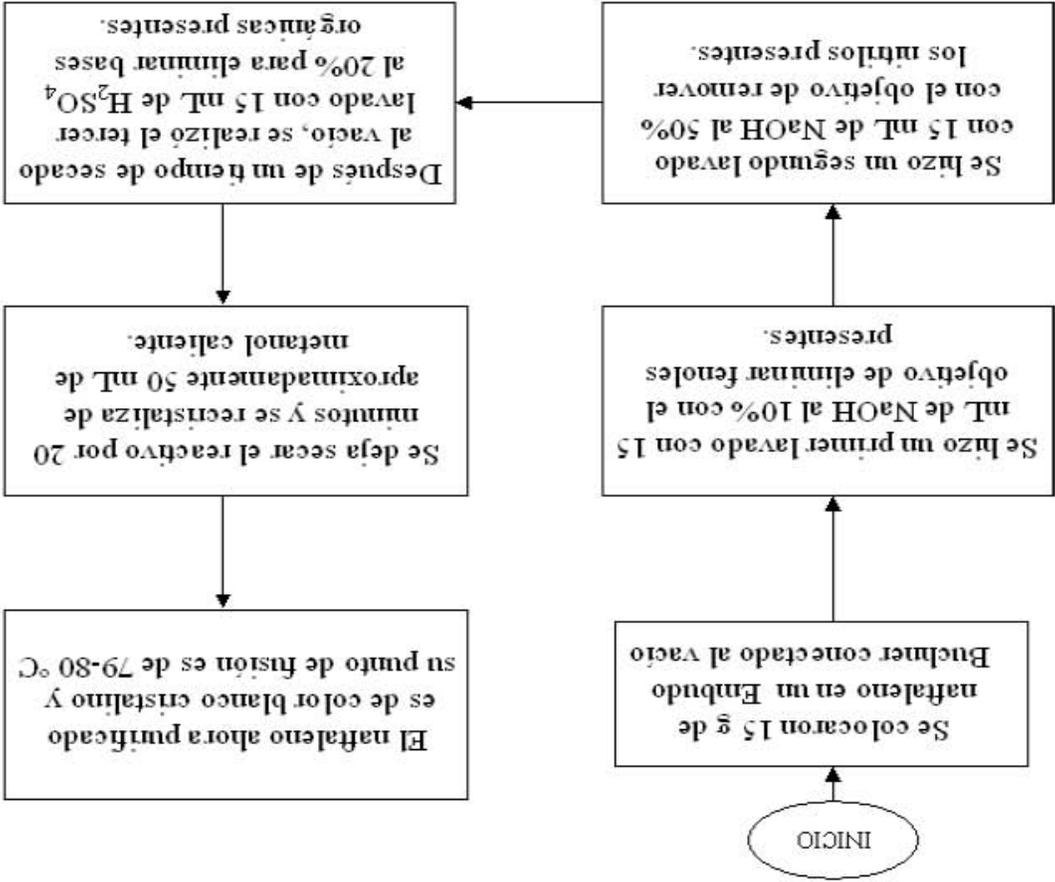


Figura 1.9. Ruta de síntesis llevada a cabo.

El método de purificación del naftaleno fue:



Los pasos a seguir fueron los siguientes:

- 1) Nitricación en medio ácido hecha a una temperatura menor a 50 °C para favorecer en mayor medida la mononitración.
- 11) Reducción del grupo nitro a grupo amino primario en medio ácido y utilizando como reductor polvo de hierro puro.
- 111) Dimetilación del grupo amino primario convirtiéndolo en grupo amino terciario por medio de una sustancia dimetilante que es el sulfato de dimetilo.

- IV) Segunda nitración en medio ácido en las mismas condiciones, aprovechando que el grupo dimetilamino es un activante del anillo aromático y un buen grupo orientador *orto* y *para*.
- V) Segunda reducción del grupo nitro en posición *para*, utilizando la misma técnica que para la primera reducción.
- VI) Reacción de diazonización para la formación de la sal de diazonio correspondiente en medio ácido.
- VII) Sustitución del grupo carbonitrilo utilizando cianuro de cobre como grupo de sustitución.

1.2 Condiciones de reacción establecidas.

1.2.a Reacción de nitración.

La mononitración se llevó a cabo en medio ácido formando el ion nitronio utilizando para esto una mezcla de ácido acético glacial y ácido nítrico concentrados calentando la mezcla de reacción a una temperatura no mayor de 50 °C pues a una temperatura mayor a ésta se favorece la polinitración la cual no es deseada.

El mecanismo de reacción se muestra a continuación.

Existe el siguiente equilibrio del ácido acético:

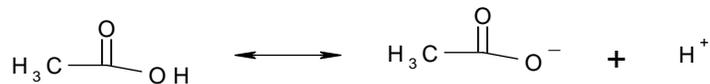


Figura 1.10: Equilibrio del ácido acético.

El ácido nítrico con su par electrónico libre ataca al protón, formando un buen grupo saliente dentro de su estructura que es el agua la cual al salir da cabida a la formación del cation nitronio:

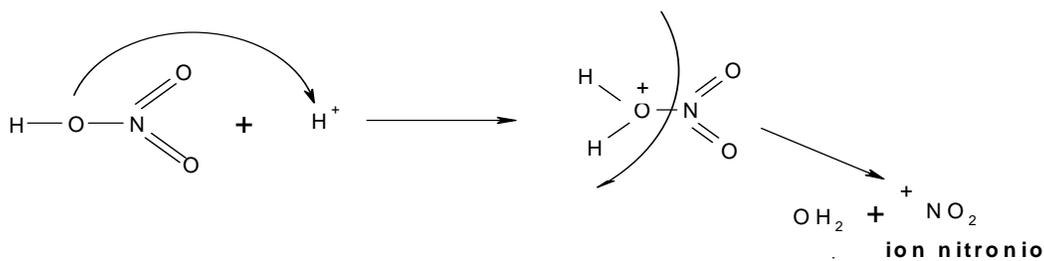


Figura 1.11: Formación del ion nitronio

El ion nitronio es un grupo electrófilo por lo que sufre una sustitución electrofílica aromática el anillo de naftaleno en cuestión, dando como resultado cristales amarillos con punto de fusión de 54-56 °C después de una recristalización de etanol, siendo el reportado en la literatura de 53-57 °C.

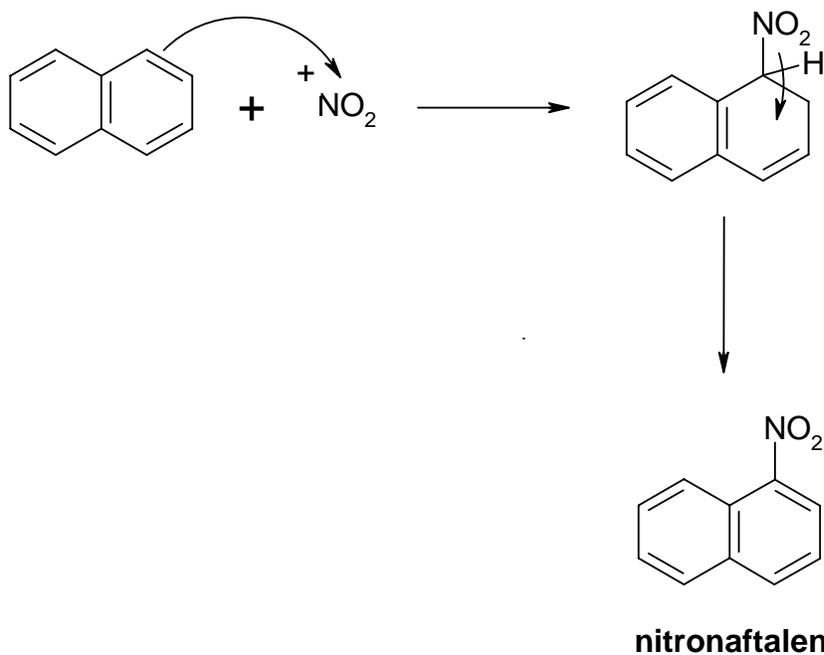


Figura 1.12: Sustitución Electrofílica Aromática del ion Nitronio.

La muestra se mandó a IR y a RMN H^1 dando una serie de señales que se muestran en la siguiente tabla:

Señal de IR (cm^{-1})	Correspondiente a:
3072.85	Polinsaturaciones de aromáticos.
1847.27	Sobretonos de mononitración.
1519.79	Estiramiento asimétrico del grupo Nitro.
1334.91	Estiramiento simétrico del grupo Nitro.
871.62	Estiramiento C-N.
768.10 y 749.90	Monosustitución aromática.

Cuadro No. I. Señales de IR para el nitronaftaleno.

Señal de RMN H^1 (ppm)	Correspondiente a:
$\text{H}_a = 7.62$	Triplete que integra a 1 protón de aromático monosustituído.
$\text{H}_b = 7.96$	Doblete que integra para 1 protón de aromático monosustituído.
$\text{H}_c = 8.54$	Doblete que integra para 1 protón debido a una polinitración en meta.

Cuadro No. II. Señales de RMN para el nitronaftaleno.

Los espectros así como los etiquetados se muestran en la parte del apéndice y tablas como **Nitronaftaleno-A** y **Nitronaftaleno-B**.

1.2.b Reacción de reducción del grupo nitro al grupo amino primario.

La reacción de reducción del grupo nitro se llevó a cabo en medio ácido y utilizando como medio reductor polvo de hierro puro.

La pureza del polvo de hierro se determinó por medio del seguimiento de una reacción de reducción del grupo nitro del nitro benceno transformándolo en anilina.

La reacción fue seguida por la técnica de cromatografía de gases donde se determinó la cantidad de polvo de hierro reducido con respecto a la cantidad de nitrobenzono convertido en anilina.

Los cálculos arrojaron que el porcentaje de conversión es del 55.71% y por ende nuestro polvo de hierro era lo suficientemente puro para llevar a cabo reducciones favorables y cuantitativas.

La reacción del nitronaftaleno se llevó a cabo en medio ácido agregando ácido acético hasta su disolución, se agrega anhídrido acético y finalmente el polvo de hierro; todo esto a reflujo suave durante 11 horas (ya que después de muchas reacciones éste fue el tiempo de reacción en el cual obtuvimos mejor rendimiento el cual vario de 80 al 90%).

El mecanismo de reacción de éste paso es:

Primeramente el grupo nitro como buen electro atractor, captura un protón del medio ácido.

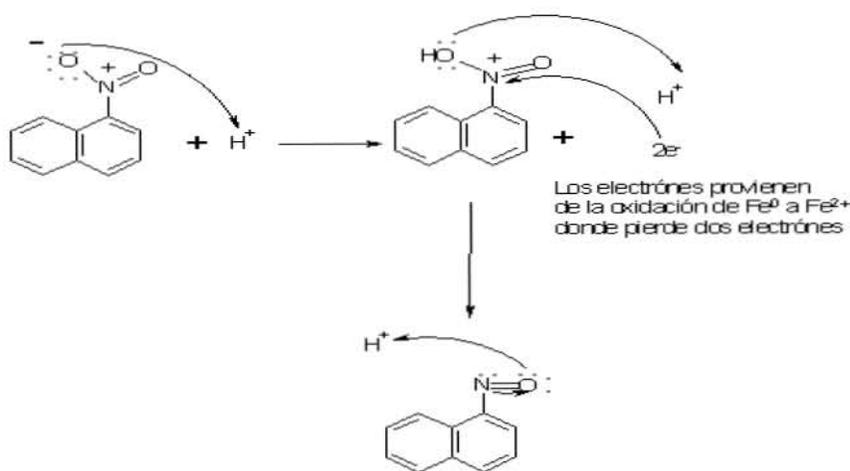


Figura 1.13: Reducción por medio del grupo nitro sustituido.

Después de formado el anión, el nitrógeno al quedar cargado negativamente ataca a un protón del medio ácido favoreciendo la formación de una molécula de agua que es un buen grupo saliente, llevándose así a cabo la síntesis del alfa aminonaftaleno:

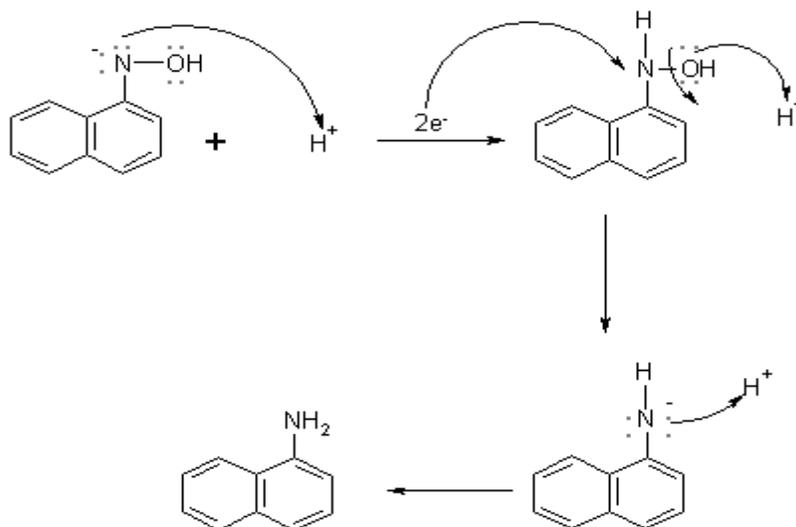


Figura 1.14: Formación de agua como grupo saliente.

El producto purificado por medio de una recristalización de metanol, presenta un punto de fusión de 50 °C y su IR muestra las siguientes señales representativas:

Señal de IR (cm ⁻¹)	Correspondiente a:
3436.28	Estiramiento simétrico y asimétrico de amina primaria.
3002.69	Polinsaturaciones de aromáticos.
1576.47	Torsión en el plano de amina primaria.
647.71	Torsión fuera del plano de amina primaria.

Cuadro No.III. Señales de IR para el alfa amino naftaleno.

El espectro se encuentra en la sección de índice y tablas con el nombre de **alfa aminonaftaleno-A**.

1.2.c Reacción de dimetilación del grupo amino primario y su transformación a amina terciaria.

Para éste paso se utilizó como agente metilante el sulfato de dimetilo, el cual se tuvo que purificar por medio de destilación a presión reducida ya que presentaba diversos contaminantes.

Esta metilación se llevó a cabo en condiciones básicas ya que el alfa aminonaftaleno correspondiente se suspende en agua caliente y le es adicionada a la mezcla de reacción simultáneamente NaOH al 40% y el agente metilante (sulfato de dimetilo) manteniendo la temperatura siempre por debajo de los 60 °C, esto último se tuvo que hacer con mucho cuidado ya que la reacción es muy violenta y si se sobrepasa la temperatura límite, se favorece muchísimo la monometilación ya que dentro de la reacción tenemos ésta posibilidad cinética:

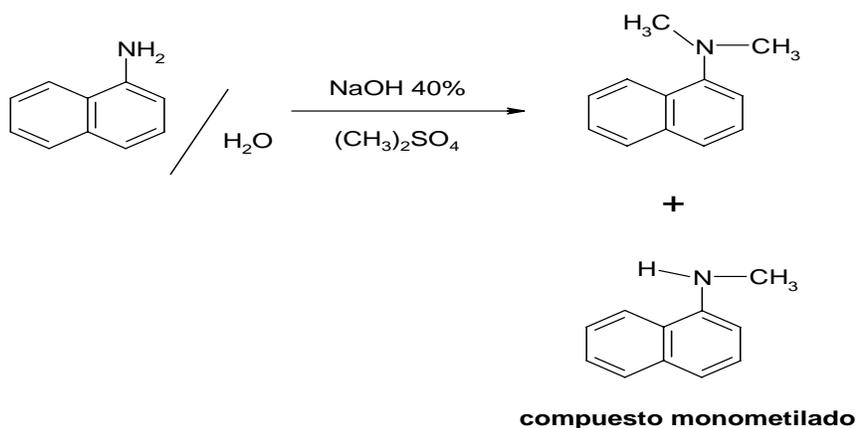


Figura 1.15: Formación de mezcla dimetilada y monometilada.

Por ende para que se pudiera separar la mayor cantidad posible de amina secundaria obtenida indeseada, al producto de la reacción se le adicionó anhídrido acético con la finalidad de formar la amida correspondiente que por sus propiedades se puede separar de nuestro producto principal.

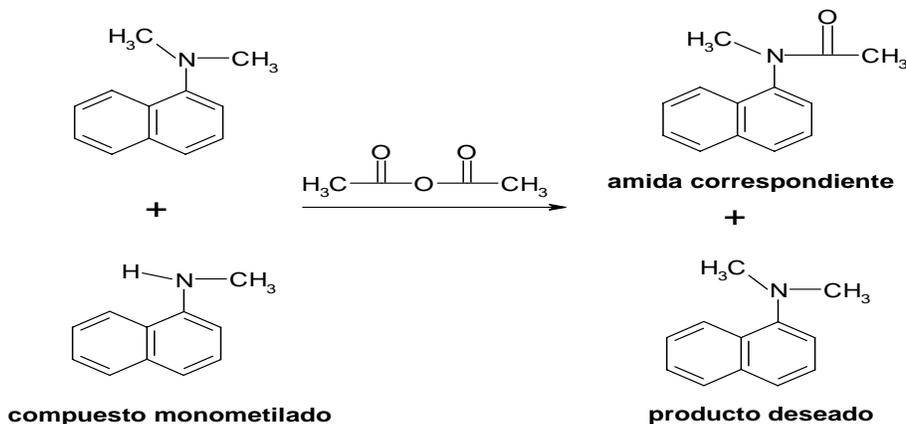


Figura 1.16: Formación de la amida y extracción de producto.

La reacción es muy violenta y se forma un precipitado de color rosa; al adicionarle a la mezcla de reacción el anhídrido acético se forma un precipitado blanco con olor característico (amida correspondiente).

En estos precipitados se encuentra el N,N-dimetilamino naftaleno, que por medio de una extracción sólido-líquido con etanol es extraído de la amida.

La solución etanólica se destiló en rotavapor obteniendo un líquido morado-rojizo con olor característico el cual es nuestro producto purificado.

Este producto fue enviado a espectroscopia de RMN H^1 directamente obteniendo los siguientes resultados:

Señal de RMN H^1 (ppm)	Correspondiente a:
H_E = Cuadruplete a 3.7	Metilos sustituidos en la amina.
H_C = Señales de acoplamiento a 7.46	Hidrógenos del anillo aromático.
Señales de acoplamiento a 7.82	Hidrógenos del anillo aromático.
H_D = Señal de acoplamiento a 8.22	Acoplamiento a larga distancia entre hidrógeno alfa y los hidrógenos de los metilos.

Cuadro No.IV. Señales de RMN para el N,N-dimetilamino naftaleno.
El espectro de RMN H^1 y su ampliación se adjuntan en la sección de apéndices y tablas con el nombre de N,N-dimetilnaftal I y N,N-dimetilnaftal II, así como el etiquetado de la molécula.

El mecanismo de la reacción efectuada sería:

Primeramente se lleva a cabo un ataque nucleofílico del par libre del nitrógeno hacia el metilo del sulfato de dimetilo, formando la especie cargada positivamente monometilada que para estar estable es desprotonada por el exceso de carga en el oxígeno de la molécula de sulfato de dimetilo recuperando así el nitrógeno su densidad de carga.

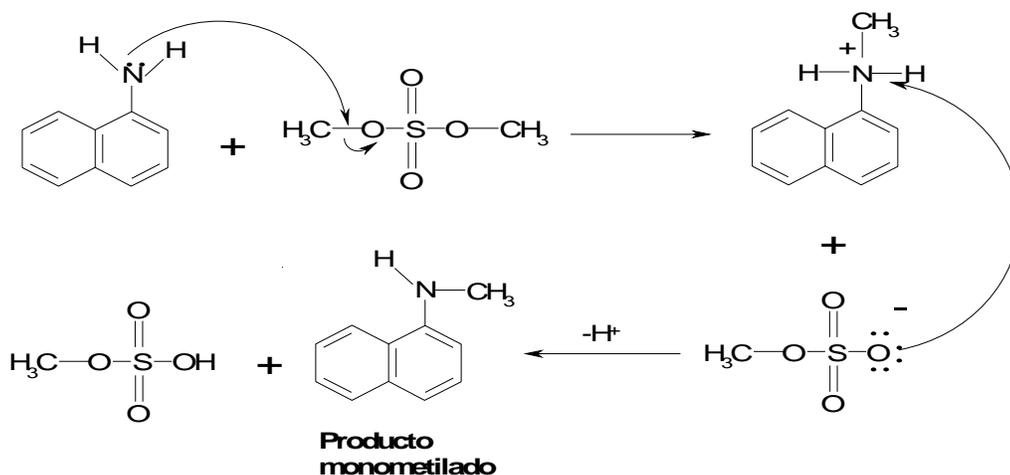


Figura 1.17: Ataque nucleofílico del sulfato de dimetilo.

Ya que el nitrógeno recuperó su densidad electrónica, puede llevar a cabo un segundo ataque nucleofílico atacando ahora al metilo A:

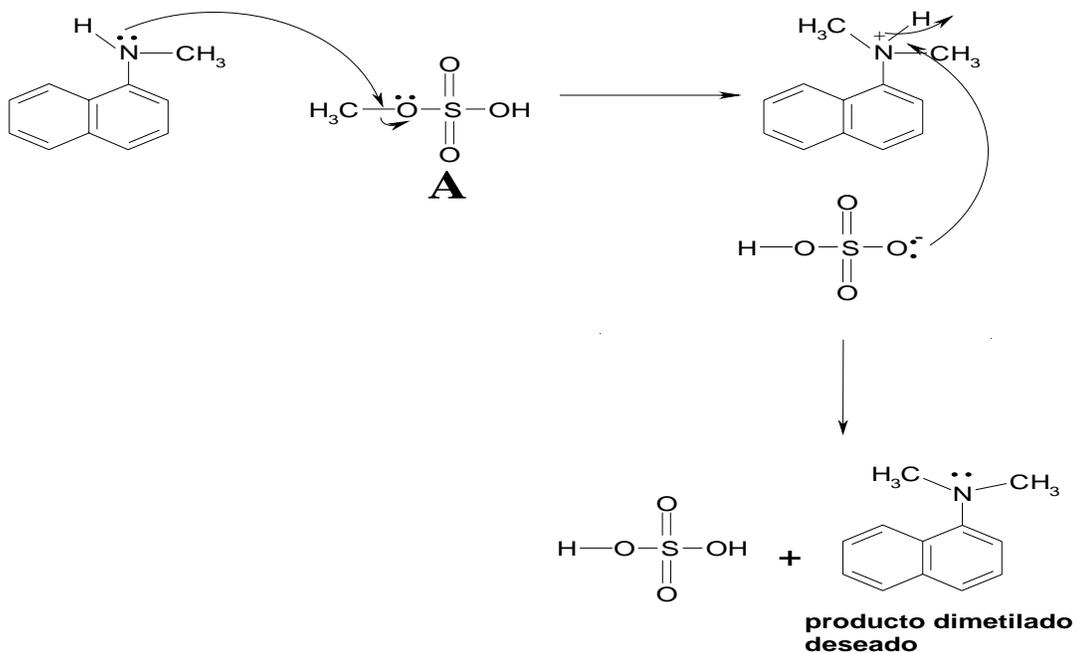


Figura 1.18: Segundo ataque nucleofílico.

1.2.d Reacción de nitración en posición *para*.

Al igual que la primera nitración, las condiciones de reacción son las mismas solo que ahora se aprovecha la presencia del grupo N,N-dimetilamino el cual

es un orientador *orto-para*, que por sus características moleculares presenta un impedimento estérico lo que permite que la mayor parte de la sustitución se lleve a cabo en la posición *para*.

En las mismas condiciones de reacción se adicionó el N,N-dimetilamino naftaleno a una solución de ácido acético glacial disolviéndose totalmente y obteniendo una mezcla de reacción morado transparente.

A ésta mezcla de reacción se le agrega gota a gota HNO₃ concentrado siendo la reacción muy exotérmica con lo cual se llevó a cabo todo en baño de hielo cuidando que la temperatura no fuera mayor a 50 °C asegurando así una mononitración.

La mezcla de reacción resultante es roja muy aceitosa que después de aproximadamente una hora de reacción empieza a presentar precipitados de color rojo.

El producto de la reacción se lavó con etanol y se le tomó una cromatografía de placa fina haciendo comparación con la materia prima siendo satisfactorio el resultado pues el producto presenta una menor Rf=0.277 que la del N,N-dimetilamino naftaleno cuyo valor es Rf=0.472.

Esto está en concordancia con el hecho de que el p-nitro-N,N-dimetilamino naftaleno es una sustancia mucho más polar que el N,N-dimetilamino naftaleno ya que hay un gran efecto inductivo del grupo nitro que jala la densidad electrónica de todo el sistema.

El producto es un sólido rojo cristalino cuyo punto de fusión es de 150-154 °C y sus bandas características en IR y RMN H¹ son:

Señal de IR (cm ⁻¹)	Correspondiente a:
3458.85	Amina secundaria presente monometilada.
1638.42	Amina terciaria sustituida por metilos geminales.
1361.50	Señal característica de estiramiento simétrico del grupo nitro.
1269.98	Metilos geminales sustituidos a un nitrógeno de amina terciario.
1383.9	Confirmación de metilos geminales sustituidos a nitrógeno de amina terciaria.
801.74	Sustitución <i>para</i> en anillo aromático.

Cuadro No.V. Señal de IR del p-nitro-N,N-dimetilamino naftaleno.

Señal de RMN H ¹ (ppm)	Correspondiente a:
H _a = 2.1	Triplete que integra a 6 protones de los metilos geminales.
H _c = 8.0	Sistema de acoplamiento de la sustitución <i>para</i> .
8.1	Sistema de acoplamiento de la sustitución <i>orto</i> .
8.27	Sistema de acoplamiento de la sustitución <i>para</i> .

Cuadro No.VI. Señales de RMN para p-nitro-N,N-dimetilamino naftaleno.

El espectro de IR se encuentra en el apéndice con el nombre de pNitron y la RMN H¹ y su ampliación se encuentra con el nombre de dimetilnitro-A y dimetilnitro-B.

El mecanismo de reacción es el mismo que en la mononitración en la sección 1.2.a solo que ahora hay un orientador *orto-para* que es el grupo N,N-dimetilamino como ya se mencionó.

1.2.e Reacción de reducción del grupo nitro en posición orto-para.

Esta reacción de reducción se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que la reducción descrita en la sección 1.2.b obteniéndose cristales blancos en forma de agujas cuyo punto de fusión ahora es de 58-60 °C.

1.2.f Reacción de formación de sal de diazonio (diazonización).

Se llevó a cabo la reacción del N,N-dimetilamino-4-amino naftaleno en medio ácido en presencia de nitrito de sodio para poder formar la sal de diazonio correspondiente.

Las condiciones de reacción que se tomaron en cuenta y en las que se tuvo especial cuidado fueron:

- a) Se mantuvo la temperatura de reacción siempre en un intervalo de 0-5 °C ya que una temperatura por arriba de ésta causa la descomposición de la sal de diazonio.
- b) Son suficientes dos equivalentes de ácido fuerte (HCl), uno para poder formar la sal de la amina y el segundo equivalente para convertir el nitrito presente en ácido nítrico.
- c) Después de la formación de la sal de diazonio, inmediatamente se hizo la reacción de sustitución del grupo carbonitrilo ya que la sal de diazonio es extremadamente inestable.

La reacción del N,N-dimetilamino-4-amino naftaleno con el HCl es exotérmica por lo que se utilizó un baño de hielo-sal y un poco de acetona para llegar fácilmente y mantenerse en la temperatura de 0-3 °C.

La formación de la sal de diazonio es notable cuando se adiciona el NaNO_2 debido a que la mezcla de reacción se torna más oscura y rojiza.

Una vez formada la sal de diazonio se mantiene la temperatura a 0 °C mientras se preparan los reactivos necesarios para la sustitución del grupo carbonitrilo en posición *para*.

Según la literatura la formación de la sal de diazonio no llega a tener un rendimiento mayor al 50% lo que se observó al obtener el producto final.⁷²

El mecanismo de reacción es:

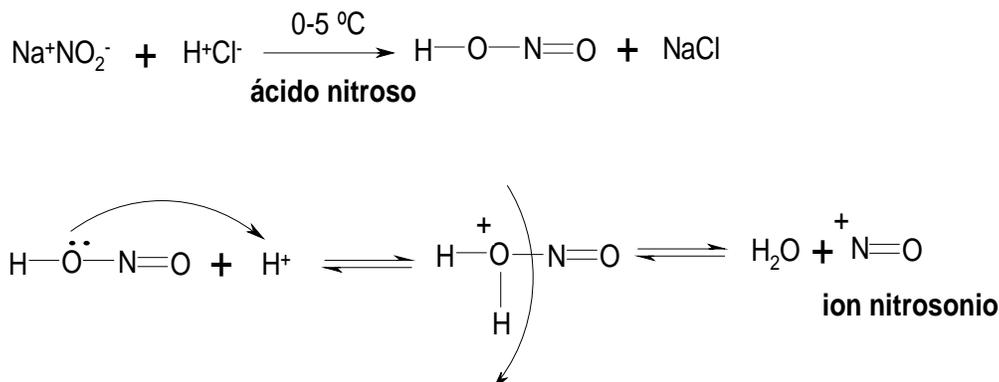


Figura 1.19: Formación del ion nitrosonio.

Ya formado el ion nitrosonio, éste sufre un ataque nucleofílico por parte del par electrónico libre de la amina primaria la cual en medio ácido forma la nitrosamina primaria correspondiente:

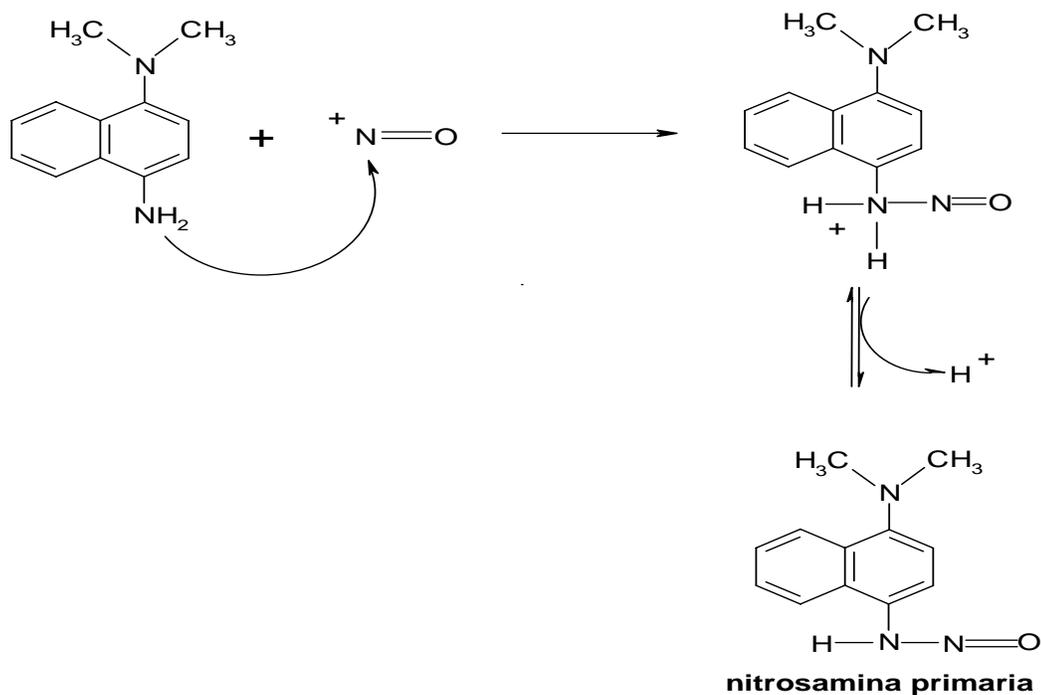


Figura 1.20: Ataque nucleofílico del ion nitrosonio.

Una vez formada la nitrosamina primaria, sucede un segundo ataque nucleofílico por parte del oxígeno cargado negativamente en medio ácido, protonándose en dos ocasiones formando así el agua la cual es un buen grupo saliente:

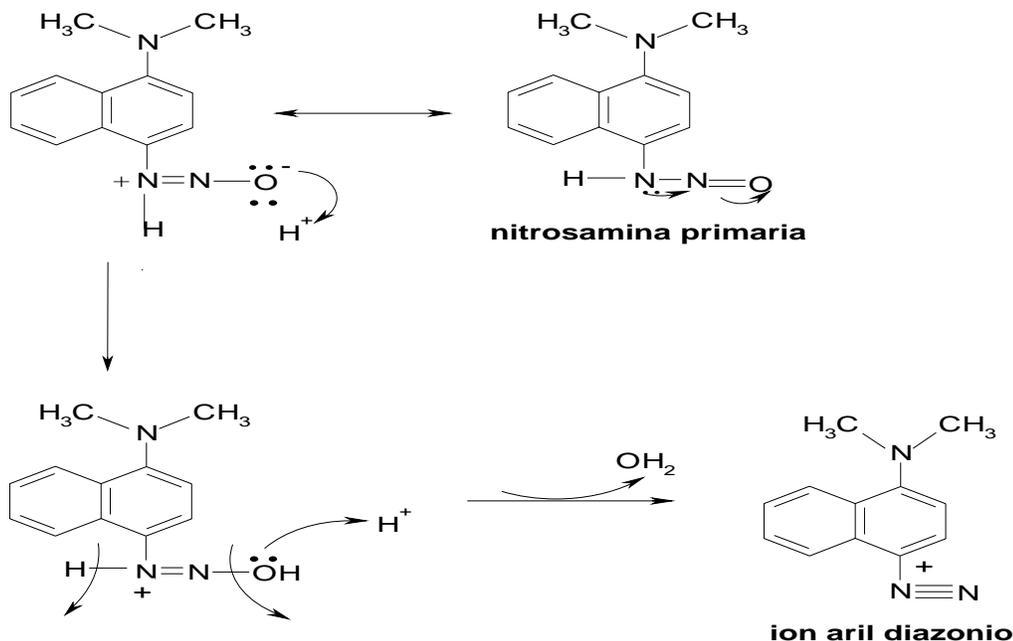


Figura 1.21. Segundo ataque nucleofílico.

1.2.g Sustitución por el grupo carbonitrilo en posición para.

Ya que se obtuvo la sal de diazonio, de forma inmediata se llevó a cabo la reacción de sustitución del grupo carbonitrilo en la posición *para* de la molécula.

Este procedimiento se llevó a cabo al hacer reaccionar a una temperatura de 0-5 °C la sal de diazonio obtenida en la sección 1.2.f con una cantidad equimolar de CuCN por un lapso de media hora y con una agitación de 2 horas.

Para eliminar todos los contaminantes, la mezcla de reacción se calentó a 110 °C y después se puso en refrigeración.

El último paso fue extraer la fase orgánica con diclorometano y purificar en rotavapor.

El resultado fue un aceite rojo muy aceitoso cuyo punto de ebullición es 332-337 °C.

La reacción de sustitución llevada a cabo fue:

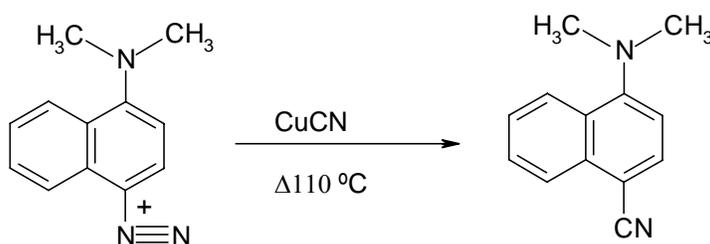


Figura 1.22: Sustitución del grupo carbonitrilo.

Las bandas de IR y RMN H^1 son las siguientes:

Señal del IR (cm^{-1})	Correspondiente a:
3182	Debida a polinsaturaciones de aromáticos (intensidad baja).
2957 a 2855	Debida a movimiento asimétrico de metilos geminales (intensidad media).
2238.88	Debida a la frecuencia del carbonitrilo (intensidad baja debido a la resonancia).
1458.20	Streching de los metilos geminales (intensidad baja).
1363.73	Se reafirma presencia de metilos geminales por el doblete pequeño y por lo que está unido a un nitrógeno de amina aromática terciaria (señal intensa).
1164.01	Nos indica metilos geminales unidos a una amina aromática (intensidad

	baja).
801.74	Que indica la sustitución en posición para del grupo carbonitrilo en el anillo aromático (intensidad mediana).
1667.51	Que indica el movimiento de una amina aromática (intensidad media).
1646.8	Que indica el mismo movimiento de amina aromática (intensidad media).

Cuadro No.VII. Señales del IR del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

Señal de RMN H ¹	Correspondiente a:
H _a = 6.80 y 6.50 ppm	Debida a las interacciones del H _A con los sustituyentes del anillo.
H _b = 7.30 ppm	Debida a las interacciones del H _B con los sustituyentes del anillo.
H _c e H _d = 2.98 y 2.90 ppm	Interacciones de los metilos a larga distancia debido a que uno tiene un ambiente químico diferente al otro a pesar de ser geminales.*(apéndice 4D)
2.1 ppm	Metilos geminales.

Cuadro No. VIII. Señales de RMN del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

El IR se encuentra en el apéndice con el nombre de DMANCN3.
y la RMN H¹ está como DMABNCN.

2.- Espectros de absorción de los compuestos sintetizados.

Ya que se obtuvo el N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno, se procedió a sacar su espectro de absorción el cual se espera a una longitud de onda entre 275 y 325 nm.

Para esto una muestra de 0.1 mL de N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno fue diluída hasta que su concentración estuviera en los ordenes de 10⁻⁵ M ya que para éste tipo de compuestos que presentan fluorescencia dual deben de estar muy diluídos para que presenten sus fenómenos de absorción y emisión.

La concentración a la cual se llegó para la muestra experimental fue de $5.612 \times 10^{-5} \text{ M}$ **(los cálculos correspondientes se encuentran en el apéndice).**

Ya que se llegó a ésta concentración, se pudo llevar a cabo el espectro de absorción del compuesto, dando una absorción de 0.63350 a una longitud de onda de 275.75 nm utilizando como disolvente diclorometano.

También se llevó a cabo un espectro de absorción del diclorometano utilizado como disolvente para saber si no causaba interferencias en nuestras lecturas, siendo como resultado que no afecta pues éste presenta absorción máxima a 230-250 nm **(los espectros de absorción del compuesto y del diclorometano se encuentran en el apéndice como DMABNCN y Diclorometano).**

Ya con todo lo anterior se pudo aplicar la ecuación de la ley de Lambert-Beer despejando la ϵ (absortividad molar) pues la absorbancia (A) la conocemos experimentalmente, la longitud de celda (l) es de 1 cm^{-1} y la concentración de la muestra (C) también ya es conocida.

Esto nos dio un valor de absortividad molar para el N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno de:

$$\epsilon = 11288.3101 \text{ l/mol*cm}$$

(El cálculo de ésta absortividad molar se encuentra en el apéndice).

3.- Elaboración de la tinta industrial.

3.1. Ruta de elaboración.

Se contactó con un proveedor de tintas de seguridad el cual es Sunchem que tiene en el mercado una tinta de seguridad que presenta fluorescencia normal.

Experimentalmente lo que se hizo fue sacar un IR del compuesto para poder saber que tipo de grupos funcionales tiene y poder establecer alguna estructura química para su componente principal.

Las señales del IR fueron:

Señal de IR (cm^{-1})	Correspondiente a:
2924.25 y 2853.54	Estiramiento asimétrico de metilos y/o metilenos.
1463.40 y 1379.84	Banda de confirmación de presencia de metilos y metilenos.
728.60	Sobretono característico de presencia de cuatro o más metilenos unidos linealmente.
1735.44	Señal intensa característica de carbonilo o amina.

Cuadro No.IX. Señal de IR para la tinta industrial.

A la tinta industrial se le hizo diferentes pruebas de solubilidad viendo que el diclorometano y el etanol son solventes muy afines a ésta.

Con todo esto se realizó el espectro de absorción a una muestra de tinta industrial dando como resultado el espectro de **absorción TinFluII** el cual presenta cinco señales de absorción en un rango de 358.00 nm a 421.0 nm, la señal que más absorción presenta es la de 376.41 cm^{-1} cuyo valor es de 0.61093.

3.2. Aplicación del compuesto sintetizado a la tinta industrial.

Se tomó una muestra de 1.0 g de la tinta industrial marca Sunchem y se le adicionó aproximadamente 0.2 mL del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno en disolución de diclorometano obteniendo una tinta más transparente y que presenta una mayor facilidad de aplicación.

A esta nueva mezcla se le llevó a cabo un espectro de absorción cuyo nombre es **TINABCN** presentando diferencias notables ya que en la zona de 358.00 nm a 421 nm de cinco señales ahora solo aparecen tres señales, manteniéndose la que absorbía más a 375.19 nm ahora con un valor de 0.57161.

Lo más interesante es que ahora ésta tinta absorbe a dos longitudes de onda totalmente diferentes que son de 375.19 y 280.39 nm con un valor de absorbancia de 0.62432 que nos da un valor de $\epsilon=11124.73$ l/mol*cm la cual concuerda con la absorptividad molar de nuestro compuesto dentro del espectro **DMABNCN**.

3.3. Aplicación de la tinta a documentos.

Una vez hechos todos los estudios y modificaciones, la tinta se aplicó a diversos documentos obteniendo los siguientes resultados:



Fluorescencia a longitud de onda máxima presentada en la tinta industrial.



Fluorescencia a longitud de onda máxima presentada en la tinta industrial a la cual se le adicionó N,N-dimetilamino-4-ciano Naftaleno.

Figura 1.23: Fluorescencia de la tinta industrial.

Como se puede observar, al ser adicionado el N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno, modifica tanto la intensidad como el color de la emisión siendo ahora ésta de color índigo $\lambda=420-440$ nm mientras que la tinta industrial presenta una emisión que cae en el azul $\lambda=440-490$ nm.

Resultados y análisis de resultados.

Por los resultados obtenidos y reportados en las secciones anteriores, se ha podido constatar tanto cuantitativamente como cualitativamente la síntesis del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

En el primer paso de reacción de la mononitración los resultados fueron los esperados ya que tenemos sistemas de acoplamiento a campo bajo (mayores ppm) que se localizan en 7.96, 8.12 y 8.54 ppm que corresponden a los desplazamientos químicos calculados para una mononitración.

Las señales a campo bajo son debidas al efecto inductivo que tiene el grupo nitro sobre el sistema aromático ya que es un desactivador de éste al ser un grupo polar y electro atractor de carga.

La diferencia en desplazamientos químicos se nota cuando es sintetizada en la sección 1.2.b la alfa naftilamina y después es dimetilada en la sección 1.2.c mediante un agente dimetilante el cual es el sulfato de dimetilo.

Aquí se espera que las señales de RMN H^1 tengan un menor valor en sus desplazamientos químicos (campo alto) debido a que ahora tenemos un grupo electrodonador que activa al anillo aromático (amina terciaria).

En efecto como se observa en el espectro de RMN H^1 **N,N-dimetilnaftal I** y **N,N-dimetilnaftal II**, hay 5 sistemas de acoplamiento de orden superior que integran para los protones correspondientes del sistema esperado, además de

que el desplazamiento químico de éstos sistemas de acoplamiento están a campo alto (mayores ppm) cuyos valores son 7.46, 7.82 y 8.22.

Si se diferencia entre éstos valores y los desplazamientos químicos correspondientes a la sustitución del grupo nitro vemos que es muy marcada la presencia de un grupo electroattractor activador del anillo aromático debido a la presencia del grupo N,N-dimetilamino.

Después en la sección 1.2.d se aprovechó la sustitución del grupo N,N-dimetilamino el cual es un orientador *orto-para*, llevando a cabo la sustitución de un grupo nitro en la posición *para* deseada.

Como ya se comentó, hay un porcentaje dentro de la reacción donde hay una sustitución en la posición *orto* pero que se esperaba fuera mínima debida al efecto estérico de los grupos metilo; en efecto como se observa en la RMN H^1 hay desplazamientos químicos correspondientes para ésta sustitución por lo que ésta si se llevó a cabo.

Además se corrobora que los desplazamientos químicos son correspondientes a la sustitución de un grupo desactivador del sistema aromático como lo es el grupo nitro en posición *orto-para* ya que las señales de acoplamiento se desplazan de nueva cuenta a campo bajo (mayores ppm).

Es así que las señales a 8.0, 8.1 y 8.27 ppm son correspondientes a un sistema sustituido por un grupo electroattractor.

Este efecto inductivo del grupo nitro se vio al llevar a cabo el IR de la muestra, pues no se observan señales intensas a 2990 cm^{-1} correspondientes a los metilos geminales, el grupo nitro lo que hace es jalar la densidad electrónica del anillo aromático y también la densidad electrónica del grupo N,N-dimetilamino formando una especie muy polar en donde el potencial

electrostático se localiza totalmente en el grupo nitro, el cual presenta un momento dipolo de 5.61 D mientras que en el N,N-dimetilamino naftaleno el potencial está repartido en todo el sistema y su momento dipolo es de 0.93 D (Figura 1.24).

Esto puede ser observado en las siguientes geometrías optimizadas con un nivel PM3 semiempírico donde se observa la diferente localización de la densidad electrónica que hay entre el N,N-dimetilamino naftaleno y el N,N-dimetilamino-4-nitro naftaleno:

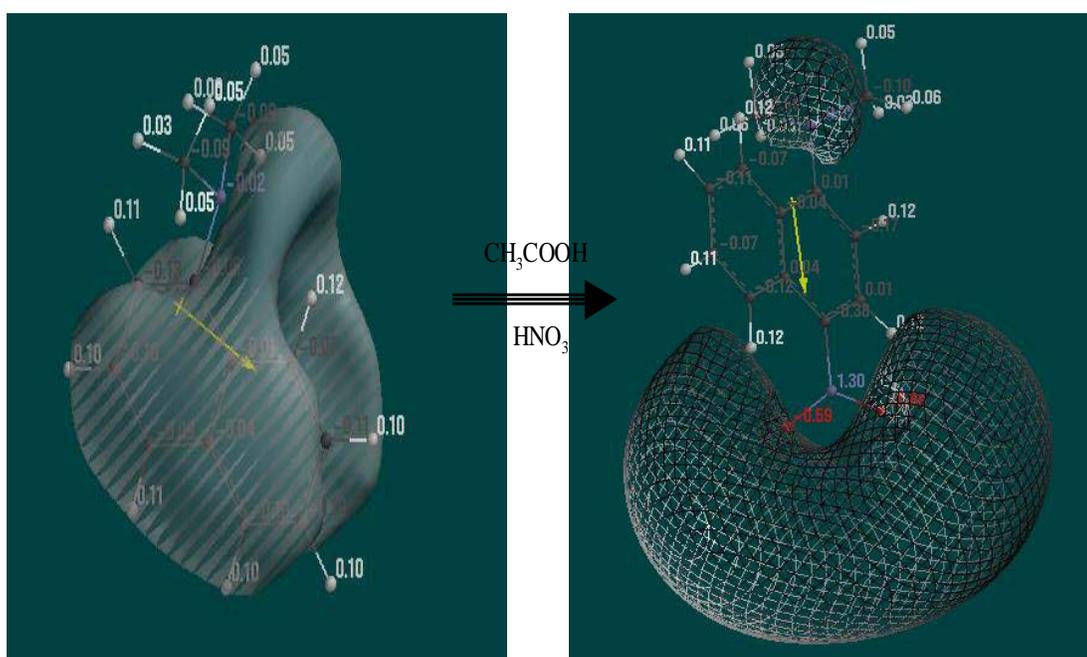


Figura 1.24: Localización de la densidad electrónica.

En la sección 1.2.f y 1.2.g se llevaron a cabo las reacciones de formación de sal de diazonio y sustitución del grupo carbonitrilo para obtener el N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno en cuya RMN H^1 presenta señales a campo alto (menores ppm) que es de esperarse pues ahora hay un sustituyente electro atractor como lo es el carbonitrilo pero cuya fuerza es menor que el grupo nitro por lo que las señales a 7.6, 6.8 y 6.5 ppm son correspondientes a un ambiente químico donde hay un grupo electro atractor de menor fuerza.

Con respecto a los resultados experimentales mostrados para el compuesto final (N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno), son muy satisfactorios pues todas las señales corresponden con la evidencia teórica de tablas⁷³⁻⁷⁴; por otra parte el IR experimental y el IR teórico concuerdan totalmente en las frecuencias (esto se explicará con más detalle y profundidad en la parte de resultados teóricos), lo que nos lleva a puntualizar que si se llevó a cabo la síntesis de nuestro compuesto deseado.

Todo esto se corrobora con la espectroscopia de absorción llevada a cabo al compuesto en cuestión y su aplicación a una tinta industrial lo cual da resultados muy alentadores.

La nueva tinta realizada nos da el perfil adecuado para nuestros fines ya que presenta dos absorciones a dos longitudes de onda totalmente diferentes y adicionalmente el compuesto adicionado presenta el fenómeno de fluorescencia dual por lo que no solamente tenemos dos sellos de seguridad para poder caracterizarlo sino ya tenemos tres sellos de seguridad que nos aseguran una protección aún mayor, proveída por éste nuevo producto.

CAPÍTULO IV. PARTE DE QUÍMICA TEÓRICA.

1.- Estudio del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno mediante cálculos teóricos a diferentes niveles en el estado basal.

El compuesto en cuestión cuya ruta sintética ya fue mostrada y discutida con profundidad en el capítulo anterior, presenta una propiedad fotoquímica conocida como fluorescencia dual, éste fenómeno en la parte de antecedentes también ya fue abordado con claridad y profundidad.

Como es de esperarse, éste tipo de fenómeno fotoquímico que presenta el N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno tiene diversas variables para su explicación y entendimiento, es por esta razón que nos dimos a la tarea en éste trabajo de seguir mediante cálculos mecánico-cuánticos las características tanto estructurales como energéticas que le dan a éste tipo de moléculas la capacidad de mostrar la propiedad de fluorescencia dual mediante diversos tipos de excitaciones dentro del entorno químico en forma gaseosa haciendo hincapié que dicha molécula **rodeada de una esfera de solvatación es donde presenta el fenómeno experimentalmente hablando.**

El primer desafío fue encontrar la estructura química del compuesto que nos diera la capacidad de asegurar que ésta se trataba del estado basal.

Para tal trabajo nos apoyamos en la química cuántica computacional que bajo las teorías mecánico-cuánticas que la sostienen y que ya fueron presentadas, permiten encontrar cual estructura es la más viable para nuestro estudio.

El paso a seguir fue llevar a cabo una optimización de la estructura del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno utilizando para ello los métodos HF, MP2 y DFT

(pBP y B3LYP), la base empleada para la validación de la metodología será 6-31 G** pues como se verá, ésta base produce resultados de razonable exactitud para sistemas de muchos electrones como lo es éste en particular.

Todos los cálculos aquí presentados se llevaron a cabo utilizando el programa Gaussian 03.⁷⁵

1.1.a Validación de la metodología.

Los parámetros geométricos (distancias de enlace) serán comparados con los valores de RX experimentales reportados de la molécula análoga DMABN (dimetilamino benzonitrilo)⁷⁶ debido a que los parámetros estructurales entre ésta y el N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno son muy parecidos, además de que no se pudo sacar RX a la estructura del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno debido a que el compuesto es líquido.

La validación de la metodología se llevó a cabo con el fin de obtener una metodología aceptable para discutir los resultados de las secciones posteriores de ésta tesis.

Los métodos y las bases utilizadas fueron discutidas ampliamente en el capítulo I.

Para la validación de la metodología se tomarán en cuenta las propiedades estructurales de los siguientes enlaces:

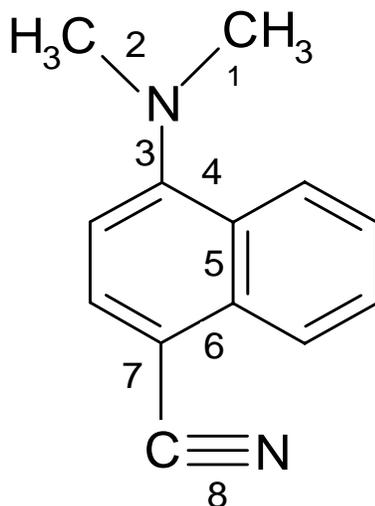


Figura 1.25: Enlaces tomados en cuenta para las optimizaciones.

Esto es debido a que la estructura del Dimetilamino benzonitrilo (DMABN) no contiene el sistema aromático adicional que presenta el N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno por lo que es de esperarse que en el enlace 4, 5 y 6 haya una diferencia mayor entre los valores experimentales y los teóricos debido a una elongación del enlace por la resonancia de la densidad electrónica adicional ubicada en el anillo de naftaleno.

Primeramente, se efectuó un proceso de optimización de la geometría a nivel HF y DFT con la base 6-31G**, con el propósito de localizar la estructura molecular de mínima energía en la proximidad de la estructura especificada como punto de partida (estado basal).

Más adelante la geometría HF se utilizó como información para la realización del "input" (archivo de entrada) para la re-optimización a nivel MP2.

Enlace	HF	pBP	B3LYP	MP2	Experimental
N-C(1)	1.456	1.47	1.468	1.466	1.440
N-C(2)	1.449	1.468	1.457	1.456	1.457
N-C(3)	1.416	1.44	1.412	1.418	1.367
N-C(4)	1.436	1.435	1.443	1.434	1.396
C=C(5)	1.409	1.44	1.431	1.430	1.368
C-C(6)	1.429	1.437	1.436	1.429	1.381
C-C(7)	1.443	1.431	1.430	1.433	1.434
C-N(8)	1.137	1.172	1.165	1.185	1.145

Cuadro X. distancias de enlace (en Å) utilizando los métodos HF,MP2 y DFT con la base 6-31G.**

Nota: Los enlaces 4,5 y 6 se espera que difieran mucho pues en nuestra molécula a sintetizar, éstos enlaces están interaccionando con un sistema aromático adicional.

Los enlaces sombreados son los de mayor interés estructural pues el N-C(2) es el enlace N-C del metilo que forma el ángulo dihedro para estudiar el estado basal y el excitado; el N-C(3) es el enlace sigma entre el nitrógeno de la amina terciaria y el carbono del sistema aromático; el C-C(7) es el enlace sigma C-C del anillo aromático al carbono de carbonitrilo y el C-N(8) es el enlace triple formado por el grupo electro atractor sustituido al sistema aromático que es el carbonitrilo.

Enlace	Teoría		DFT.	
	HF	pBP	B3LYP	MP2
N-C(1)	0.016	0.030	0.028	0.026
N-C(2)	0.008	0.011	0.000	0.001
N-C(3)	0.049	0.073	0.045	0.051
N-C(4)	0.040	0.039	0.047	0.038
C=C(5)	0.041	0.072	0.063	0.062
C-C(6)	0.048	0.056	0.055	0.048
C-C(7)	0.009	0.003	0.004	0.001
C-N(8)	0.008	0.027	0.020	0.040

Cuadro XI. Desviaciones de los valores teóricos con respecto al experimental.

En el cuadro XI se aprecia que todos los métodos predicen con exactitud las distancias de enlace dentro del sistema estudiado. En efecto, las longitudes de enlace presentan una desviación máxima de 0.06 Å , con respecto a los valores determinados experimentalmente a excepción de una desviación de 0.072 Å presentada en el enlace C=C(5) con el funcional pBP.

Con respecto a los enlaces cuyo interés es redundante para nuestro estudio, se puede decir que los cuatro métodos reproducen apropiadamente la estructura experimental.

Pero aquí entra la parte energética y también la de costos computacionales, ya que a pesar que la metodología MP2 es muy exacta estructuralmente hablando, energéticamente se encuentra muy por arriba de la curva de potencial con un valor de -610.237 A.U.

Otro punto en contra de ésta metodología es que para la optimización llevada a cabo se ocupó un tiempo total de 3 días 20 horas 2 minutos 54 segundos en la computadora Berenice32, lo cual implica un costo muy grande de trabajo computacional y económico.

La metodología HF estructuralmente es muy buena pero como sabemos es una metodología que predice muy bien la estructura de una molécula pero energéticamente no es viable su valor, debido a que las correcciones mecánico-cuánticas hechas a éste método no son las apropiadas para obtener un estado basal energéticamente confiable.

A pesar de que el tiempo computacional es de algunas cuantas horas y esto hace que se vea reducido el costo computacional, dentro de la curva potencial se encuentra muy por arriba de nuestro estado basal con un valor de -608.188 A.U.

Por lo tanto como un método viable tanto estructural como energético queda el método de los Funcionales de la Densidad (DFT) cuya parametrización se conoce de sobra y cuyos resultados son muy satisfactorios.

En la cuestión económica de costo computacional, se ve minimizado a 2 días 11 horas 43 minutos 11.4 segundos lo que quiere decir que con respecto al

método MP2 el DFT nos está ahorrando 1 día 8 horas de trabajo computacional lo cual tanto científicamente como económicamente es muy viable.

Los dos funcionales empleados en la metodología DFT que son pBP y el funcional híbrido B3LYP dan datos estructurales muy buenos pero el que se acerca más al experimental y de hecho uno de sus datos no tiene desviación con respecto al experimental es el funcional híbrido B3LYP lo cual concuerda con todas las bases mecánico cuánticas establecidas en el capítulo I ya que al ser un funcional híbrido, tiene un índice de corrección mayor a los demás funcionales de la teoría DFT (no locales como el VWN y locales como el BLYP y el pBP).

Energéticamente los dos son muy parecidos pues con el funcional pBP la energía es de -612.298 A.U. y con el funcional híbrido la energía es de -612.1158 A.U.

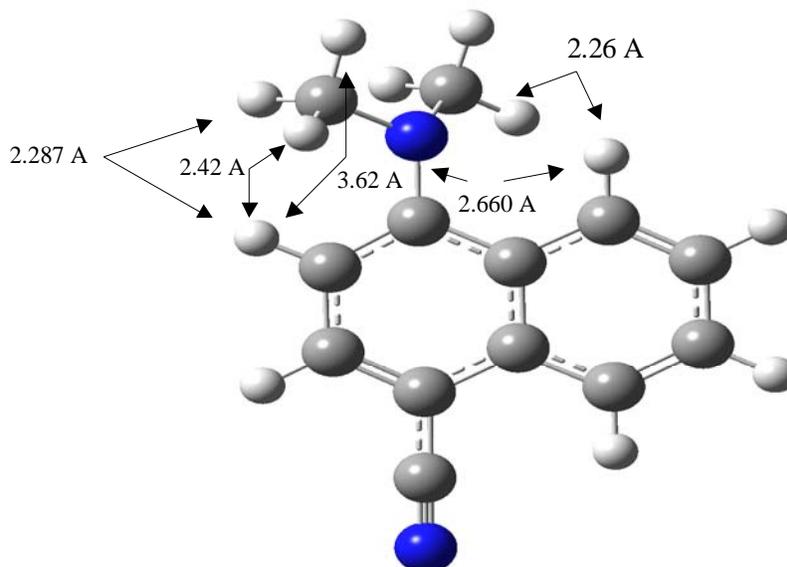
No podemos comparar energéticamente éstas dos optimizaciones debido a que en ambos casos estamos utilizando el mismo método DFT y la misma base 6-31G** pero no estamos utilizando el mismo funcional.

Esto es indispensable si se quiere comparar energéticamente una estructura de otra, pues si lo quisiéramos hacer, tendríamos que haber utilizado el mismo método y el mismo funcional.

Por todo lo antes discutido, la metodología para estudiar el estado basal y el excitado será DFT y la base empleada será la 6-31G** siendo el funcional el B3LYP.

1.1.b Características estructurales de la molécula optimizada.

Como ya se dijo en la sección 1.1.a la estructura optimizada elegida por todas sus características fue en la que se utilizó la metodología de DFT, específicamente el funcional híbrido B3LYP y la base 6-31G** la cual se muestra a continuación:



Energía: -612.1158 A.U.

Figura 1.26: Estructura optimizada con DFT B3LYP 6-31G**

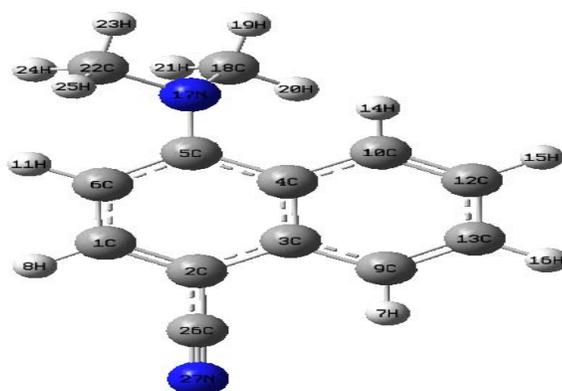
Esta estructura presenta una orientación favorecida energéticamente hablando, ya que las distancias entre los diferentes átomos de hidrógeno son considerablemente grandes, lo cual permite que haya un menor efecto de repulsión entre éstos y por lo tanto que la molécula se encuentre energéticamente más profunda dentro de la curva de potencial.

La distancia entre el átomo de nitrógeno y de hidrógeno es satisfactoria ya que permite que pueda existir una interacción intramolecular que favorecería aún más la estabilidad de ésta molécula pues recordemos que un criterio para la existencia de un puente de hidrógeno X...H, es que la distancia X...H debe ser menor que la suma de los radios de Van der Waals de H y X; en nuestro

caso los valores de los radios son de 1.5 Å para el nitrógeno y 1.1 a 1.2 Å para el hidrógeno lo cual nos da una suma igual a 2.6 a 2.7 Å .

La distancia para nuestro estado basal entre el nitrógeno y el hidrógeno es de 2.660 Å, lo cual nos indica que ésta posibilidad existe según la teoría de Grabowski⁷⁷.

El ángulo dihedro que presenta la molécula optimizada además de otras propiedades como momento dipolar y energía de formación son:



$$E_{\text{total}} = \underline{\underline{-612.1158 \text{ a.u.}}}$$

$$\text{Ang. Dihedro}(\text{C}22\text{N}17\text{C}5\text{C}18) = \underline{\underline{22.59307^\circ}}$$

$$\mu = \underline{\underline{7.0586 \text{ Debye.}}}$$

Figura 1.27: Energía total, ángulo dihedro y momento dipolo del DMABN.

Estos valores están en concordancia con los valores obtenidos por Yoshiaki Amatatsu⁷⁸ para la molécula análoga de Dimetilamino benzonitrilo en el año del 2005 con una metodología más exigente computacionalmente hablando como lo es la CASSCF y la MRMP2 donde calcula un momento dipolo de 6.152 D siendo el nuestro de 7.058 Debyes esto es una variación de 0.9 D tomando en cuenta que nuestro sistema tiene 6 átomos de más y un sistema aromático adicional.

El ángulo dihedro que arroja el resultado de Amatatsu et al. para el estado basal es de 32.2° mientras que para la molécula optimizada por nosotros es

de 22.6° siempre tomando en cuenta que son moléculas similares pero no iguales.

1.1.c Características energéticas de la molécula optimizada.

El estado basal S_0 presenta una diferencia energética entre el orbital HOMO y LUMO de 4.08 eV ó 94.085 kcal/mol, esto quiere decir que para que se pueda excitar un electrón del orbital ocupado de más alta energía (HOMO) al orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO) hay que darle al sistema un fotón cuya energía sea de magnitud 94.085 kcal/mol lo cual es una cantidad de energía considerable.

Es por eso que la teoría de Transferencia de Carga Intramolecular por Torsión y la Teoría de Transferencia de Carga Intramolecular por cambio en el Ángulo Dihedro (TICT y WICT respectivamente), proponen que la molécula sufre un giro en su ángulo de torsión τ y una modificación en su ángulo dihedro que hace que el gap entre el HOMO y el LUMO se vea disminuido drásticamente y el orbital del átomo que donará el par electrónico (en nuestro caso el nitrógeno) quede con esto lo más periplanar al orbital desocupado del sistema al que donará la carga, que en este caso sería un orbital π desocupado del sistema aromático formándose así el estado transicional S_1 , habiendo una transferencia de carga intramolecular a lo que se llama también un estado LE "localmente excitado" (Local Excited Estate)¹⁸.

Por todo esto en el estado basal encontrado no es viable que se pueda llevar a cabo la transferencia de carga intramolecular; y por necesidad tendremos que estudiar el estado excitado triplete para ver de que manera se puede favorecer exitosamente la transferencia de carga intramolecular y poder corroborar si los modelos propuestos en los últimos años nos sirven para explicar el fenómeno de fluorescencia dual presente en el N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

1.1.d Estudio de la barrera rotacional.

Para estudiar la barrera rotacional de la estructura optimizada (con la metodología, funcional y base escogidos para nuestro estado basal), se llevó a cabo una variación en el ángulo dihedral definido por 180 – C22N17C5C18.

Para construir la barrera rotacional, partimos del ángulo dihedral del sistema optimizado el cual es de 22.59° , como esperamos que el estado excitado triplete su ángulo dihedral aumente en un rango de 5 a 10° según toda la hemerografía consultada para los cálculos hechos a la molécula análoga de Dimetilamino benzonitrilo⁷⁹⁻⁸⁰, se fue modificando el ángulo dihedral primeramente de dos en dos grados hasta que el valor del ángulo dihedral fuera de 35° ; después se fue modificando de cinco en cinco grados hasta llegar al valor de ángulo dihedral de 60° y por último se modificó de diez en diez grados hasta llegar a 180° .

Así es como se barrió desde 22.59° hasta 180° todas las diferentes conformaciones de la molécula partiendo del estado basal optimizado.

El resultado fue muy bueno ya que energéticamente la barrera rotacional nos muestra que en efecto lo que encontramos es un estado basal.

Como se observa en la figura 1.28. se parte de un ángulo dihedral de 22.59° cuya energía es de -612.1158 A.U. y cuyo momento dipolo es de 7.058 D, a medida que vamos barriendo todos los ángulos todas las energías están por arriba de la conformación optimizada hasta llegar al ángulo dihedral de 100° , manteniéndose una tendencia de disminución en el momento dipolo.

A partir del ángulo dihedral de 110° la energía aumenta considerablemente hasta llegar a un valor máximo de -611.97 A.U. a un ángulo dihedral de 150° .

De 150° en adelante la energía va adquiriendo una tendencia que se dirige hacia la energía del estado basal. Por todo esto, en efecto corroboramos que la geometría optimizada se trata del estado basal.



Figura 1.28: Barrera rotacional llevada a cabo con cálculos SP (single point) y con el método B3LYP/ 6-31G(d,p).

1.2.a Estado excitado (estudio del triplete).

Una vez estudiado el estado basal y obtenida la conformación de mínima energía, ahora estudiaremos a la molécula en su proceso de excitación electrónica primeramente se estudió el estado S_1 (Localmente excitado) para después plantear el proceso a seguir para abordar el estado S_2 (Transferencia de Carga Intramolecular por Torsión).

El estado S_1 es donde se llevó a cabo el proceso de excitación de un electrón localizado en el orbital HOMO hacia el orbital LUMO, en éste proceso de excitación se espera que la diferencia energética entre ambos orbitales disminuya drásticamente para que pueda favorecerse el proceso de excitación y por ende de transferencia intramolecular de carga.

Para esto se tomó la geometría del estado basal estudiado y se le llevó a cabo una optimización no restringida (UB3LYP) con multiplicidad tres ($m=3$) o también llamada triplete.

La optimización se llevó a cabo utilizando la metodología elegida de los funcionales de la densidad (DFT), funcional híbrido B3LYP y base 6-31G**.

La conformación obtenida de la optimización dio como resultado la torsión del ángulo dihedro original dado por $180^\circ - C22N17C5C18$ hacia un valor de 30.77° (8.17° más que el estado basal), y la disminución drástica del valor del gap HOMO-LUMO a 2.47 eV ó 57.07 kcal/mol pues el valor del estado basal es 4.07 eV ó 94.085 kcal/mol lo que quiere decir que en el proceso de excitación del electrón en HOMO, el sistema adoptó una conformación tal que la energía entre el orbital HOMO y LUMO bajo 37.015 kcal/mol lo cual es muchísimo.

Adicionalmente, con esta nueva conformación la aromaticidad del anillo se pierde formándose una especie más polar llamada "quinoide".

El momento dipolo de ésta nueva especie en el estado LE es de 7.23 D esto quiere decir que aumentó 0.22 D con respecto al estado basal.

La estructura que ahora adopta éste estado es la que se muestra a continuación:

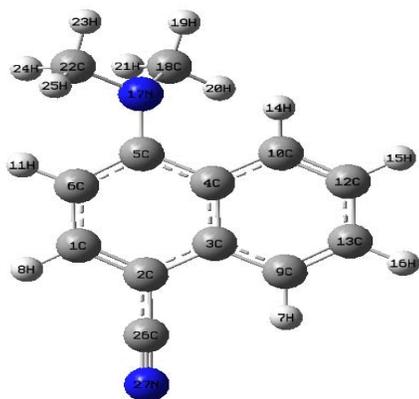


$E_{\text{total}} = -612.0336 \text{ a.u.}$
Ang. Dihedro(C22N17C5C18) = 30.76207°
 $\mu = 7.2277 \text{ Debye.}$

Figura 1.29. Optimización del LE.

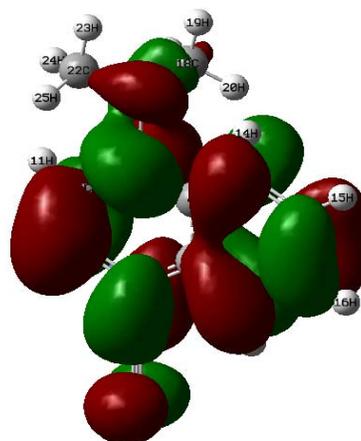
Después de ver éstas características en el estado excitado se llevó a cabo el cálculo de los orbitales moleculares tanto en el estado basal como en el triplete para poder determinar que átomos están involucrados en la transferencia de carga intramolecular siendo éstos los resultados:

ESTRUCTURA EDO. BASAL (SINGULETE).



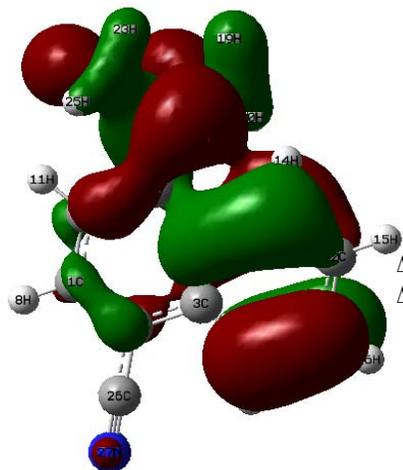
$E_{\text{total}} = -612.1158 \text{ a.u.}$
 Ang. Dihedro(C22N17C5C18) = 22.59307°
 $\mu = 7.0586 \text{ Debye.}$

ORBITAL LUMO.



Eigenvalor = 0.060 a.u. ó **1.632 eV**

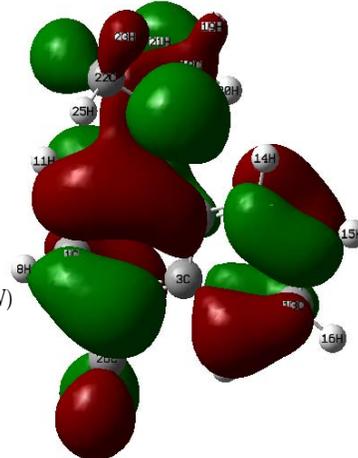
$\Delta E = -5.712 \text{ eV} - (-1.632 \text{ eV})$
 $\Delta E = \underline{4.08 \text{ eV}}$



ORBITAL HOMO-1.

Eigenvalor = 0.249 a.u. ó **6.7728 eV**

$\Delta E = -5.712 \text{ eV} - (-6.7728 \text{ eV})$
 $\Delta E = \underline{1.0608 \text{ eV}}$



ORBITAL HOMO.

Eigenvalor = 0.210 a.u. ó **5.712 eV**

Figura 1.30: Orbitales moleculares de N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

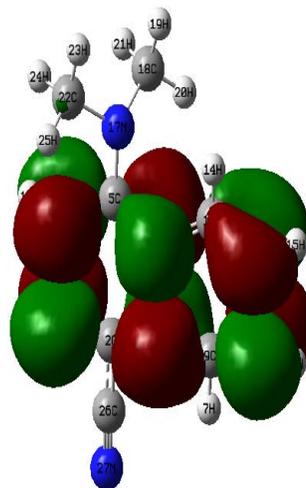
Se hizo el cálculo del orbital LUMO, HOMO y HOMO-1 para ver las diferencias energéticas entre un tipo de orbital y otro asegurándonos que orbitales energéticamente más profundos no tuvieran un papel preponderante en el proceso de excitación.

ESTRUCTURA EXCITADA (TRIPLETE).



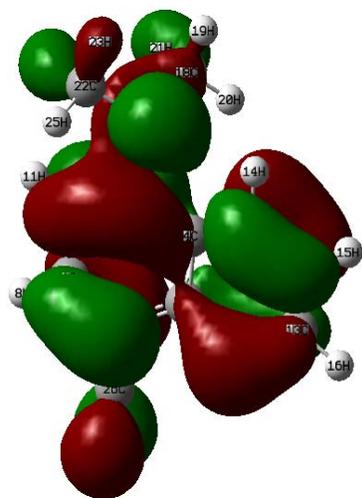
$E_{\text{total}} = -612.0336 \text{ a.u.}$
 Ang. Dihedro(C22N17C5C18) = 30.76207°
 $\mu = 7.2277 \text{ Debye.}$

ORBITAL LUMO.



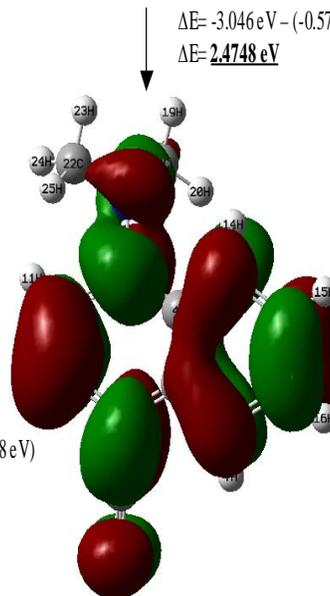
Eigenvalor = 0.021 a.u. ó 0.5712 eV

$\Delta E = -3.046 \text{ eV} - (-0.5712 \text{ eV})$
 $\Delta E = \underline{2.4748 \text{ eV}}$



ORBITAL HOMO-1.

Eigenvalor = 0.219 a.u. ó 5.9568 eV



ORBITAL HOMO.

Eigenvalor = 0.112 a.u. ó 3.0464 eV

$\Delta E = -3.0464 \text{ eV} - (-5.9568 \text{ eV})$
 $\Delta E = \underline{2.9104 \text{ eV}}$

Figura 1.31: Orbitales moleculares para el estado LE.

En la figura 1.30. en el estado basal se ve que los orbitales HOMO están localizados en el nitrógeno del grupo amino terciario unido al sistema aromático y que los orbitales LUMO se encuentran localizados principalmente en el sistema aromático y el grupo ciano unido al sistema en posición "para".

En la figura 1.31. se observa que en el estado localmente excitado (LE), los orbitales HOMO siguen localizados en el nitrógeno de la amina terciaria unida al sistema aromático y en el sistema aromático mismo.

Lo interesante en éste punto es que al observar los orbitales LUMO del estado localmente excitado, éstos se localizan totalmente dentro del sistema aromático lo que nos indica que la excitación se lleva de un grupo donador de densidad de carga que en nuestro caso es el par de electrones libres de la amina terciaria unida al sistema aromático hacia el sistema aromático que tiene la capacidad de aceptar por medio de un orbital de tipo π^* LUMO, el par de electrones excitados y que ocurra así una resonancia de la densidad electrónica para que un grupo electro atractor como lo es el grupo carbonitrilo reciba éste par de electrones.

Para saber que átomos son los que intervienen dentro del proceso de transferencia de carga y de que naturaleza son sus orbitales correspondientes, nos apoyamos en la información otorgada por los coeficientes de los orbitales moleculares los cuales son tomados del archivo de salida (logout) del cubo correspondiente; lo que se hace es ir revizando átomo por átomo éstos valores y ver cuales son los que contribuyen más para la formación de los orbitales moleculares visualizados en la figura No.1.31.

Como se llevó a cabo una excitación del HOMO 52 al LUMO 53, dentro de nuestros coeficientes de orbitales moleculares ahora el HOMO del sistema es el 53 y el LUMO es el 54.

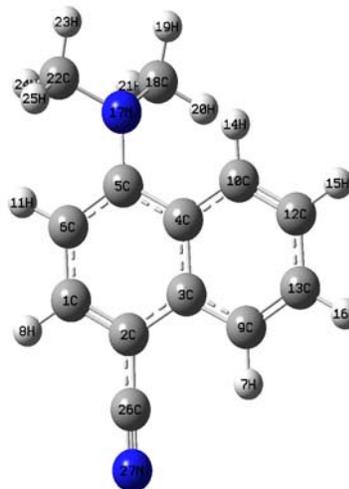
Para el HOMO 53 encontramos que en efecto el sistema excitado ya no es un sistema aromático pues los coeficientes de orbitales moleculares correspondientes a los átomos de carbono naftalénicos difieren y si se tratara de un sistema aromático serían muy parecidos.

Para el átomo de nitrógeno de la amina terciaria unida al sistema, los orbitales atómicos que contribuyen más son el 2PY con 0.07519, el 3PY con 0.09335, el 2PZ con -0.08963 y el 3PZ con -0.07807 ; lo que nos muestra que el HOMO básicamente se encuentra localizado en el átomo de nitrógeno y es debido al par de electrones libres.

Este par de electrones es donado al sistema π^* del naftaleno y resuena la densidad formando un quinoide .

La evidencia contundente de que tenemos la presencia de un quinoide es la siguiente tabla donde se ven las diferencias entre el estado basal y el localmente excitado, aquí podemos apreciar que la aromaticidad del sistema naftalénico se pierde:

<u>Enlace</u>	<u>Edo. Basal .</u>	<u>Edo. Excitado.</u>
C5-C4	1.44288	1.45119
C5=C6	1.38862	1.45079
C6-C1	1.40536	1.35534
C1=C2	1.38458	1.45724
C2-C3	1.43572	1.45269
C2=C26	1.43016	1.40428
C26-N27	1.16471	1.17319
C3-C4	1.43129	1.43864



Cuadro XII. Enlaces del sistema basal y del estado localmente excitado en Å .

En los enlaces C5=C6 en el estado excitado hay un aumento en el valor del enlace pasando de ser un enlace de tipo doble en el estado basal a ser un enlace sencillo en el estado excitado. De igual forma se observa éste comportamiento para el enlace C1=C2; de forma inversa en el enlace C6-C1 se observa que de ser sencillo en el estado basal, ahora en el estado excitado tiene un carácter doble.

En el enlace C2=C26 el carácter de enlace doble se fortalece debido a una disminución de su valor de 1.43 Å en el estado basal a un valor de 1.40 Å en el estado excitado.

Dentro de cada una de las optimizaciones llevadas a cabo, se hizo el cálculo de las frecuencias correspondientes, esto con la finalidad de que la optimización correspondiente no tuviera frecuencias negativas (imaginarias) y por ende no existiera; las frecuencias en cada uno de los casos correspondieron al número de átomos dentro del sistema.

El sistema estudiado consta de 27 átomos por lo que aplicando $3n-6$, obtenemos:

$$3 \times 27 = 81 - 6 = \mathbf{75 \text{ frecuencias lo cual concuerda con el número de frecuencias obtenidas dentro de cada cálculo.}}$$

La siguiente es una tabla comparativa de las frecuencias más importantes tomadas en cuenta para este tipo de compuestos.⁸¹ Tanto en el estado basal como en el estado LE comparándolos con resultados experimentales (esto es tomando en cuenta que las frecuencias de las referencias bibliográficas son características del N,N-dimetilamino benzonitrilo pero que no deben variar en mucho):

Tipo	Frecuencia Edo. Basal.	Frecuencia LE	Frecuencia Experimental LE
ν (CN)	2333.69 (Intenso)	2199.91 (poco intensa)	2176, 2181 ^c
δ (C-H)Me	1496.18 (Un poco más intensa)	1495.09 (poco intensa)	1481.0 ^d
ν (C=C)19a	1472.82 (+/- intensa)	1464.74 (+/- intensa)	1467, 1460 ^c
δ (C-H)Me	1425.01 (un poco más intensa)	1445.0 (+/- intensa)	1416, 1423 ^c , 1415 ^d
δ (C-H) 3	1401.72 (poco intensa)	1400.16 (poco intensa)	1399 ^d
δ (C-H) 15	1375.77 (muy intensa)	1386.61 (poco intensa)	1357
ν (Ph-N)	1346.29 (poco intensa)	1317.83 (+/- intensa)	1325, 1334 ^c
ν (Ph-CN)	1183.66 (un poco más intensa)	1167.48 (poco intensa)	1168, 1174 ^c
ν (C=C) 8a	1080.51 (menos intensa 26.4609)	1095.21 (+/- intensa 56.999)	1113, 1117 ^c
ν (N-Me)	926.95 (un poco menos intensa)	914.93 (poco intensa)	973 ^c

Cuadro XIII. Frecuencias para el DMABN reportadas.

La referencia 81 marca que la intensificación de la señal a 1117 cm^{-1} es muestra de la aparición de un quinoide en el estado localmente excitado (LE).

En los resultados se muestra tal tendencia ya que en el estado basal la intensidad de la señal correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{C})$ 8a aparece a 1080.51 cm^{-1} con un valor de 26.4609, mientras tanto en el estado localmente excitado la señal se recorre a 1095.21 cm^{-1} duplicando prácticamente su valor a 56.999.

^c *Espectro de resonancia Raman para el estado LE en ciclohexano*⁹¹.

^d *Espectro IR transitorio en ciclohexano*⁹².

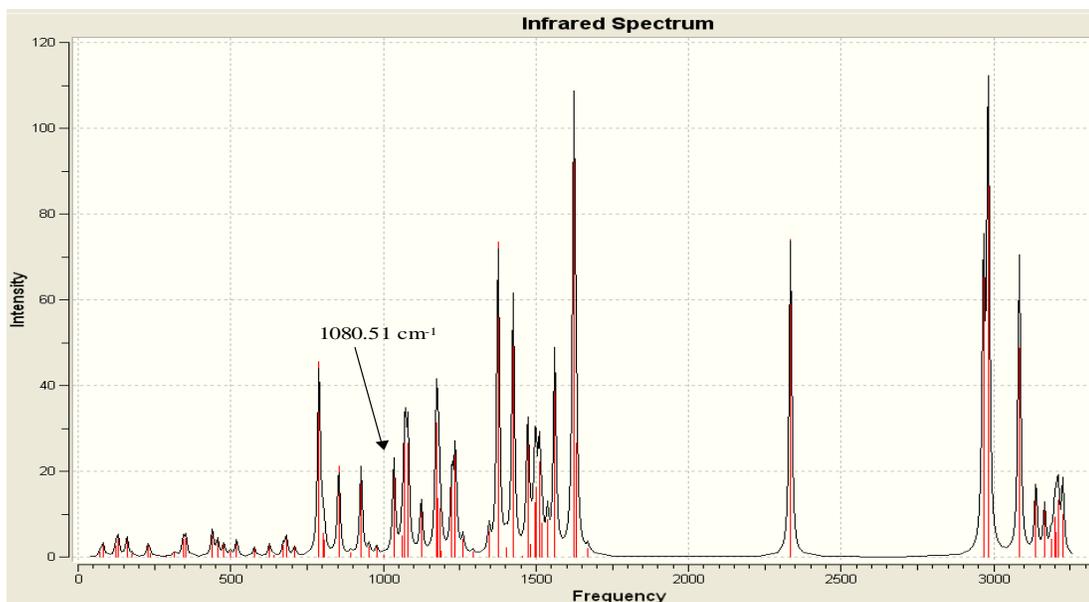


Figura 1.32: Espectro de IR teórico del sistema aromático en el estado basal.

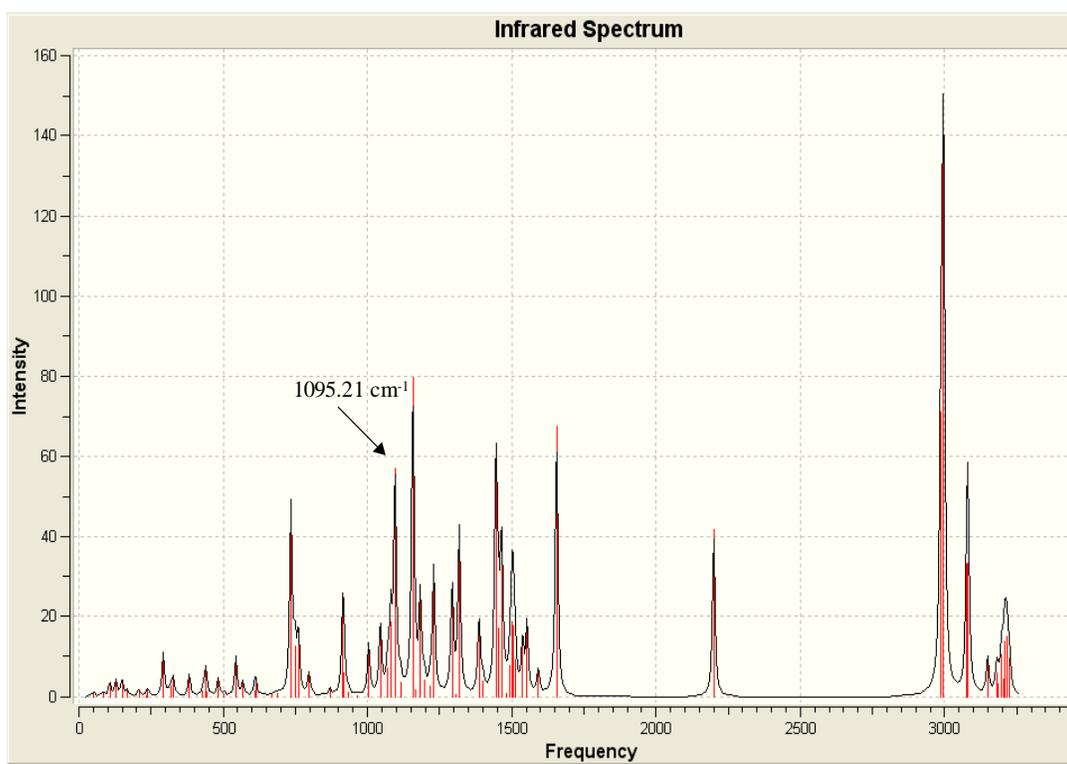


Figura 1.33: Espectro de IR teórico del sistema quinoideal localmente excitado (LE).

1.3.a Estudio de la Transferencia de Carga Intramolecular por Torsión (modelo del TICT).

Una vez estudiado el Estado Excitado Local (LE state) nos dimos a la tarea de estudiar la Transferencia de Carga Intramolecular por Torsión cuyo modelo marca la necesidad de una torsión del grupo electro donador con un valor de 90° en su ángulo τ quedando éste perpendicular al plano formado por el grupo aromático en cuestión que en nuestro caso es el naftaleno.

Esto es llamado por Dmitriy Rappoport y Filipp Furche como una relajación geométrica del sistema⁸¹.

Esta relajación geométrica es causada por los cambios en la estructura electrónica del sistema en cuestión después de la excitación de la molécula; la transición puede ser descrita como una excitación de uno de los electrones de simetría b2 localizado en el orbital HOMO al orbital LUMO que en éste paso se encuentra ahora con una simetría b1.

Como fue presentado en la sección 1.2.a de éste capítulo, por medio de los coeficientes de orbitales moleculares, sabemos que el orbital HOMO de nuestro sistema es esencialmente un orbital p del nitrógeno descrito por el par electrónico libre del grupo N,N-dimetil amino, siendo el orbital LUMO el correspondiente a un orbital π el cual está deslocalizado en el sistema naftalénico y el grupo electro atractor ciano.

El estado Localmente Excitado (LE state), puede ser considerado como un estado excitado en el cual el orbital HOMO queda con un electrón desapareado y el orbital LUMO queda con un electrón desapareado también.

Es así que la fuerza impulsora de que el grupo N,N-dimetil amino rote 90° en el TICT es debido a que de ésta forma se logra la minimización de las interacciones Culombicas entre los dos electrones desapareados.

Con el incremento del ángulo de giro τ , el orbital HOMO será gradualmente desocupado, siendo cedida la densidad de carga totalmente hacia el sistema aromático donde se encuentra un grupo electro atractor como lo es el carbonitrilo, dando todo esto un momento dipolo grande lo cual en el caso de los compuestos aromáticos con benceno si sucede.

El procedimiento que se llevó a cabo, fue el de tomar la conformación del estado basal del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno y modificar el ángulo τ de un valor de 28.91° a un valor de 90° .

El ángulo τ está descrito por el promedio de los ángulos dihedros formados por C22N17C10C4 y C18N17C10C13 dentro de nuestro sistema naftalénico, con lo cual rotamos al grupo electro donador N,N-dimetil amino llevando a cabo una optimización no restringida con un nuevo grupo puntual Cs el cual describe la posición perpendicular que guarda el orbital LUMO con respecto al orbital HOMO.

El momento dipolo esperado era de una magnitud mayor a los 7.22 D que se obtuvieron con el estado localmente excitado, pero no fue así ya que la molécula presenta un momento dipolo más bajo que inclusive el estado basal de 5.07 D (éstas diferencias se muestran en el apéndice 3, apartado a).

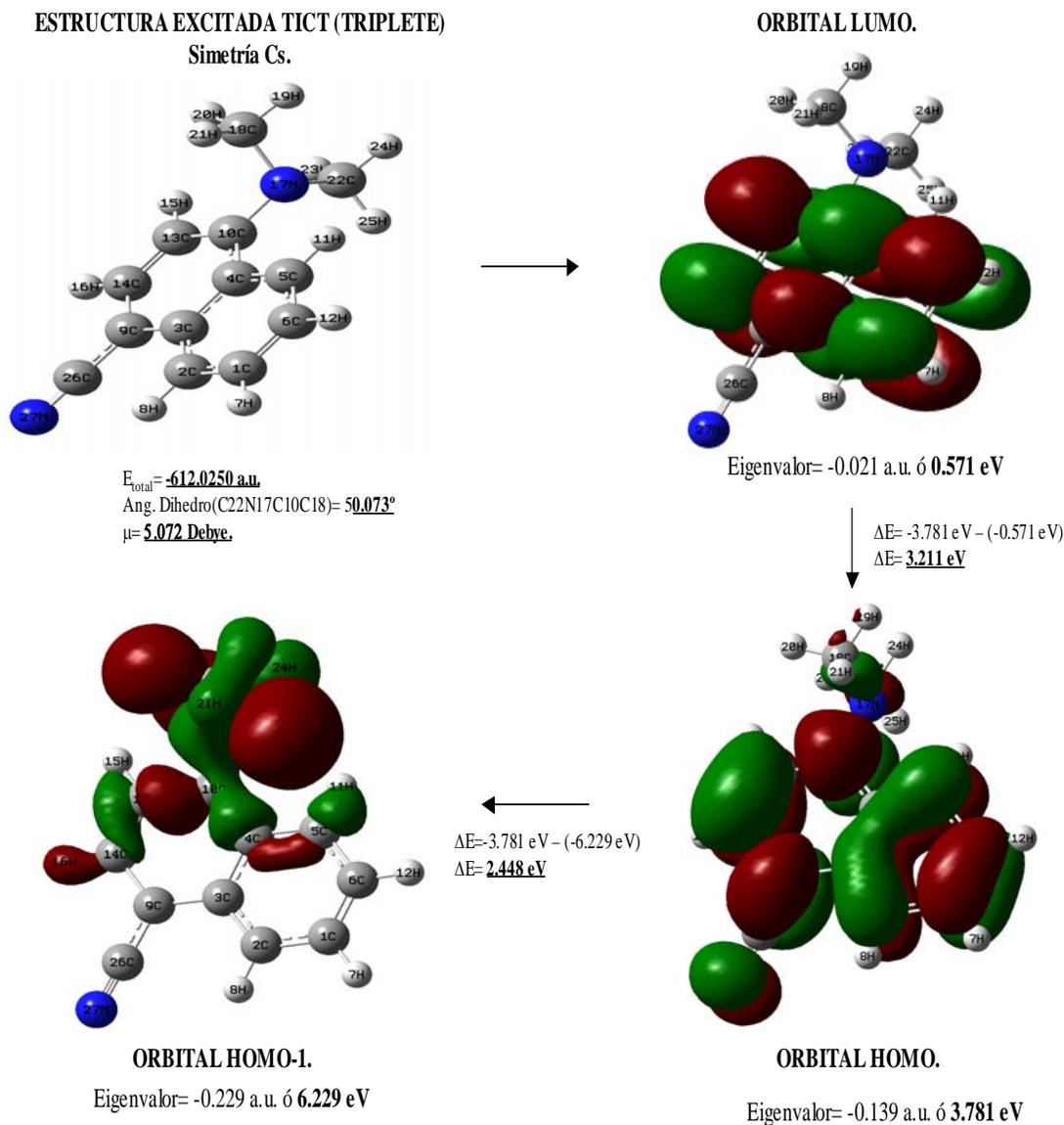


Figura 1.34: Estructura TICT Geometría Cs.

Además una de las frecuencias sale negativa con un valor de -82.39 cm^{-1} lo que explica que el estado ICT es muy inestable.

Al tratarse de un sistema aromático de tipo naftalénico se puede observar que la densidad electrónica cedida al anillo de naftaleno se ve afectada por el segundo anillo aromático ya que éste en ningún momento del proceso pierde su aromaticidad, creando así una especie poco polar ya que la densidad se encuentra deslocalizada, presumiblemente en los anillos.

Además de esto, la intensidad de la frecuencia a $2100\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ característica del grupo carbonitrilo se ve disminuida a un valor de 18.38 lo cual nos explica contundentemente que por el proceso de excitación que presenta éste sistema, experimentalmente la señal a 2200 cm^{-1} se ve disminuida y casi no se percibe, esto se discutirá más profundamente en el capítulo siguiente.

La estabilidad de éste estado excitado es más pequeña que la del estado basal e inclusive menor al estado localmente excitado, energéticamente su valor es de -612.025 A.U. mientras que para el estado basal su valor es de -612.1158 A.U. y para el estado localmente excitado su valor es de -612.034 A.U.

Esto representa una diferencia de 0.091 A.U. entre el estado TICT y el estado basal o en otras cifras 57.00 kcal/mol de diferencia lo cual es significativo; mientras que ésta, entre el estado basal y el LE es de 0.082 A.U. ó 51.36 kcal/mol , lo cual muestra que energéticamente el estado LE es el más estable.

Como es de esperarse, el sistema al relajarse debe de tener una energía de bandgap más grande que en el estado localmente excitado lo cual sucede para el estado TICT (lo cual se observa en la figura 1.34) ya que su bandgap es ahora de 3.2096 eV que con respecto al valor en el estado LE que es de 2.4748 eV , lo que representa una diferencia energética de 16.92 kcal/mol .

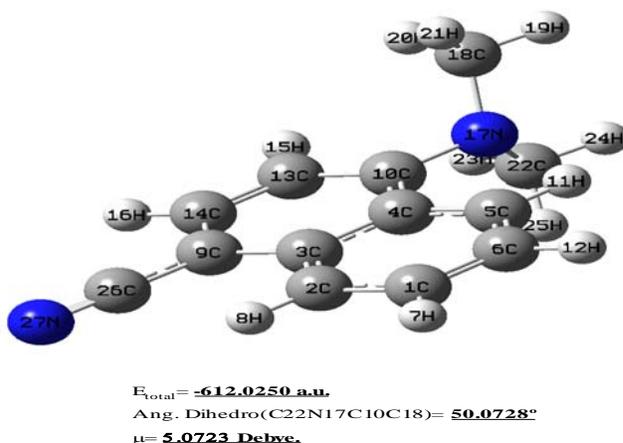


Figura 1.35: Estado TICT para el DMABN.

Nota: El etiquetado de ésta figura y la figura de arriba está al revés debido a que al construir la molécula el GV asignó las etiquetas de forma opuesta a las demás estructuras.

Por todo lo antes dicho, ésta molécula presenta el fenómeno de fluorescencia dual, solo que al estar la densidad electrónica tan deslocalizada, éste tipo de sistemas no presentan un momento dipolo grande en su estado de TICT como sucede en los sistemas bencénicos reportados en la literatura, que permiten por medio de la aparición de un sistema netamente quinoideal la aparición de momentos dipolo muy grandes que van de los 10 a los 15 D de intensidad.

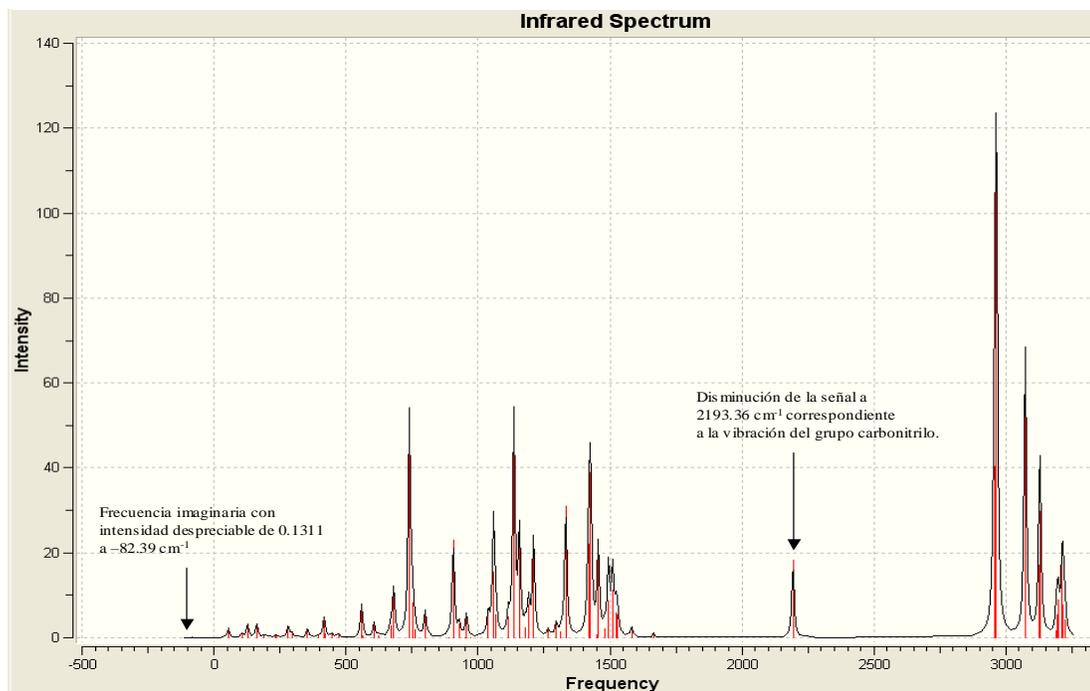


Figura 1.36: Espectro IR teórico del estado TICT donde se muestra la inestabilidad del mismo.

Para poder comprender esto, se llevo a cabo el cálculo del estado basal del sistema N,N-dimetilamino-4-ciano benceno conocido como DMABN esto con las siguientes finalidades:

- 1) Comparar a los dos sistemas tanto estructuralmente como en sus propiedades electrónicas como lo son Momentos Dipolo, Cargas de Mulliken, Frecuencias y Energías Totales.
- 2) Llevar a cabo una parametrización de los cálculos llevados a cabo para poder saber si realmente reproducen lo que está pasando experimentalmente

y los resultados nos ayudan a elucidar el fenómeno de fluorescencia dual presentado dentro del sistema de manera adecuada.

1.3.b Optimización del N,N-dimetilamino-4-ciano benceno para la parametrización de la metodología utilizada.

La molécula de N,N-dimetilamino-4-ciano benceno mejor conocida como DMABN fue elegida para poder llevar a cabo la parametrización de nuestra metodología al ser ésta la molécula más estudiada en el ámbito fotoquímico en lo que respecta al rubro de la fluorescencia dual.

La optimización del estado basal se llevó a cabo al igual que la molécula de N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno con el método de Funcionales de la Densidad mejor conocido como DFT, el funcional híbrido B3LYP y con una base 6-31G(d,p).

A diferencia de nuestra molécula, el DMABN en el estado basal se encuentra reportado con una conformación totalmente plana⁷⁹⁻⁸⁰, y llevando a cabo los cálculos correspondientes obtuvimos que en efecto sigue ésta orientación estructural.

La estructura optimizada por medio de ésta metodología presentó una energía de absorción o bandgap en el estado basal de 4.90 eV como se observa en la **figura No. 1.37**, que con respecto al valor experimental⁸² el cual es de 4.40 eV representa una diferencia de 0.5 eV, además los cálculos reportados con ésta base y éste funcional arrojan un valor de 4.68 eV⁸³ siendo la diferencia con nuestra optimización de 0.22 eV.

Con respecto al momento dipolar nuestra optimización arroja un valor de 7.63 D que está totalmente en concordancia con el reportado experimentalmente de 6.6 D.⁸⁴

El ángulo dihedro de este estado basal que está descrito por los átomos C12N11C6C16 es de 5.68° .

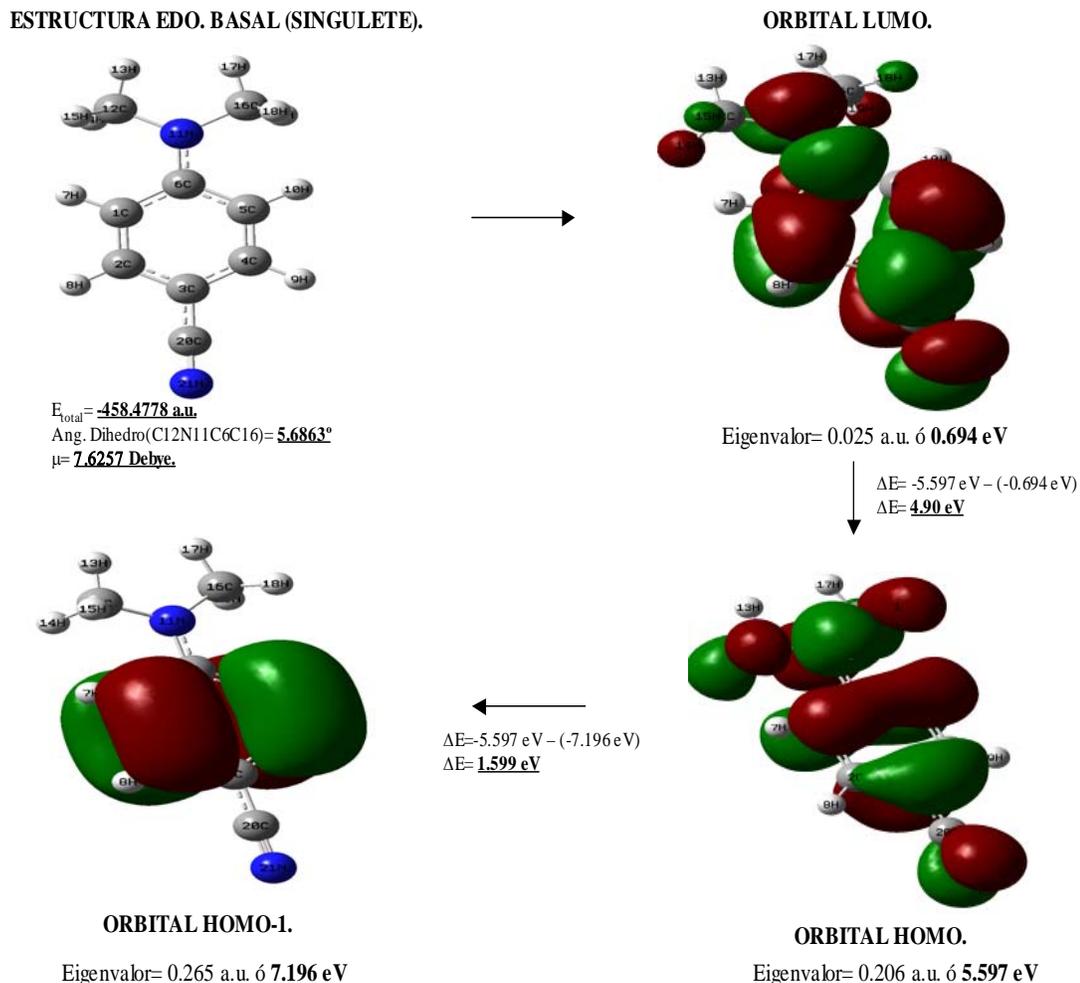


Figura 1.37: Orbitales moleculares del DMABN.

Haciendo referencia al estado localmente excitado (LE), los valores arrojados por nuestra optimización están de acuerdo con los reportados en la literatura^{79,84} dando un momento dipolar de 9.15 D siendo el experimental de 9.7 D^{81,84}.

Al igual que en la molécula de N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno, la **figura No. 1.38** nos muestra que la densidad de carga cedida por el grupo donador,

involucra al orbital LUMO bajo una excitación de un electrón del orbital n (de no enlace) al orbital π^* (de antienlace) del sistema aromático.

El bandgap de emisión nos muestra un valor de 2.47 eV, además de que hay una relajación del sistema por un aumento del ángulo dihedro descrito por los átomos C12N11C6C16 a un valor de 13.97° (8.29° más que el estado basal).

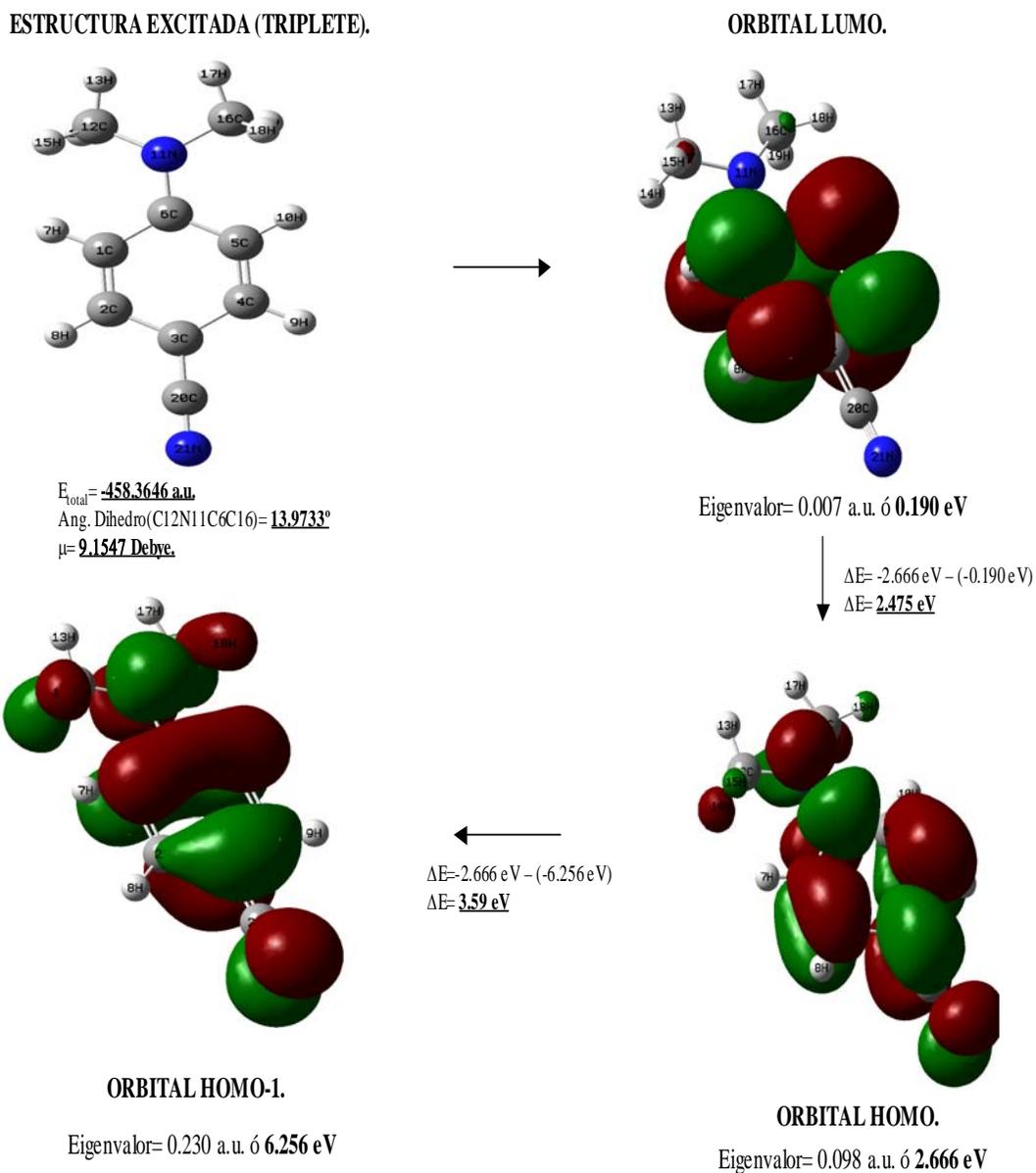


Figura 1.38: Orbitales moleculares del DMABN en el estado LE.

Para el estado excitado que describe a la transferencia de carga intramolecular de giro (TICT), primeramente tenemos que fijar un nuevo grupo puntual que describa la relajación que sufre el sistema al encontrarse el grupo donador de la densidad electrónica totalmente perpendicular al plano formado por el sistema bencénico el cual es el aceptor de la carga.

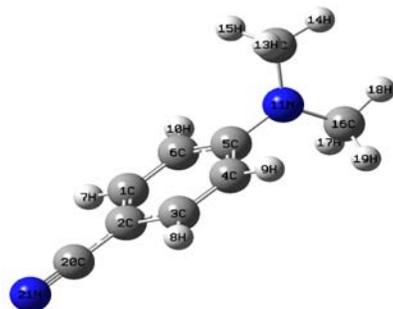
Como aquí el orbital HOMO tiene que estar totalmente perpendicular al orbital LUMO, el considerar que la optimización se haga con una simetría de tipo C1 conlleva ya un error, debido a que este grupo puntual describe a los sistemas que tienden a la planaridad o que están cercanas a ésta, por lo que se tuvo que fijar la simetría Cs la cual si describe de manera adecuada a éste segundo estado excitado.

Una vez fijada ésta simetría del sistema, se llevó a cabo la optimización del triplete, dándonos como resultado un momento dipolar muy grande igual a 14.37 D que está de acuerdo con la optimización reportada por Dmitriy Rappoport⁸¹ de 15.9 D siendo la experimental de 16.1 D.^{81,84}

Como se muestra en la figura 1.39., el sistema sufrió una drástica relajación estructural de ir del estado localmente excitado (LE), al estado basal y sufrir una segunda excitación llevando a cabo una torsión del grupo electro donador N,N-dimetilamino de 90°, formando así una nueva especie inestable con un altísimo momento dipolo que hace aparecer una segunda señal de excitación en la región del rojo conocida como excitación anómala dando consigo el fenómeno de la fluorescencia dual.

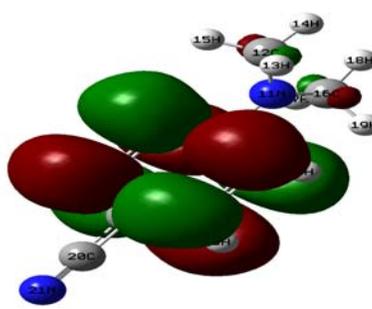
ESTRUCTURA EXCITADA TICT (TRIPLETE)

Simetría Cs.



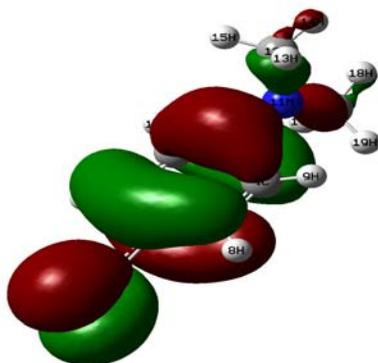
$E_{\text{total}} = -458.3229 \text{ a.u.}$
Ang. Dihedro(C12N11C6C16) = 0°
 $\mu = 14.37 \text{ Debye.}$

ORBITAL LUMO.



Eigenvalor = 0.014 a.u. ó **0.381 eV**

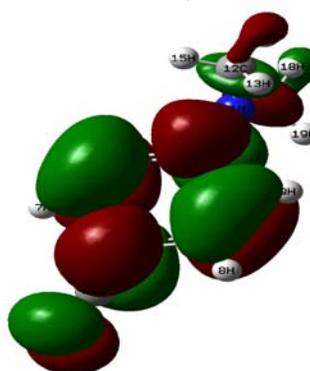
$\Delta E = -2.203 \text{ eV} - (-0.381 \text{ eV})$
 $\Delta E = \mathbf{2.584 \text{ eV}}$



ORBITAL HOMO-1.

Eigenvalor = -0.226 a.u. ó **6.169 eV**

$\Delta E = -2.203 \text{ eV} - (-6.169 \text{ eV})$
 $\Delta E = \mathbf{3.96 \text{ eV}}$



ORBITAL HOMO.

Eigenvalor = -0.081 a.u. ó **2.203 eV**

Figura 1.39: Orbitales moleculares del DMABN en el estado TICT.

Con éstos resultados tenemos una parametrización de toda la metodología llevada a cabo en éste trabajo en la parte de la química teórica, garantizando de ésta manera que los resultados encontrados para el N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno son los más cercanos a la realidad y sobre todo que la metodología seguida fue la más adecuada.

2.- Evaluación de las cargas de Mulliken.

Una vez llevadas a cabo las optimizaciones tanto del estado basal como de los estados excitados correspondientes, se obtuvieron las siguientes cargas de Mulliken para el estado basal y para el estado TICT que serán de importancia para llevar a cabo más adelante una discusión para determinar si el sistema está donando densidad electrónica:

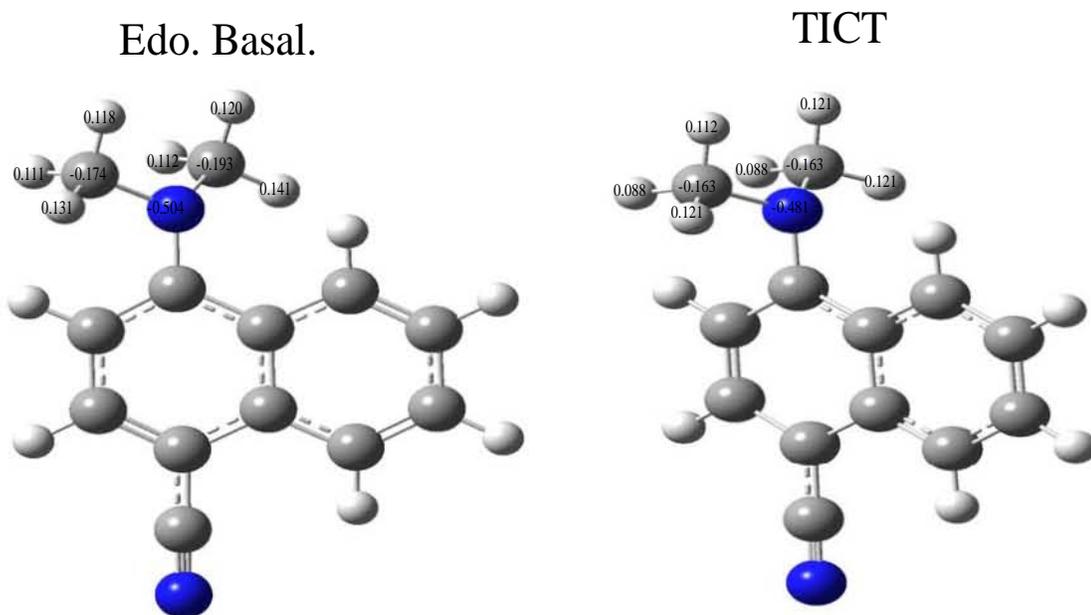


Figura 1.40: Cargas de Mulliken para el estado basal y el TICT de la parte electro donadora de carga (grupo N,N-dimetilamino).

Para el estado basal la suma de las cargas de Mulliken del grupo N,N-dimetilamino es de -0.138 mientras que para el estado TICT la suma de las cargas de Mulliken nos da un valor de -0.165 .

El nitrógeno en el estado basal presenta una carga de Mulliken de -0.504 mientras que en el estado TICT presenta ahora un valor de -0.481 , esto nos indica que en efecto el nitrógeno está perdiendo densidad electrónica la cual está siendo cedida al sistema aromático.

3.- Determinación de interacción de puente de hidrógeno intramolecular (enlace no convencional) entre el N-H de la molécula de N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

Una vez parametrizada ya la metodología, tenemos la certeza que los estados excitados tanto el LE y el TICT de la molécula de N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno están caracterizados de manera adecuada.

Por ende ahora surge una pregunta adicional, ¿podrá haber algún tipo de interacción a larga distancia entre el nitrógeno del sistema donador (N,N-dimetilamino) y el hidrógeno α del sistema aromático sin sustituir que le de una mayor estabilidad a los estados excitados?

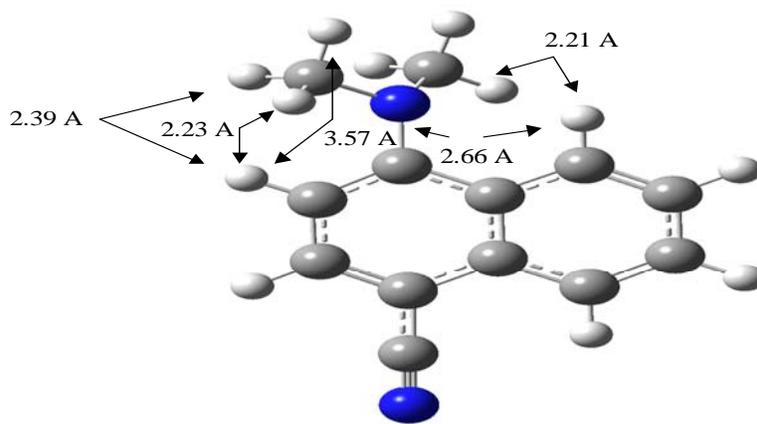
La respuesta a ésta pregunta fue revelada por medio de la teoría de Bader el cual por medio de la herramienta de cómputo AIM2000 (Atoms in Molecules) ha podido determinar interacciones del tipo no convencional a larga distancia.^{77,85-86}

La primer condición que debe cumplir el sistema es que el valor de la distancia entre el nitrógeno y el hidrógeno alfa debe ser menor a la distancia de la suma de sus radios de Van der Waals, los cuales tienen valores específicos y Grabowski menciona que para el nitrógeno su valor es de 1.5 Å y para el hidrógeno su valor es de 1.1 a 1.2 Å lo cual nos da una suma de radios igual a 2.6 o 2.7 Å .

La segunda condición que debe de cumplir el sistema es que exista la aparición de un BCP (Bond Critical Point) o punto crítico de enlace lo cual muestra la interacción a larga distancia.

Para el estado basal, la distancia entre el nitrógeno y el hidrógeno α es de 2.660 Å además de que prácticamente no cumple con la primer condición, uno de los metilos sustituyentes está a menor distancia del hidrógeno α que el

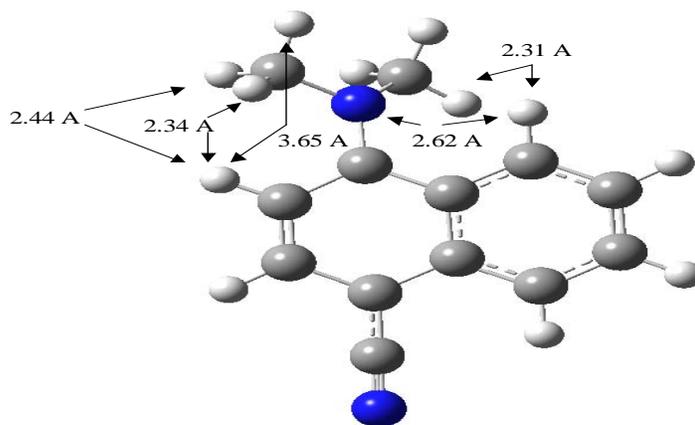
nitrógeno de la amina terciaria siendo el valor de la distancia hidrógeno del metilo-hidrógeno α de 2.208 Å por lo que la interacción no es viable (figura 1.41).



Energía: -612.1158 A.U.

Figura 1.41: Estado basal que muestra las distancias entre N-H e H-H.

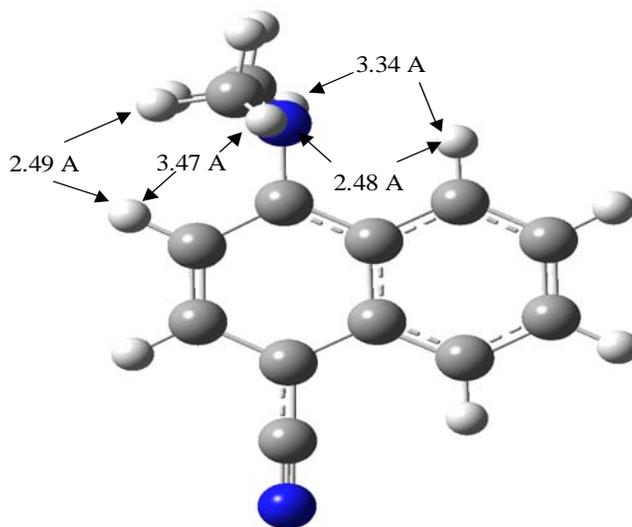
El estado Localmente Excitado (LE), como ya se mencionó, sufrió una modificación en el ángulo dihedro de 8.17° con respecto al sistema basal lo cual nos da una distancia nueva del N-H de 2.62 Å pero los hidrógenos del sustituyente metilo de la amina terciaria tienen una distancia al hidrógeno α de 2.31 Å por lo que una interacción de puente de hidrógeno en el estado LE tampoco es posible a pesar de estar un poco más cercana la distancia entre el N y el H α .



Energía: -612.0337 A.U.

Figura 1.42: Estado Localmente Excitado que muestra las distancias entre N-H e H-H.

Con respecto al segundo estado excitado TICT en el cual el sistema ha sufrido una relajación y el grupo electrodonador se encuentra completamente perpendicular con respecto al sistema aromático, la distancia N-H α es ahora de 2.48 Å lo cual nos marca una posible interacción a larga distancia entre éstos átomos; en adición, los hidrógenos de los metilos adoptan una conformación que disminuye la interacción de repulsión con el hidrógeno α del sistema naftalénico a un valor de 3.34 y 3.47 Å (como se ve en la siguiente figura), lo que le aporta al sistema un poco más estabilidad.



Energía: -612.0250 A.U.

Figura 1.43: Estado TICT que muestra las distancias entre N-H e H-H.

Por último se llevó a cabo el cálculo de la función de onda de la optimización llevada a cabo y se le aplicó la teoría de Átomo en Moléculas (AIM 2000) dando como resultado la aparición de una interacción a largo alcance precisamente entre el nitrógeno donador y el hidrógeno alfa del sistema aromático aceptor de la carga.

En la figura se puede observar el BCP (Bond Critical Point entre el N-H α) además de los valores del laplaciano y su cuadrado que es la densidad electrónica del enlace formado.

Con esto se puede decir que ésta interacción juega un papel preponderante en la estabilización del segundo estado excitado debido a la transferencia de carga intramolecular por torsión, como se discutirá es viable que dicha interacción haga que el sistema adopte una estabilización a pesar de no poseerla gracias a éste tipo de enlaces de puente de hidrógeno además de que debemos tomar en cuenta que ésta última conformación se ve favorecida debido a la interacción de la molécula con el disolvente pues como sabemos éste tipo de moléculas no presentan el estado excitado TICT hasta que están en solución es por eso que una teoría adicional es la del rol que juega el disolvente para que el sistema adopte la posición perpendicular cuyo grupo puntual es el ya citado Cs.

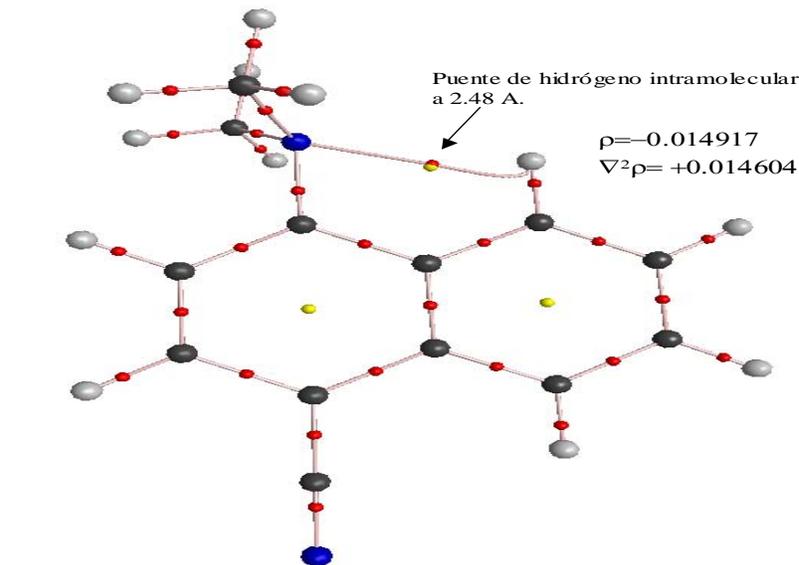


Figura 1.44: Interacción no convencional mostrada por el BCP entre el N-H α .

4.- Metodología de la Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT).

Como ya se mencionó en el punto 3.3 del capítulo I, la metodología de TDDFT es utilizada para el cálculo de estados excitados reemplazando la complicada ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo para muchos cuerpos, por un conjunto de ecuaciones dependientes del tiempo para una partícula simple, dándonos sus orbitales la misma densidad dependiente del tiempo $n(\mathbf{r}, t)$.⁶⁹

Para llevar a cabo ésta metodología, se llevó a cabo un cálculo de TDDFT a las moléculas optimizadas (N,N-dimetilamino -4-ciano benceno y N,N-dimetilamino -4-ciano naftaleno) en el estado basal así como en el estado excitado.

Luis Serrano y Bjorn Ross⁶ indican que con la metodología desarrollada por ellos la cual es la CASPT2 (Complete Active Space Perturbational Theory 2), encontraron que para la excitación de tipo 1^1B (LE), es un estado mínimo típico del tipo 1^1B con contribuciones dominantes de los estados singuletes excitados del HOMO al LUMO+1 y del HOMO -1 al LUMO.

También explican que la importancia fundamental del orbital molecular que contiene el par electrónico no enlazante del nitrógeno de la amina, es muy amplio en el estado A o el que mejor conocemos con el nombre de TICT.

En el cálculo llevado a cabo para la parametrización del método de TDDFT para la misma molécula de DMABN, se muestra que el estado localmente excitado tiene los siguientes valores:

Excited State	4:	Singlet-A	4.5623 eV	271.76 nm	f=0.0260
	38 -> 40	-0.25695			
	39 -> 41	0.64402			
Excited State	5:	Singlet-A	4.7452 eV	261.28 nm	f=0.5317
	38 -> 41	0.14726			
	39 -> 40	0.62837			

Tabla I. Valores energéticos del singulete excitado para el DMABN.

Que nos muestran que la excitación en el estado Localmente Excitado tiene una contribución notable del **HOMO al LUMO +1** con una densidad de probabilidad de 0.64402 con una ΔE de 4.5623 eV que sucede a 271.76 nm y con una oscillator strenght (o intensidad) de $f=0.0260$.

Aunque también hay una contribución de las excitaciones provenientes del **HOMO-1 al LUMO +1** con una densidad de probabilidad de 0.14726 y otra

del **HOMO al LUMO** con una densidad de probabilidad del 0.62837 que ocurren a una longitud de onda de 261.28 nm, con una ΔE de 4.7452 eV y una $f=0.5317$.

Por ende la excitación más acorde es la del estado excitado 4 pues tiene la densidad de probabilidad más alta y está más de acuerdo con la ΔE reportada por Serrano y colaboradores que es de 4.55 eV.

La longitud de onda de absorción del DMABN medida experimentalmente por C. Ma, W. M. Kwok⁸⁷ reportan una absorción de 280-290 nm dependiendo del disolvente, por lo que esto está de acuerdo con nuestros resultados ya que la metodología TDDFT arrojó que la excitación simple del singulete ocurre a 271.76 nm.

Con respecto a la excitación del estado excitado mejor conocido como excitación simple del estado triplete tenemos los siguientes resultados:

```
Excited State 7: ?Spin -A 3.6592 eV 338.83 nm f=0.0186
 40A -> 43A 0.94333
 40A -> 44A 0.11644
 40A -> 45A -0.13704
 40A -> 47A -0.10681
 35B -> 39B 0.22532
```

```
Excited State 3: ?Spin -A 2.4186 eV 512.62 nm f=0.1164
 38A -> 41A -0.19637
 40A -> 44A 0.42284
 35B -> 39B 0.11323
 37B -> 39B 0.90715
 38B -> 41B 0.10084
```

Tabla No. II. Valores energéticos del triplete excitado para el DMABN.

Aquí vemos que para el LE podemos esperar una excitación a una longitud de onda de 338.83 nm con una $f=0.0186$, una ΔE de 3.6592 eV correspondiente a la excitación del **HOMO al LUMO+2** y densidad de probabilidad máxima de 0.94333.

Con respecto al estado TICT podemos esperar una segunda excitación a 512.62 nm con una ΔE de 2.4186 eV, una $f=0.1164$ correspondiente a la excitación de **HOMO** a **LUMO+3** y densidad de probabilidad de 0.42284 aunque también está presente la de **HOMO-3** a **HOMO-1** lo cual no es coherente.

Estos resultados están en concordancia con los reportados por Luis Serrano y colaboradores. Por lo que serán de utilidad para poder corroborar que tipo de excitaciones son las que se llevan a cabo en la molécula de N,N. Dimetilamino-4-ciano naftaleno.

En lo que respecta al cálculo de TDDFT hecho para la molécula últimamente indicada el resultado de la excitación simple del singulete que nos muestra la absorción de la molécula da los siguientes resultados:

```
Excited State   3:   Singlet-A       3.7037 eV  334.76 nm  f=0.2136
      52 -> 53             0.63529
```

Tabla No. III. Singulete excitado del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

Lo que nos muestra ésta tabla es que en efecto la excitación simple del singulete se lleva a cabo del orbital **HOMO** al orbital **LUMO** con una densidad de probabilidad de 0.6353, una intensidad de 0.2136 y ocurre con una energía de 3.704 eV a una longitud de onda de 334.76 nm.

Esta longitud de absorción está de acuerdo con la reportada experimentalmente por Atu Ausaji Ayuk, W. Rettig y E. Lippert⁸⁸ la cual es de 345 nm; en el caso de nuestro resultado experimental la molécula absorbe a 275-280 nm debido a que utilizamos un solvente muy polar el cual es el diclorometano haciendo que la absorción se mueva a ésta longitud de onda.

Con respecto a la excitación de los estados tripletes tenemos los siguientes resultados:

Excited State	5:	?Spin	-A	2.8878 eV	429.34 nm	f=0.1209
52A	->	54A	0.11759			
52A	->	55A	0.15277			
53A	->	55A	-0.45563			
53A	->	57A	0.16950			
49B	->	52B	0.74103			
50B	->	53B	0.14067			
51B	->	52B	-0.10395			
51B	->	53B	-0.10143			

Tabla No. IV. Triplete excitado para N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

Lo cual nos muestra que para el estado LE, la excitación se lleva a cabo del orbital **HOMO** al orbital **LUMO +3** con una densidad de probabilidad de 0.1695 y con una intensidad de 0.121 ocurriendo a 429.34 nm y con una ΔE de 2.8878 eV. Esto está muy próximo al valor experimental reportado por Atu Ausaji Ayuk⁸⁹ el cual es de 414 nm.

La mayor densidad de probabilidad la tiene la excitación que va del 49 B al 52 B con un valor de 0.7410 pero no es lógica debido a que sería una excitación correspondiente de un **HOMO -4** a un **HOMO -1** lo cual no es permitido ya que los dos orbitales se encuentran ocupados.

Con respecto al estado TICT, los valores dados por la metodología de TDDFT son los siguientes:

Excited State	4:	?Spin	-A	2.2044 eV	562.44 nm	f=0.0606
53A	->	54A	0.10407			
53A	->	55A	0.65468			
53A	->	57A	0.15750			
49B	->	52B	0.54021			
50B	->	52B	0.24990			
51B	->	52B	0.39252			

Tabla No.V. Triplete excitado para N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

Lo cual nos muestra que en éste estado excitado, los orbitales que juegan un rol importante dentro de la molécula son del **HOMO** al **LUMO+2** donde se lleva a cabo la excitación con una densidad de probabilidad de 0.65468 y una intensidad de 0.0606 cuyo ΔE es de 2.2044 eV a una longitud de onda de 562.44 nm lo cual está de acuerdo con el valor de 545 nm reportado por Atu Ausaji Ayuk⁸⁹.

5.- Conjunción de la parte experimental con los cálculos teóricos.

Teniendo ya toda esta visualización completa tanto del sistema como del fenómeno de la fluorescencia dual podemos llegar a la parte de la conjunción entre lo que se hizo experimentalmente y lo que se hizo a través de la química computacional con el objetivo de establecer si éste tipo de cálculos en realidad nos pueden dar un panorama claro no solo de la parte cuántica que conlleva el fenómeno de la fluorescencia dual sino también si es una herramienta útil para poder hacer una predicción certera de las propiedades características de las moléculas que se determinan experimentalmente como lo son las metodologías de RMN o la caracterización experimental de un compuesto por medio de espectroscopía IR.

En nuestro caso se obtuvo el espectro de infrarrojo tanto experimental como teóricamente.

La forma de obtener el IR teórico del compuesto en cuestión (N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno) es llevando a cabo una optimización de la estructura calculando las frecuencias de ésta.

El cálculo convergió obteniendo todas las frecuencias positivas siendo la más pequeña de 73.1148 cm^{-1} ; fueron un total de 75 frecuencias obtenidas.

En el sistema estudiado se tienen 27 átomos por lo que aplicando $3n-6$, siendo n el número de átomos que conforma el sistema obtenemos:

$$3 \times 27 = 81 - 6 = 75 \text{ frecuencias, lo cual concuerda.}$$

El IR teórico es idéntico al experimental solo que varía por la impureza presente a 1715.41 cm^{-1} .

Dando el siguiente IR teórico de la molécula:

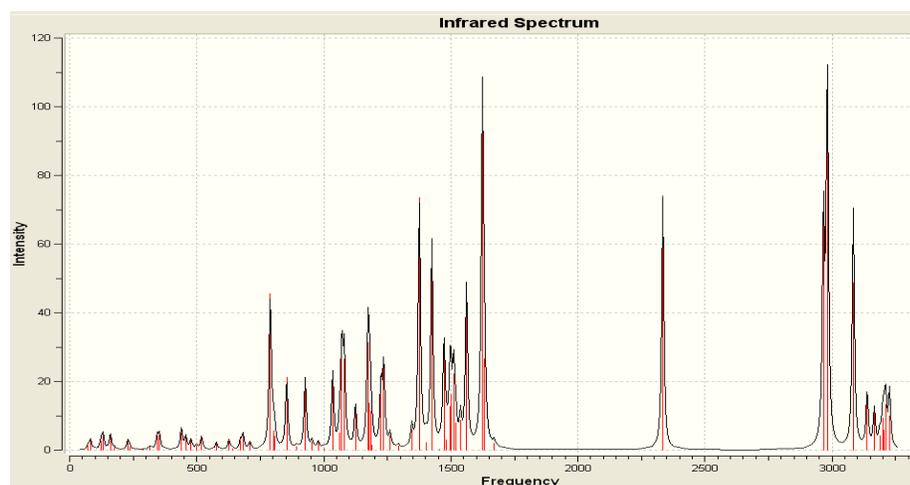


Figura 1.45: IR Teórico del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

Haciendo una tabla comparativa del IR experimental con el Teórico tenemos la siguiente comparación de las frecuencias características del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

<u>Frecuencia</u>	<u>IR experimental</u>	<u>IR teórico</u>
70	3182cm ⁻¹ debida a polinsaturaciones de aromáticos (intensidad baja).	3187.12cm ⁻¹ debida a lo mismo (intensidad baja).
64	2957cm ⁻¹ debida a movimiento asimétrico de metilos geminales (intensidad media).	2965.94cm ⁻¹ (la misma razón e intensidad media).
63	2238.88cm ⁻¹ debida a la frecuencia del carbonitrilo (intensidad baja debido a la resonancia).	2333.69cm ⁻¹ por la misma razón (intensidad fuerte).
51	1458.20cm ⁻¹ streching de los metilos geminales (intensidad baja).	1456.22cm ⁻¹ por la misma razón (intensidad baja).
48	1363.73cm ⁻¹ se reafirma presencia de metilos geminales por el doblete pequeño y por lo que está unido a un nitrógeno de amina aromática terciaria (señal intensa).	1375.77cm ⁻¹ la misma razón (señal intensa).
39	1164.01cm ⁻¹ nos indica metilos geminales unidos a una amina aromática (intensidad baja).	1173.84cm ⁻¹ la misma razón (intensidad media).
25	801.74cm ⁻¹ que indica la sustitución en posición para del grupo carbonitrilo en el anillo aromático (intensidad mediana).	789.0cm ⁻¹ debida a lo mismo (intensidad media).
62	1667.51cm ⁻¹ que indica el movimiento de una amina aromática (intensidad media).	1670.64 cm ⁻¹ por la misma razón (intensidad media).
60	1646.8cm ⁻¹ que indica el mismo movimiento de amina aromática (intensidad media).	1623.83cm ⁻¹ la misma razón (intensa).

Cuadro XIV. Cuadro comparativo de las señales en el IR teórico y del experimental.

Como se muestra en el apéndice No.2, las frecuencias obtenidas están de acuerdo con las obtenidas experimentalmente por lo que nuestra metodología utilizada es la apropiada.

Por ende con esto se puede afirmar que el compuesto en cuestión se obtuvo de manera adecuada y que el IR experimental es correcto.

Resultados y análisis de resultados.

La metodología computacional utilizada en éste trabajo nos llevó a diferentes resultados que nos dan una explicación profunda del fenómeno de la fluorescencia dual, éstos resultados pueden ser divididos como sigue:

- a) Características energéticas y estructurales de la molécula en su estado basal.
- b) Características energéticas y estructurales de la molécula en su primer estado excitado LE.
- c) Características energéticas y estructurales de la molécula en su segundo estado excitado TICT.
- d) Determinación de interacciones de tipo puente de hidrógeno intramolecular que le dan al estado excitado TICT una estabilidad adicional por medio de la teoría de átomos en moléculas y de las ideas propuestas por Bader-Grabowsky.
- e) Determinación de que orbitales moleculares juegan un rol preponderante en cada una de las excitaciones llevadas a cabo por medio de la teoría de TDDFT.

- f) Conjunción de los resultados experimentales con los hechos mediante la química cuántica (química computacional).

En el estado basal la molécula tiende a la planaridad con una energía de -612.1158 A.U.

La molécula de N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno no puede tender totalmente a la planaridad en el estado basal como sucede en el caso del N,N-dimetilamino-4-ciano benceno pues el sistema ahora cuenta con hidrógenos α que interaccionan de manera muy fuerte con los hidrógenos de los metilos sustituidos al grupo amino, de hecho se intento hacer que la molécula tendiera totalmente a la planaridad pero la distancia entre uno de los hidrógenos es menor a 1 Armstrong y por ende la conformación es muy poco estable, es por eso que la optimización de la molécula presenta un ángulo dihedral de 22.59° que difiere con el del N,N-dimetilamino-4-ciano benceno que es de 5.68° por las razones expuestas.

Para el sistema excitado LE la molécula sufre una modificación en su ángulo dihedral a 30.76° y su momento dipolar con respecto al basal tiene una diferencia de 0.17 Debyes, todo esto es debido a la donación electrónica que se lleva a cabo desde el orbital n del nitrógeno de la amina terciaria hacia el orbital π^* del sistema aromático, disminuyendo el bandgap a un valor de 2.47 eV.

Sabemos que éstos orbitales son los que juegan el papel preponderante debido a los coeficientes de orbitales moleculares que nos describen a la perfección cuales son los orbitales que intervienen en el estado LE.

En los resultados obtenidos para éste estado, hemos visto que ocurre la formación de un estado quinoidal más polar que el basal pero que es más intenso en el N,N-dimetilamino-4-ciano benceno, esto es debido a que la densidad electrónica dentro del sistema aromático naftalénico se encuentra

más deslocalizada que en el bencénico al llevarse a cabo la donación de la densidad electrónica produciéndose así un estado quinoideal más localizado en éste último lo cual se refleja en un momento dipolar más grande.

Con respecto al estado TICT, encontramos cosas muy interesantes; primeramente esperábamos que el momento dipolo de éste sistema fuera el de mayor valor, cosa que no sucedió ya que el momento dipolar fue el más bajo dando de 5.07 Debyes.

Esto se pudo explicar debido a que a diferencia del N,N-dimetilamino-4-ciano benceno, el sistema naftalénico tiene una deslocalización muy fuerte en la densidad electrónica que es cedida y adicionalmente hay una interacción que no se presenta en el sistema bencénico la cual es una interacción no convencional de tipo puente de hidrógeno intramolecular; esto hace que la densidad electrónica esté todavía más deslocalizada pues aunque éste puente intramolecular dura solo unos cuantos femtosegundos, es capaz de producir una deslocalización lo suficientemente grande que no se observa en los sistemas bencénicos, lo cual se traduce en la ausencia en el estado excitado TICT de un momento dipolar grande; esto si sucede en el DMABN reportándose un momento dipolar de 14.37 D.

El puente de hidrógeno intramolecular formado entre el nitrógeno de la amina terciaria donadora de la densidad electrónica y el hidrógeno α del sistema naftalénico es muy importante para explicar la estabilización de una especie tan inestable como lo es el estado excitado TICT. Tanto en el estado basal como en el estado excitado LE no hay aparición de interacción de puente de hidrógeno ya que las conformaciones no permiten un acercamiento entre el nitrógeno electro donador y el hidrógeno α , esto si sucede en el estado TICT gracias a la conformación que adopta el grupo electro donador con respecto al sistema electro aceptor quedando el orbital HOMO totalmente perpendicular con respecto al LUMO.

Solo con esta nueva conformación debida al estado excitado TICT es como el sistema presenta una interacción de puente de hidrógeno intramolecular quedando a una distancia N-H de 2.48 Å, como sabemos, energéticamente esto hace que se forme un ciclo de 5 miembros lo cual se observa en la figura No. 1.43 y sabemos que la formación de un ciclo de 5 miembros es más rápida y estable que la de seis miembros.⁹⁰

En adición a todo esto, la estructura del sistema sufre diferentes modificaciones con respecto al estado basal ya que tanto el ángulo dihedro como el ángulo de torsión van cambiando como es mostrado en la siguiente tabla:

<i>N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno</i>	<u>Edo. Basal</u>	<u>Edo. LE</u>	<u>Edo. TICT</u>
Angulo Dihedro	22.60°	30.77°	50.07°
Angulo de rotación τ	28.91°	40.47°	90.00°
<i>N,N-dimetilamino-4-ciano benceno</i>	<u>Edo. Basal</u>	<u>Edo. LE</u>	<u>Edo. TICT</u>
Angulo Dihedro	5.68°	13.97°	0.00°
Angulo de rotación τ	0.03°	0.28°	90.00°

Cuadro XV. Conformaciones estructurales para DMABN y N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

Se observa que a diferencia del N,N-dimetilamino-4-ciano benceno, el estado basal del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno tanto su ángulo dihedro como su ángulo de rotación tienden a tener valores mayores a los 20° mientras que para el sistema bencenico casi tienden a la completa planaridad.

En el estado LE hay un aumento en ambos ángulos, 8.17° más en ángulo dihedro y 11.56° más en el ángulo de rotación para el N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno.

Hasta aquí la tendencia entre el sistema naftalénico y el bencénico es similar pues para último los dos ángulos también se ven aumentados.

La diferencia más notoria entre los dos sistemas es el ángulo dihedral para el estado TICT, pues al llevarse a cabo la relajación del sistema naftalénico el ángulo dihedral aumenta 19.3° mientras que para el sistema bencénico disminuye 13.97° .

Esto es importante ya que en las optimizaciones llevadas a cabo por Yoshiaki Amatatsu⁷⁸ el estado basal, el estado LE y el estado TICT tienen la misma tendencia que los valores encontrados para la optimización llevada a cabo en éste trabajo.

Para éste tipo de moléculas existe una clasificación hecha por Christine Jamorski y Hans-Peter Luthi¹¹ y establecen que para el DMABN presenta un estado basal no girado con un ángulo de rotación que va de los 0° a los 5° y con un ángulo dihedral que tiende a 0° .

Además también marcan que dentro del estado LE, el sistema sufre una torsión que se refleja en el aumento del ángulo dihedral y un aumento mínimo en el ángulo de torsión; de ésta manera se lleva a cabo la primera emisión para después regresar al estado basal para que después el sistema sufra una relajación presentándose la modificación del ángulo de rotación a 90° , donde el orbital HOMO y el LUMO quedan periplanares, esto se refleja como lo reportó Yoshiaki Amatatsu en una disminución del ángulo dihedral a un valor de 0° lo cual le llama él un estado $C_{2v,90}$; con todo esto establecido al DMABN se le introduce dentro del grupo IV que cumple con todas éstas características, pero en el caso del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno no ocurre así ya que en el estado TICT ocurre todo lo contrario pues el ángulo dihedral en vez de disminuir aumenta a un valor de 50.07° .

Esta diferencia puede explicar en adición a la deslocalización de la densidad electrónica y la presencia de la interacción no convencional dentro del sistema, el porque no se presentan momentos dipolos grandes dentro de éste a diferencia del DMABN que si los presenta.

Por lo tanto esto nos da una nueva clasificación para moléculas que presentan fluorescencia dual adicional a los cuatro grupos propuestos por Jamorski y Hans-Pether Luthi.

Por otra parte, la evaluación de las cargas de Mulliken en el apartado 2 de éste trabajo, nos muestran que el grupo electro donador, en efecto está cediendo densidad electrónica al sistema por medio del nitrógeno de la amina terciaria ya que su carga de Mulliken como se muestra en la figura No.1.40 va de -0.504 en el estado basal a -0.481 en el estado TICT.

Por medio de las sumas de las cargas de Mulliken se puede decir que el grupo N,N-dimetilamino es un grupo que dona densidad electrónica al sistema aromático pues va de un valor de -0.138 basalmente a un valor de -0.165 en el estado excitado TICT.

En la determinación de la interacción de tipo puente de hidrógeno intramolecular, hubieron dos condiciones que el sistema tuvo que cumplir las cuales fueron que el valor de la distancia entre el nitrógeno y el hidrógeno α fuera menor a la suma de sus radios de Van der Waals y que hubiera la aparición de un RCP (Punto Crítico del Anillo).

Éstas condiciones solo fueron cumplidas por el estado TICT como ya fue señalado en el apartado 3.

En adición a esto, por medio de los orbitales moleculares obtenidos por medio de las optimizaciones hechas, podemos decir que el orbital molecular que

juega un rol preponderante para que esta interacción se pueda llevar a cabo es el HOMO -1 pues como se observa en la figura No.1.34 de la página 74, en éste se observa una interacción muy fuerte entre el nitrógeno del grupo donador de carga y el hidrógeno α del sistema naftalenico.

Con esto se puede explicar el siguiente modelo de estabilización del estado excitado TICT; cuando la molécula sufre una relajación y la esfera de solvatación ayuda a que el sistema adopte una geometría del tipo Cs donde el orbital HOMO y el LUMO se encuentran perpendiculares, en un lapso muy pequeño de tiempo ésta relajación sufre una estabilización por medio de un puente de hidrógeno intramolecular donde el nitrógeno sede uno de sus electrones provenientes del orbital HOMO -1, al orbital LUMO del hidrógeno formando de esta manera un puente de hidrógeno intramolecular momentáneo que estabiliza a ésta nueva geometría que ha adoptado el sistema.

Después de esta estabilización, el electrón del nitrógeno vuelve a su estado basal para ser en cuestión de nano segundos excitado hacia el orbital LUMO de naturaleza π^* del sistema aromático, siendo la carga por medio de una resonancia finalmente cedida al grupo electro atractor carbonitrilo en posición *para* a la amina terciaria.

Con respecto a la metodología TDDFT utilizada, ésta nos permitió conocer que orbitales moleculares juegan un rol preponderante dentro de las excitaciones llevadas a cabo no solo de una manera cualitativa si no ya de una manera cuantitativa pudiendo predecir con que intensidad se presentan las excitaciones y sabiendo cual de ellas es la más probable.

Con respecto al sistema naftalenico estudiado los cálculos de TDDFT arrojaron que en el estado LE la excitación más probable es la que va del orbital HOMO al LUMO +3 con una densidad de probabilidad de 0.1695, mientras que para

el estado excitado TICT es del HOMO al LUMO +2 con una densidad de probabilidad de 0.6547, esto es de gran importancia pues en conjunto nos da una explicación completa del fenómeno de la fluorescencia dual presente en el N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno y sistemas homólogos.

Al conjuntar todos estos resultados teóricos con los obtenidos experimentalmente, tenemos la capacidad ahora de poder describir de forma detallada un fenómeno tan importante como lo es la fluorescencia dual ya que es de gran importancia en sistemas biológicos como lo es en el proceso de la fotosíntesis o en el caso de interruptores moleculares entre muchos otros, dando así un paso importante para su explicación fundamentada y minuciosa.

Así también pudimos dar un paso importante para la aplicación de éste fenómeno dentro del ámbito de la química forense especialmente en el área de la documentoscopia, explícitamente para tener una nueva forma de evitar la falsificación de documentos.

CONCLUSIONES.

- 1.- Se logró la obtención del N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno, pudiéndolo aplicar como un sello de seguridad en contra de la falsificación de documentos en una forma satisfactoria aprovechando que el compuesto presenta el fenómeno de fluorescencia dual.
- 2.- Se caracterizó el fenómeno de la fluorescencia dual, encontrando que el modelo de TICT es el que mejor lo describe.
- 3.- El estado excitado TICT presenta una estabilización por interacción a larga distancia (puente de hidrógeno intramolecular) entre el nitrógeno de N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno y el hidrógeno α del sistema naftalénico.
- 4.- El estado excitado TICT solo se lleva a cabo cuando la relajación del sistema hace que la molécula pase de una geometría C_1 que tiende a la planaridad a la geometría C_s donde el grupo electro donador queda perpendicular al grupo electro atractor (anillo naftalénico y carbonitrilo sustituido en posición *para*).
- 5.- La transición de carga del orbital HOMO al LUMO +3 es la que describe al estado excitado TICT.
- 6.- El estado localmente excitado se caracteriza por la formación de un sistema quinoideal de alto momento dipolar.

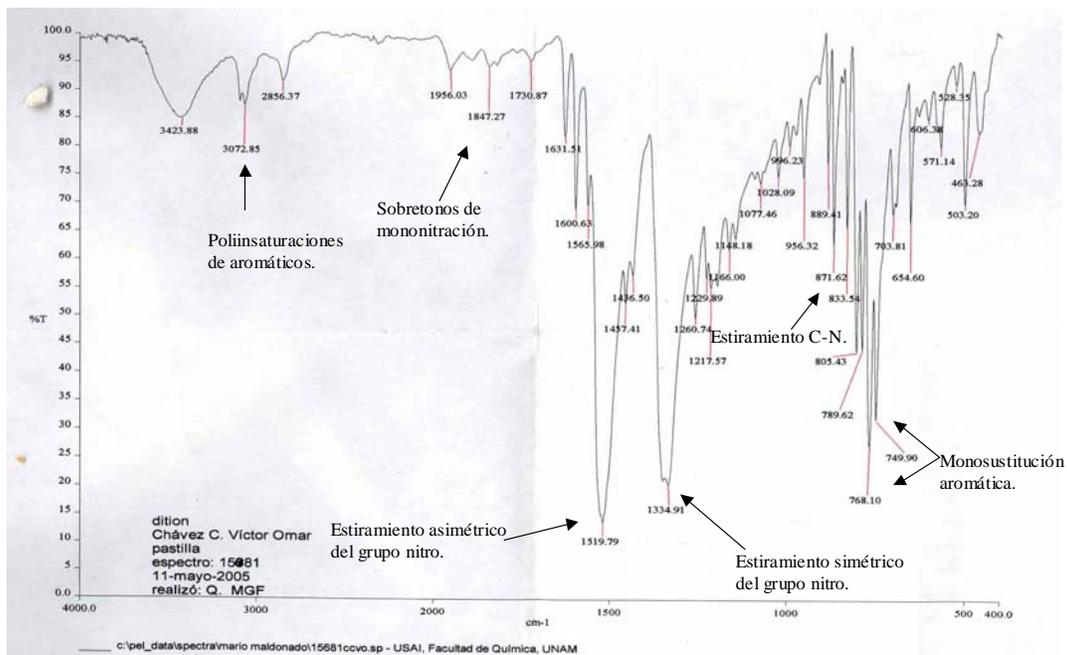
7.- El estado TICT para las moléculas que presentan fluorescencia dual no siempre produce momentos dipolares grandes pues no solo la relajación geométrica es la responsable de que se presente un valor alto en éste.

8.- Adicionalmente a la relajación geométrica del sistema como responsable de un momento dipolar alto en el estado excitado TICT, nos encontramos a otras variables como son deslocalización de la densidad electrónica cedida al sistema atractor, posibles interacciones intramoleculares como lo son puentes de hidrógeno o enlaces agósticos e interacción del solvente con el sistema (el cual no es estudiado en éste trabajo) pero que es de suma importancia pues el fenómeno de fluorescencia dual solo se presenta en disolución.

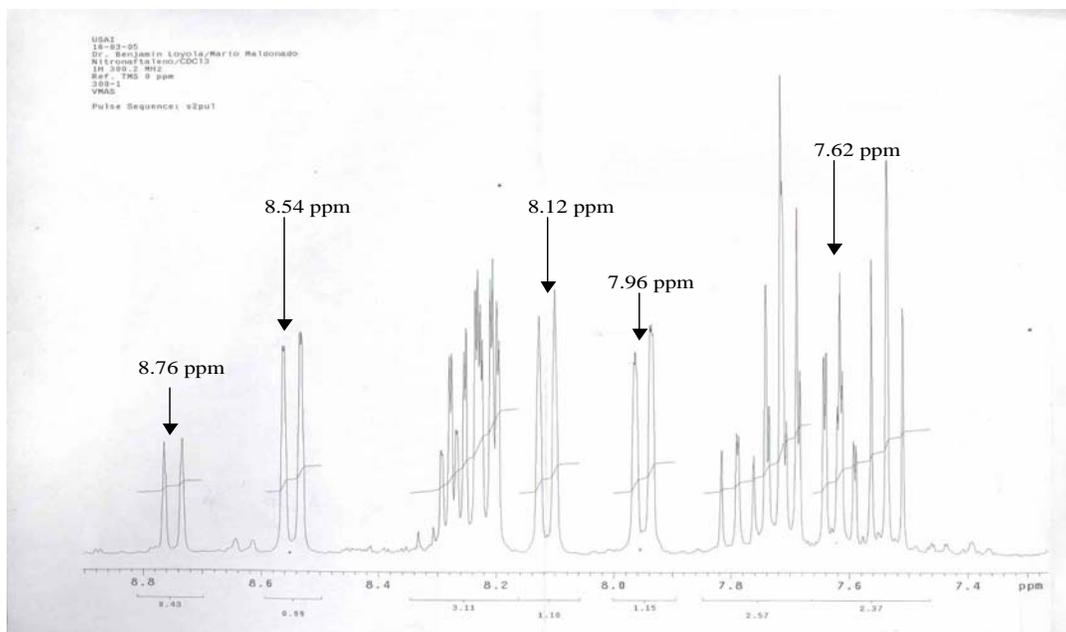
APÉNDICES Y TABLAS.
APÉNDICE 1.- IR, RMN Y ABSORCIONES EXPERIMENTALES.

A) Espectros de IR y RMN H¹:

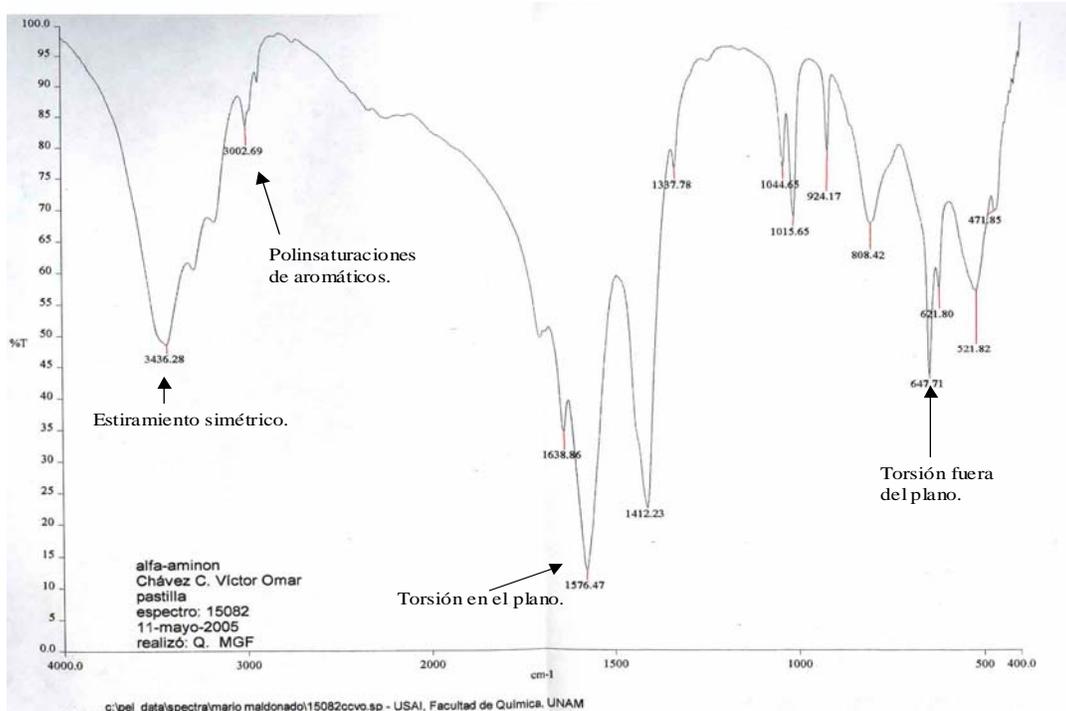
A.1) Nitronaftaleno-A:



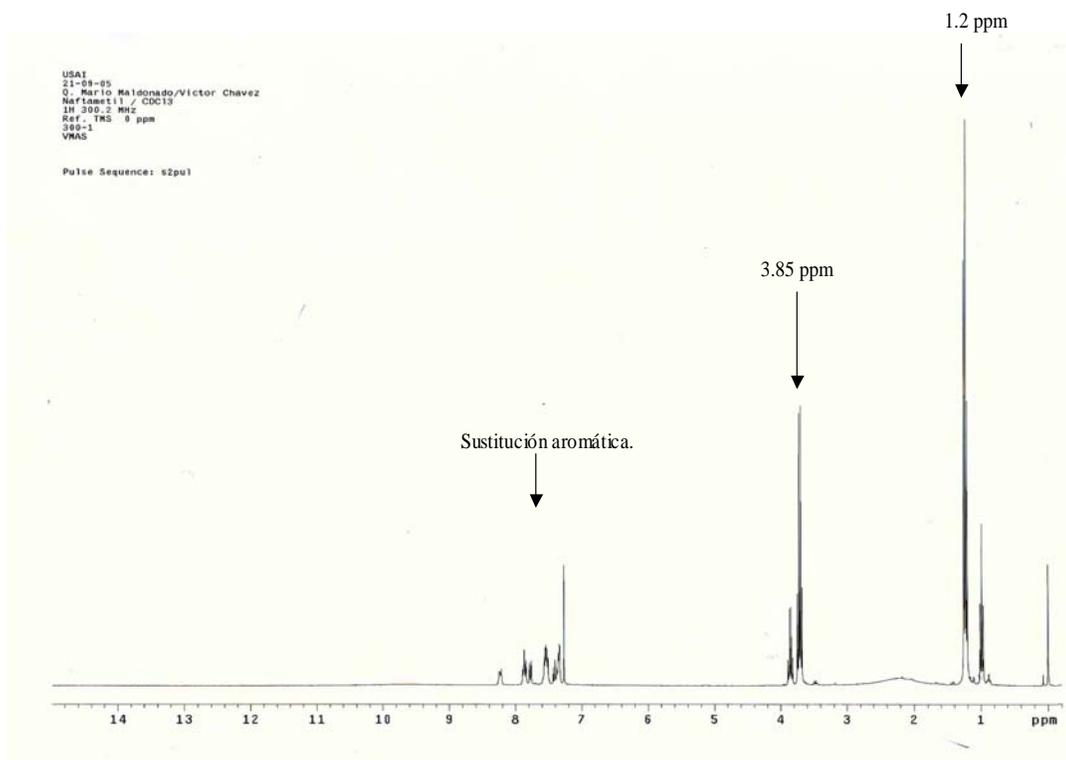
A.2) Nitronaftaleno-B:



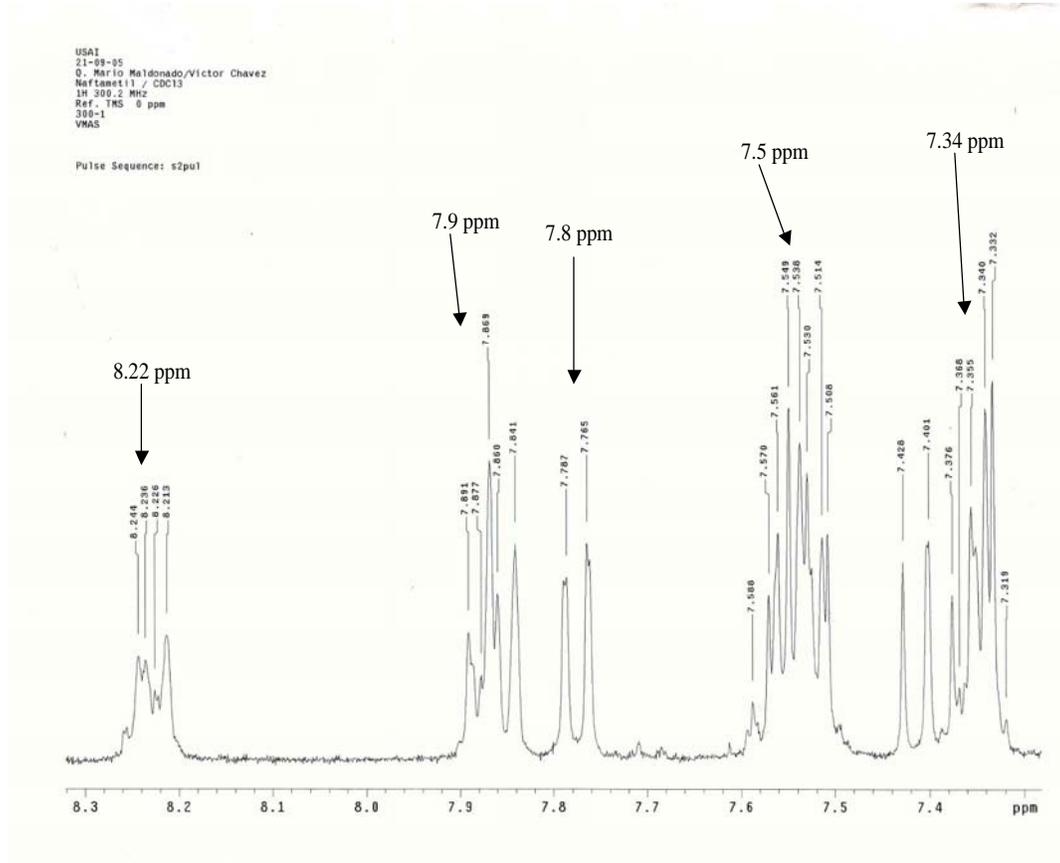
A.3) Alfa aminonaftaleno-A:



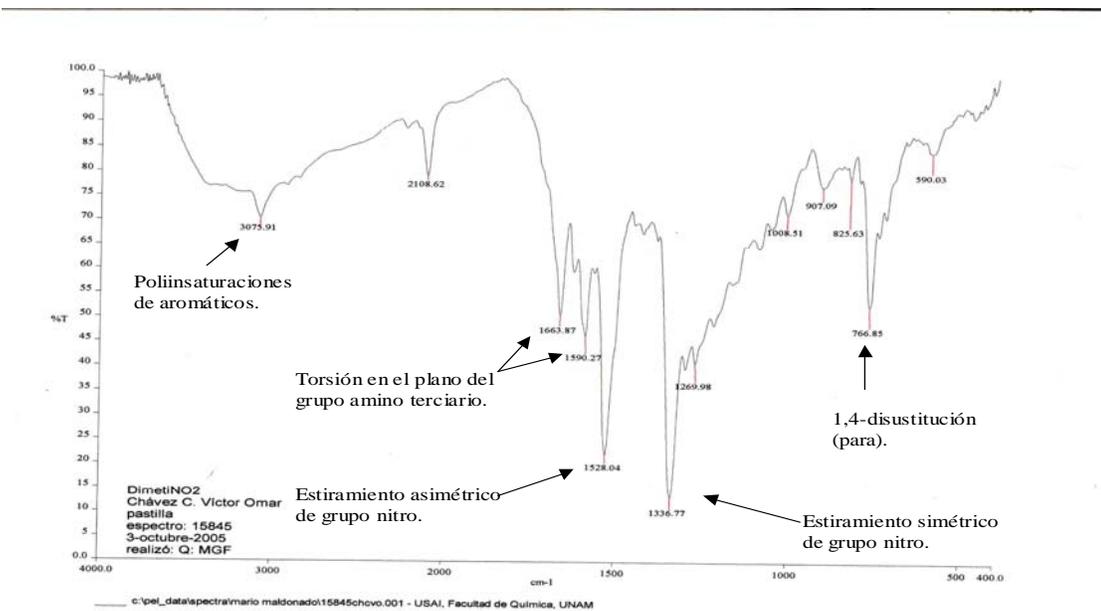
A.4) N,N-dimetilnaftal (RMN H¹ del N,N-dimetilaminonaftaleno):



A.5) N,N-dimetilnaftal II (Ampliación del espectro de N,N-dimetilaminonaftaleno):

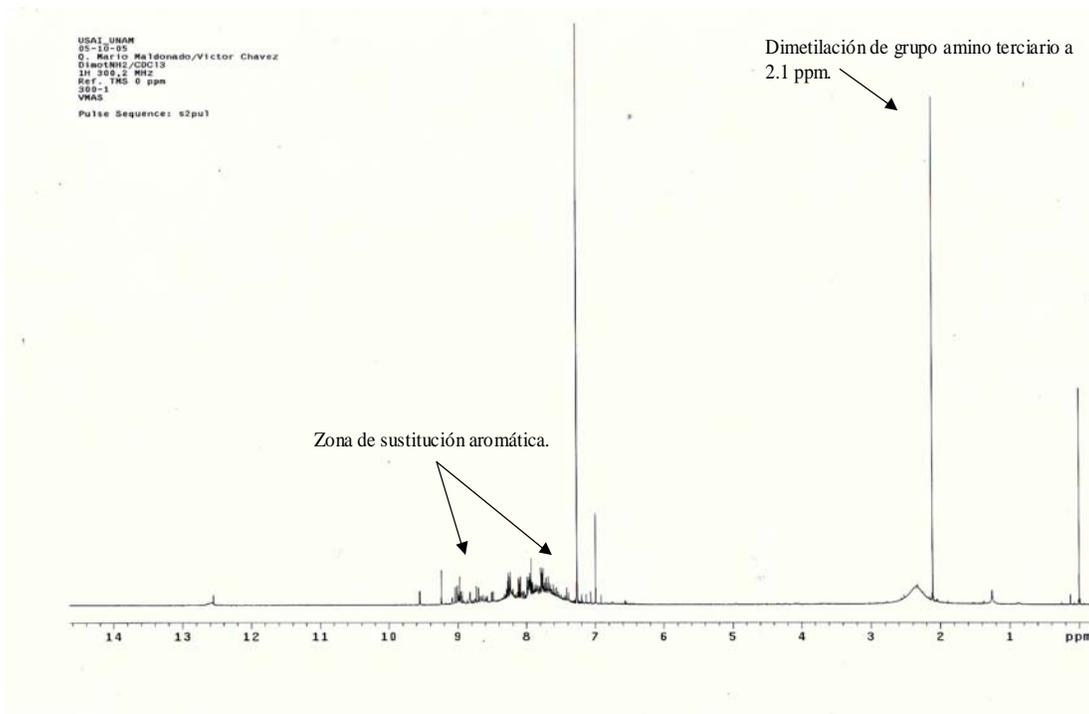


A.6) pNitron, dimetilnitro-A y dimetilnitro-B (IR del p-nitro dimetilamino naftaleno):

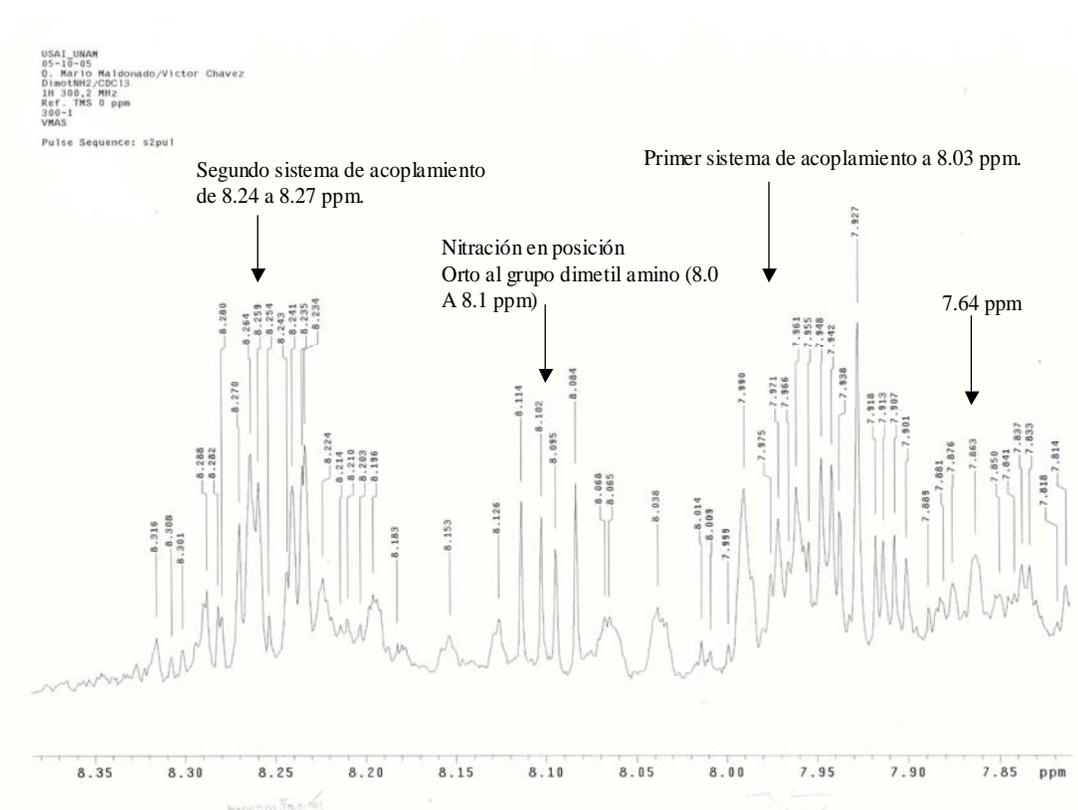


Las bandas de metilos se ven abatidas totalmente!!!!

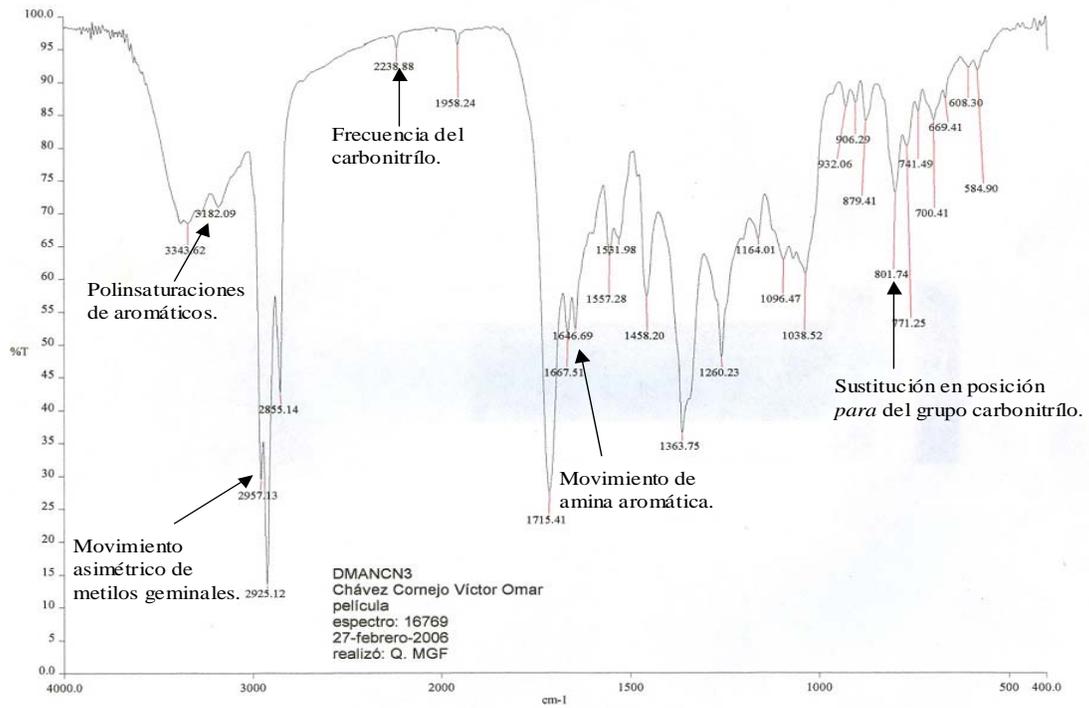
A.7) Dimetilnitro-A (RMN H¹ del p-nitro dimetilamino naftaleno):



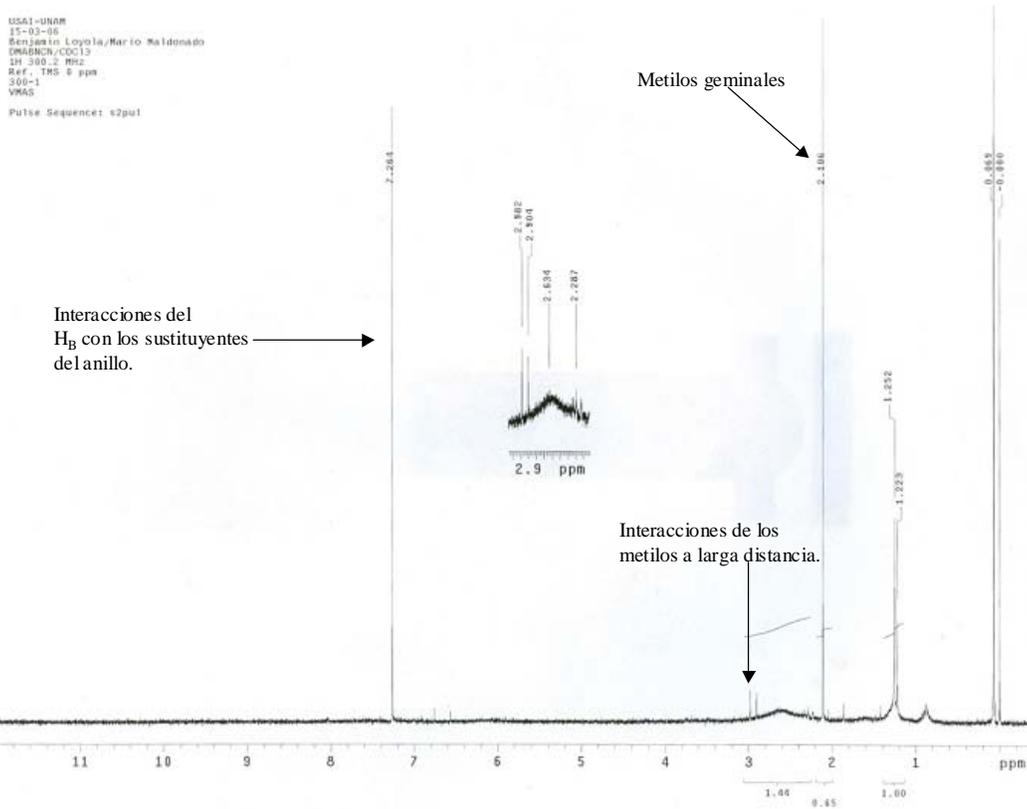
A.8) Dimetilnitro-B (Ampliación de la RMN H¹ del p-nitro dimetilamino naftaleno):



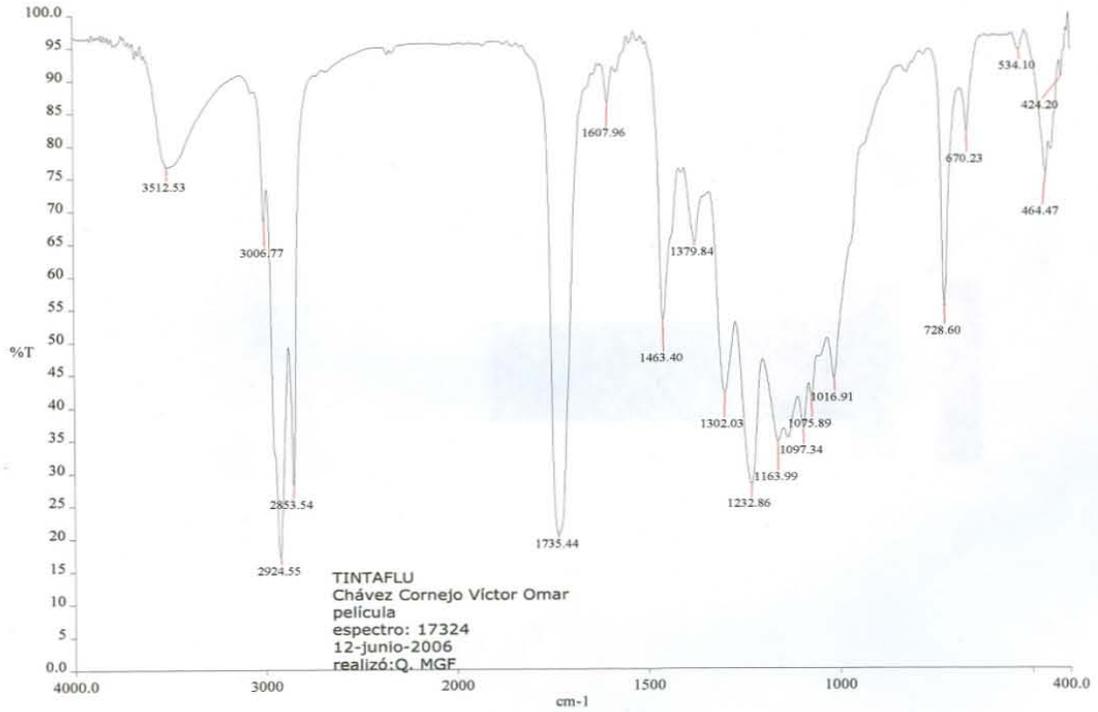
A.9) DMABNCN3:



A.10) DMABNCN:

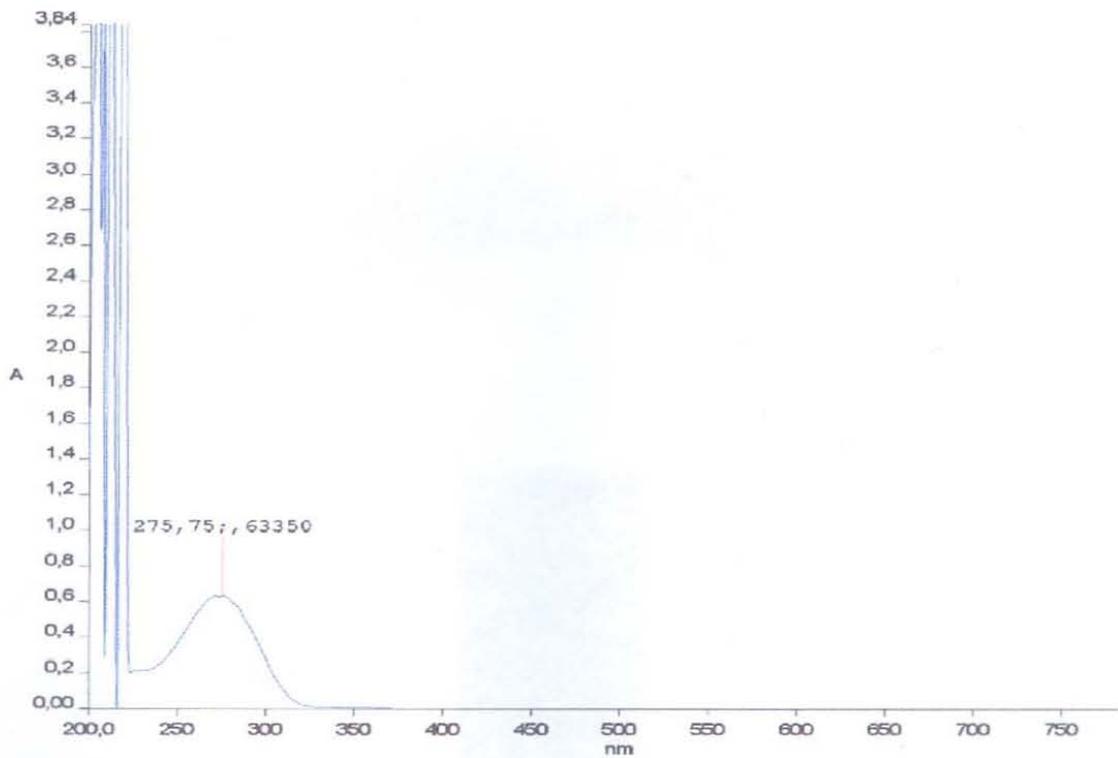


A.11) TINTAFLU:

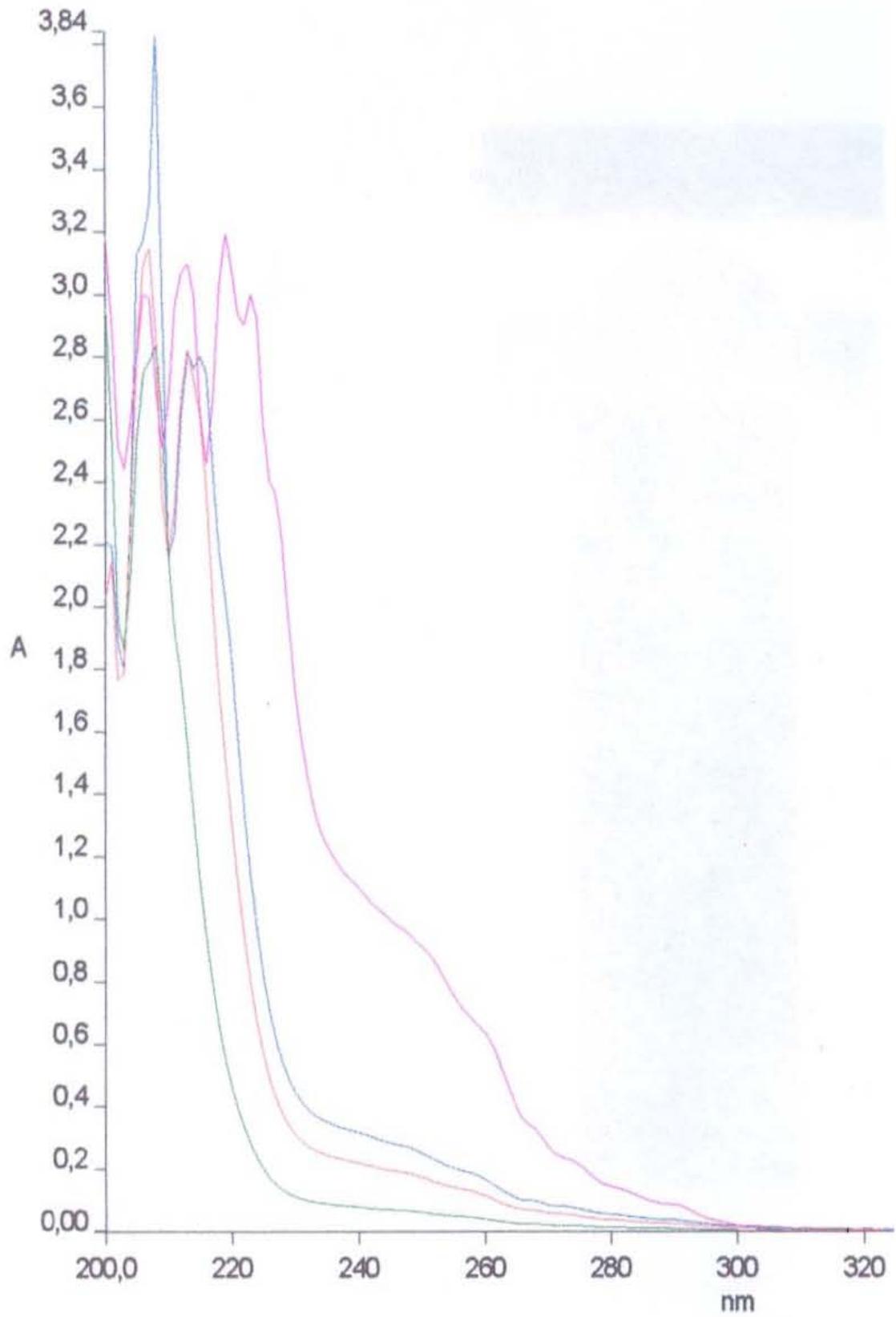


B) Espectros de absorbancia:

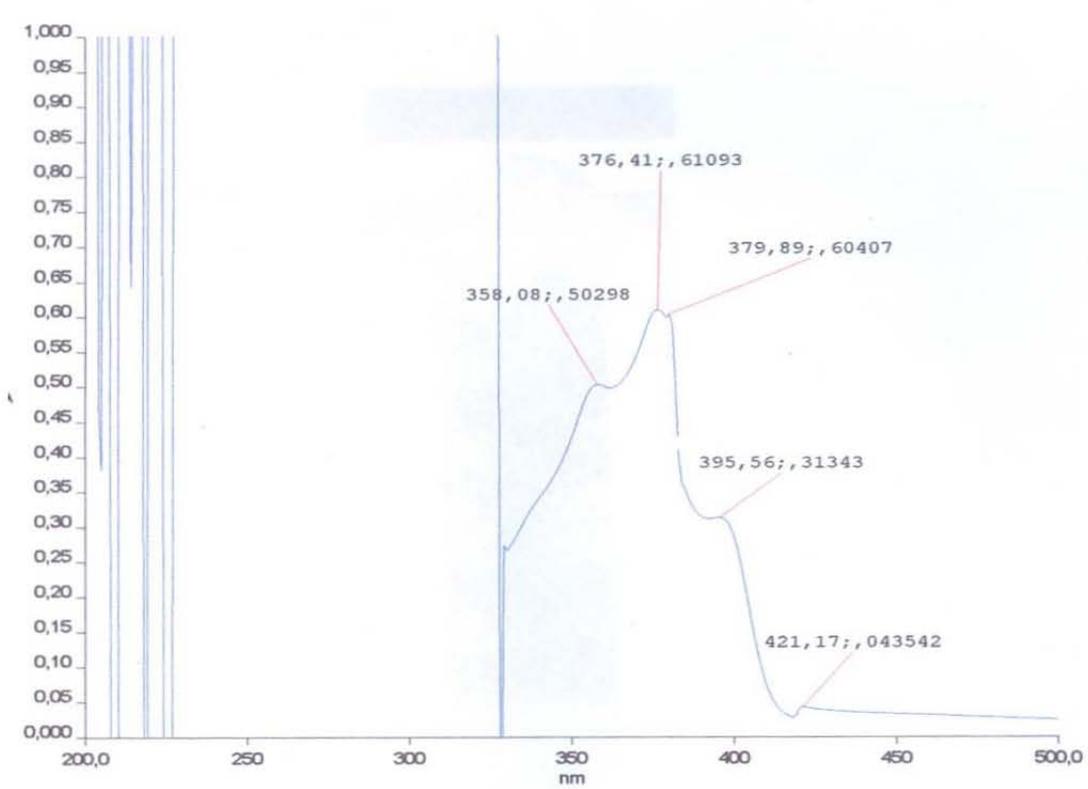
B.1) DMABNCN:



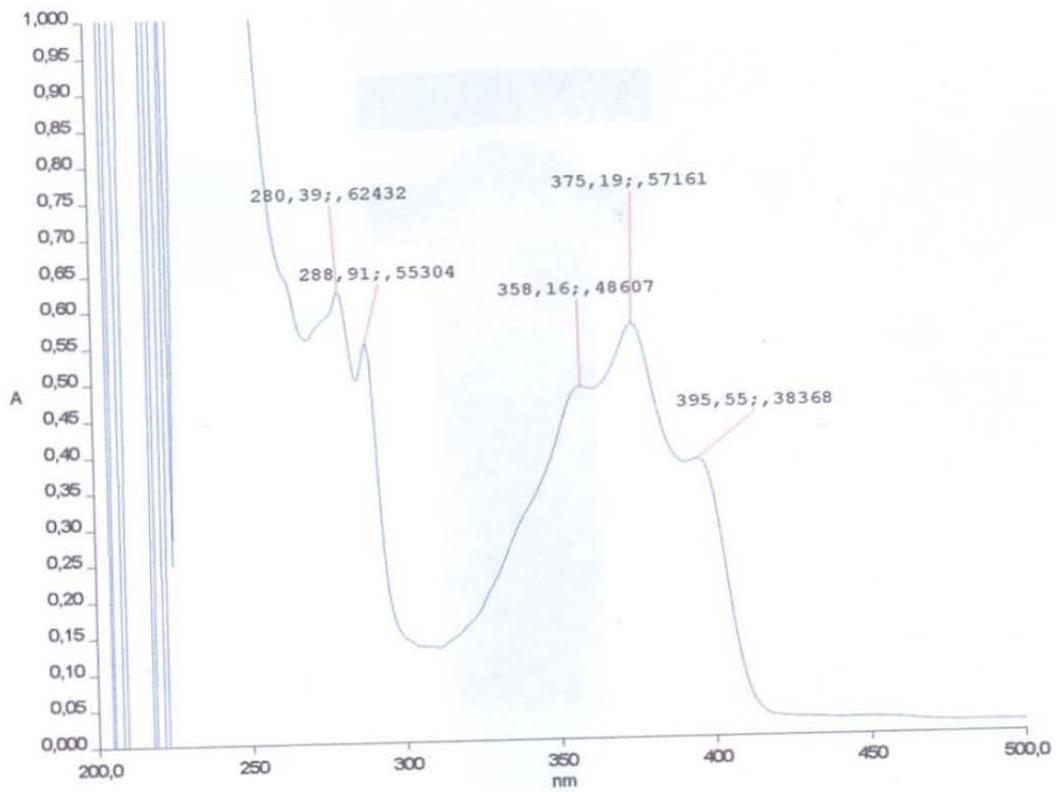
B.2) Diclorometano:



B.3) TinFluII:



B.4) TINABCN:



a. Resultados numéricos.

C.1 Determinación de absorptividad molar de la muestra.

Fueron utilizados aproximadamente 0.01 mL de N,N-dimetilamino-4-ciano naftaleno, éstos fueron tomados con una micropipeta llevando a cabo una dilución mostrada abajo para quedar con una concentración de $5.6 \times 10^{-5} M$.

Estos 0.01 mL de DMABNCN (tomando en cuenta que su densidad es $\delta = 1.1 \text{ g/ml}$) tienen una concentración de:

$$0.01 \text{ mL}_{DMABNCN} \times \frac{1.1 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol}}{196 \text{ g}} = 5.612 \times 10^{-5} \text{ moles}_{DMABNCN}$$

$$\frac{5.612 \times 10^{-5} \text{ moles}_{DMABNCN}}{1.0 \text{ L}_{CH_2Cl_2}} = 5.612 \times 10^{-5} M$$

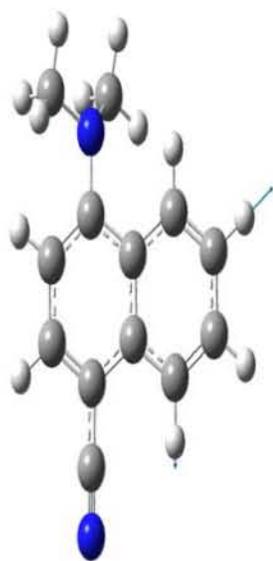
Ahora ya conocemos la absorbancia de la muestra experimental la cual es de 0,63350, también conocemos la longitud de la celda que es de 1 cm^{-1} y la concentración de $5.612 \times 10^{-5} M$ por lo que a partir de la ley de Lambert-Beer $A = \epsilon l C$; despejando la absorptividad molar obtenemos:

$$\epsilon = \frac{A}{lC}$$

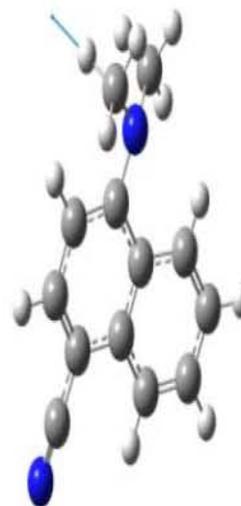
$$\epsilon = \frac{0.63350}{1 \text{ cm} \times 5.612 \times 10^{-5} M} = 11288.310 \text{ l / mol} * \text{ cm}$$

APÉNDICE 2.- FRECUENCIAS TEÓRICAS.

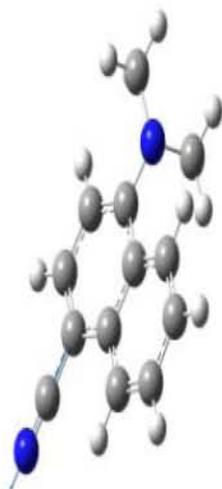
A) Frecuencias teóricas obtenidas con su vector de desplazamiento y diferencia con el experimental:



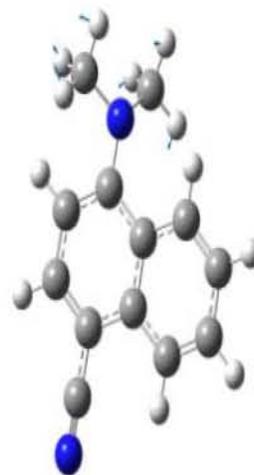
Frecuencia 70 a 3187.12cm^{-1} que indica las polinsaturaciones de aromáticos.



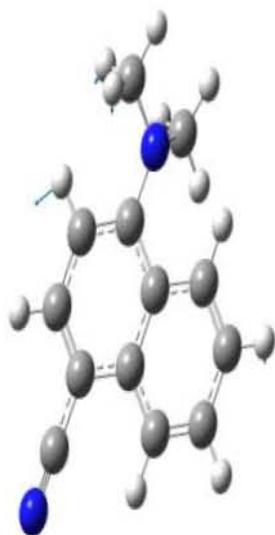
Frecuencia 64 a 2965.94cm^{-1} debida Al movimiento asimétrico de metilos geminales.



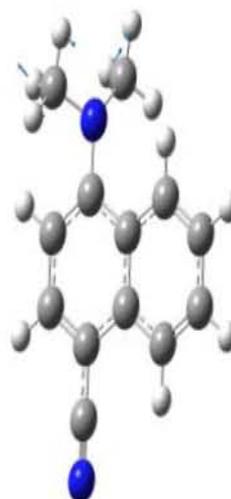
Frecuencia 63 a 2333.69cm^{-1} debida al carbonitrilo.



Frecuencia 51 a 1456.22cm^{-1} stretching de los metilos geminales.



Frecuencia 48 1375.77cm^{-1} se confirma presencia de metilos geminales unidos a un nitrógeno de amina terciaria enlazado a un anillo aromático.



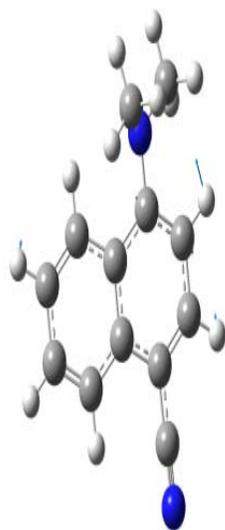
Frecuencia 39 a 1173.84cm^{-1} confirmativa de presencia de metilos Geminales unidos a una amina aromática.



Frecuencia 25 a 789.0cm^{-1} que indica la sustitución para del Grupo carbonitrilo en el anillo aromático.



Frecuencia 62 a 1670.64cm^{-1} correspondiente a la amina Aromática.

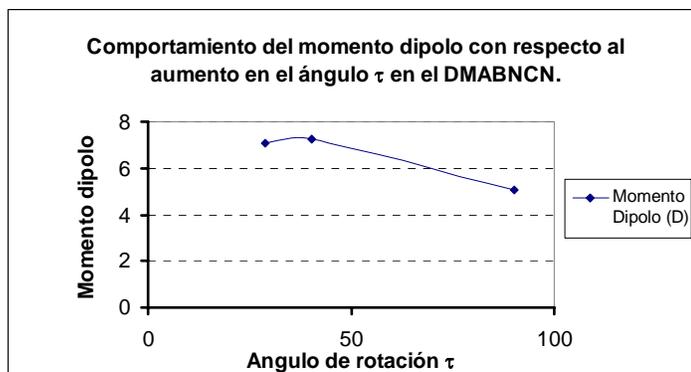


Frecuencia 60 a 1623.83cm^{-1} que indica el mismo movimiento de la amina aromática.

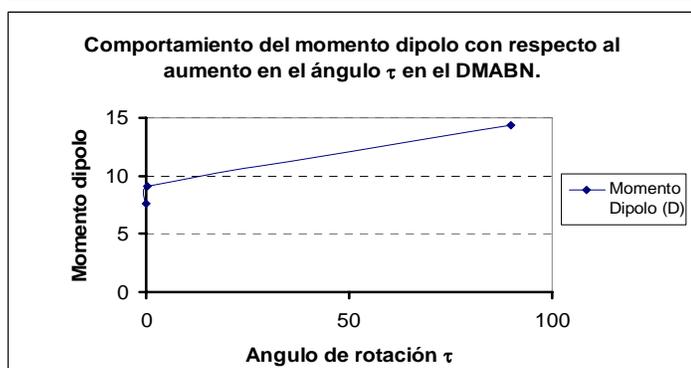
Frecuencia	Diferencia entre IR teórico y experimental (cm^{-1})
70	5.12
64	8.94
63	94.81
51	1.98
48	12.04
39	9.83
25	12.74
62	3.13
60	22.97

APÉNDICE 3.- VARIACIÓN DEL MOMENTO DIPOLO.

A) Variación del momento dipolo con respecto al aumento del ángulo de rotación τ :



Ángulo de rotación τ Naftaleno	Momento Dipolo (D)
28,91	7,06
40,47	7,23
90	5,07



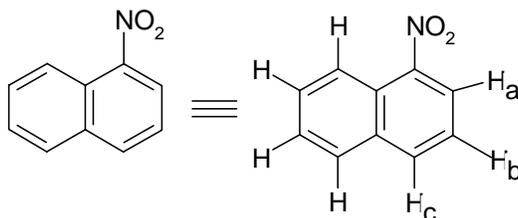
Ángulo de rotación τ Benceno	Momento Dipolo (D)
0,03	7,62
0,28	9,15
90	14,37

En ésta gráfica comparativa se puede visualizar la diferencia de momentos dipolares entre dos especies como lo son el DMABNCN sintetizado en este trabajo y el DMABN sintetizado por Lippert¹⁻⁵.

Mientras en el gráfico de la parte superior se muestra una disminución en el valor del momento dipolo partiendo desde la conformación basal, pasando por un ángulo de rotación τ de 40.47° correspondiente al estado LE y finalmente llegando a una conformación donde el ángulo τ es de 90°, en contraparte para la molécula del DMABN al ir aumentando el ángulo τ , el momento dipolo aumenta hasta llegar a un valor de 14.37 D el cual corresponde al estado TICT, presentando un valor de momento dipolo del doble de intensidad con respecto al estado basal.

APÉNDICE 4.- ETIQUETADOS DE LAS MOLÉCULAS PARA
ELUCIDACIÓN DE RMN H¹ .

A) Nitronaftaleno-B:



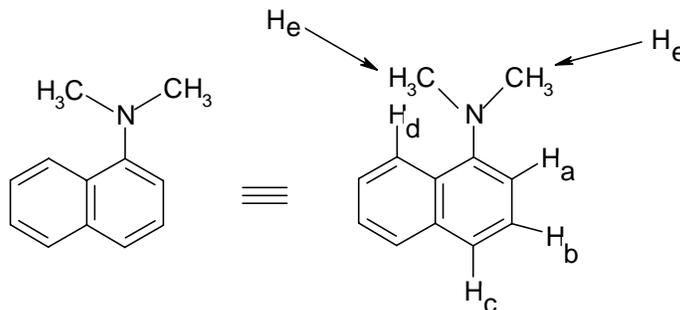
Desplazamientos teóricos:

$$\delta H_a = 7.26 + 0.95 = 8.21 \text{ ppm}$$

$$\delta H_b = 7.26 + 0.26 = 7.52 \text{ ppm}$$

$$\delta H_c = 7.26 + 0.38 = 7.71 \text{ ppm}$$

B) N,N-dimetilnaftal:



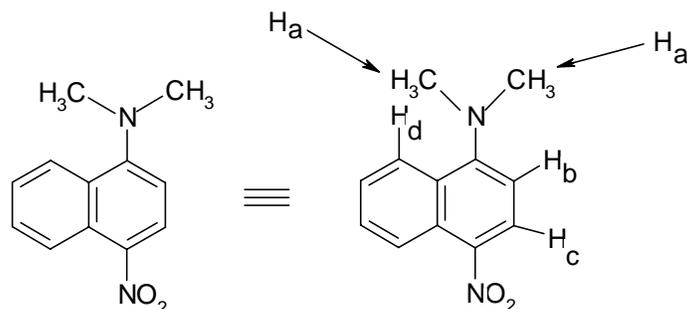
Desplazamientos químicos:

$$\delta H_a = 7.26 - 0.66 = 6.60 \text{ ppm}$$

$$\delta H_b = 7.26 - 0.18 = 7.08 \text{ ppm}$$

$$\delta H_c = 7.26 + 0.38 = 6.59 \text{ ppm}$$

C) Dimetilnitro-A y dimetilnitro-B:



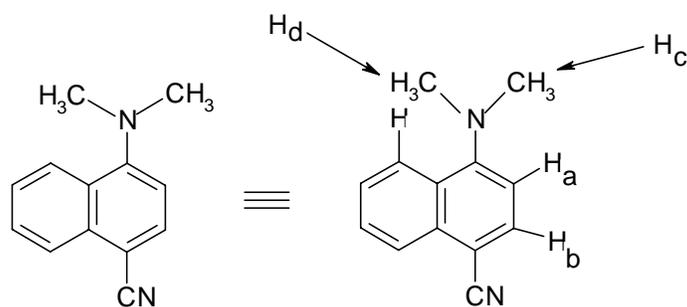
Desplazamientos químicos:

$$\delta H_c = 7.26 + 0.95 - 0.67 = 7.54 \text{ ppm}$$

$$\delta H_b = 7.26 + 0.38 - 0.66 = 6.98 \text{ ppm}$$

El grupo nitro desprotege más la densidad electrónica de los hidrógenos y el desplazamiento experimental es un poco más hacia campo bajo (mayores ppm).

D) DMABNCN:



$$\delta H_a = 7.26 - 0.66 + 0.18 = 6.78 \text{ ppm}$$

$$\delta H_b = 7.26 + 0.38 - 0.18 = 7.44 \text{ ppm}$$

*Los desplazamientos a 2.1 y 2.90 ppm es debido a que aunque los metilos son geminales, el H_d tiene un ambiente químico totalmente diferente al H_c,

pues el primero está interaccionando a larga distancia con un hidrógeno alfa del sistema aromático no sustituido del anillo naftalénico, mientras que los H_c solo interacciona con H_a .

Esto hace que observemos dos desplazamientos químicos distintos para cada uno de los metilos geminales.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Pradipta Purkayastha; Pranab Kumar Bhattacharyya (1999). Phys. Chem. Chem. Phys. 1: 3253-3258.
2. E. Lippert; W. Luder; H. Boos, Adv. in Mol. Spect., ed. A. Mangini, Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 443.
3. E. Lippert; W. Rettig; V. Bonacic-Koutecky (1987). Adv. Chem. Phys. 1: 68.
4. K. Rotkiewicz; K. H. Grellmann; Z. R. Grabowski (1973). Chem. Phys. Lett. 19:315.
5. W. Schuddeboom; J. M. Warman; U. Leinhos (1992). J. Phys. Chem. 96: 10809.
6. L. Serrano-Andres; M. Merchán; B. O. Roos (1995). J. Am. Chem. Soc. 117: 3189-3204.
7. W. Rettig, Angew. Chem; Int. Ed. Engl.; 1986, 25: 971.
8. J. M. Hicks; M. Vandersall; Z. Babarogic (1985). Chem. Phys. Lett. 116: 18.
9. K. Bhattacharyya; M. Chowdhury (1993). Chem. Rev. 93: 507.
10. A. Nag; R. Datta; N. Chattopadhyay (1989). Chem. Phys. Lett. 157: 83.
11. Christine Jodicke Jamorski; Hans-Peter Luthi (2003). J. Chem. Phys. 119: 12852.
12. K. Rotkiewicz; K. H. Grellmann; Z. R. Grabowski (1973). Chem. Phys. Lett. 19: 315.
13. Z. R. Grabowski; K. Rotkiewicz; A. Siemiarczuk (1979). J. Chim. 3: 443.
14. S. Kundu; N. Chattopadhyay (1995). J. Mol. Struct. 344: 151.
15. S. Kundu; N. Chattopadhyay (1995). J. Photochem. Photobiol. A. 88: 105.

16. **A. Nag; T. Chakraborty; K. Bhattacharyya** (1991). J. Phys. Chem. 94: 4203.
17. **S. Kundu; S. Maity; S. C. Bera** (1997). J. Mol. Struct. 405: 231.
18. **I. Gómez; M. Reguero** (2005). J. Am. Chem. Soc. 127: 7119-7129.
19. **E. Lippert; W. Luder.** In Advances in Molecular Spectroscopy; Mangini, A; E.; Pergamon: Oxford, 1962; pp: 443-457.
20. **W. Rettig; B. Bliss** (1999). Chem. Phys. Lett. 103: 3899-4031.
21. **K.A. Zachariasse** (2000). Chem. Phys. Lett. 320: 8-13.
22. **A. Demeter; S. Druzhinin; M. George; K. A. Zachariasse** (2000). Chem. Phys. Lett. 323: 351-360.
23. **H. Okamoto; H. Inishi; Y. Nakamura** (2001). J. Phys. Chem. A. 105: 4182-4188.
24. **S. Techert; K. A. Zachariasse** (2004). J. Am. Chem. Soc. 126: 5593-5600.
25. **K. A. Zachariasse; S. L. Druzhinin** (2004). J. Am. Chem. Soc. 126: 1705-1715.
26. **W. Fuss; K. Pushpa; W. Rettig** (2002). Photochem. Photobiol. Sci. 1, 255-262.
27. **A. B. Parusel; W. Rettig** (2002). J. Phys. Chem. A. 106: 804-815.
28. **S. Zilberg; Y. J. Haas** (2002). J. Phys. Chem. A. 106: 1-11.
29. **D. Rappoport; F. J. Furche** (2004). J. Am. Chem. Soc. 126: 1277-1284.
30. **B. Mennucci; A. Tionolo; J. Tomasi** (2000). J. Am. Chem. Soc. 122: 10621-10630.
31. **S. H. Pine. Stanley.** Química Orgánica. Cuarta Edición. Edit. McGraw Hill, México, 1982 .
32. **I. Levine,** Quantum Chemistry, Prentice Hall, New York, 2000.
33. **W.J. Hehre; L. Radom; P.v.R. Schleyer; J.A. Pople,** Ab Initio Molecular Orbital Theory, Wiley, New York, 1986.

34. **L. Pauling; E.B. Wilson**, *Introduction to Quantum Mechanics, with Applications to Chemistry*, Dover, New York, 1985.
35. **A. Szabo; N.S. Ostlund**, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York, 1996.
36. **P. Hohenberg; W. Kohn** (1964). *Phys. Rev.* 136, B864.
37. **D.M. Ceperly; B.J. Alder** (1980). *Phys. Rev. Lett.* 45: 566.
38. **S.J. Vosko, L. Wilk; M. Nusair** (1980). *Can. J. Phys.* 58: 1200.
39. **J.P. Perdew; Y. Wang** (1992). *Phys. Rev. B* 45: 13244.
40. **C. Adamo, A. di Matteo; V. Barone** (1999). *Adv. Quantum Chem.* 36: 45.
41. **A.D. Becke** (1988). *Phys. Rev. A.* 38: 3098.
42. **A.D. Becke** (1986). *J. Chem. Phys.* 84: 4524.
43. **J.P. Perdew** (1986). *Phys. Rev. B.* 33: 8822.
44. **J.P. Perdew; K. Burke; M. Ernzerhof** (1996). *Phys. Rev. Lett.* 77: 3865.
45. **J.P. Perdew** (1986). *Phys. Rev. B* 33: 8822.
46. **J.P. Perdew; Y. Wang** (1992). *Phys. Rev. B* 45, 13244.
47. **C. Lee, W. Yang; R.G. Parr** (1988). *Phys. Rev. B* 37: 785.
48. **R. Colle; O. Salvetti** (1975). *Theor. Chim. Acta.* 37: 329.
49. **J. Harris; R.O. Jones** (1974). *J. Phys.* F4: 1170.
50. **Jones; R. O.; Gunnarsson, O.** The Density Functional Formalism, its Application and Prospec, *Reviews of Modern Physics* **1989**, 61, No 3, 689
51. **K. Burke, J. P. Perdew, M. Levy.** "Semilocal Density Functionals for Exchange and Correlation: Theory and Applications" en *Modern Density Functional Theory: A T for Chemistry*, Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 2 J. M. Seminario and P. Politzer, (Editors) **1995** Elsevier Science B. V.

52. **R. Parr, W. Yang.** "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, New York, 1989.
53. **R. G. Pearson.** Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **1997**.
54. **R. G. Parr; R. G. Pearson** (1983). *J. Am. Chem. Soc.* 105: 7512.
55. **Y. Li; J. N. S. Evans** (1995). *J. Am. Chem. Soc.* 117: 7556.
56. **R. G. Pearson** (1987) . *J. Chem. Educ.* 64: 561.
57. **R. G. Pearson** (1985). *J. Am. Chem. Soc.* 107: 6801.
58. **R. G. Parr; Z. Zhou** (1993). *Acc. Chem. Res.* 26: 256.
59. **R. G. Parr; P. K. Chattaraj** (1991). *J. Am. Chem. Soc.* 113: 1854.
60. **R. G. Pearson; W. E. Palke** (1992). *J. Phys. Chem.* 96: 3283.
61. **Mulliken RS; WC Ermler**, *Diatomc Molecules*, Academic Press, 1977.
62. **Reed AE; Weinstock RB; Weinhold F** (1985). *J. Chem. Phys.* 83: 735.
63. **J.C. Slater** (1930). *Phys. Rev.* 36: 57.
64. **S.F. Boys** (1950). *Proc. Roy. Soc. (London)*. A200: 542.
65. **J. B. Foresman and A. E. Frisch.** Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 1995; 2nd ed., chapter 7, p. 158.
66. **S. Huzinaga** (1930). *J. Chem. Phys.* 42: 57.
67. **J. B. Collins; P. v. R. Schleyer; J. S. Binkley; J. A. Pople** (1976). *J. Chem. Phys.* 64: 5142.
68. **R. Ditchfield, W. J. Hehre; J. A. Pople** (1971). *J. Chem. Phys.* 54:724.
69. **K. Burke; J. Werschnik; E. K. U. Gross** (2005). *J. Chem. Phys.* 123: 062206.
70. **R. Bauernschmitt; R. Ahlrichs** (1996). *Chem. Phys. Lett.* 256: 454.

71. **C. Jamorski; M. E. Casida; M. E. Salahub** (1996). J. Chem. Phys. 104: 5134.
72. **Allinger, Norman L.** Química Orgánica. Edit. Reverté. Vol. II. Primera edición. España, 1971. p: 868.
73. **K. Nakanishi.** Infrared absorption spectroscopy. Edit. Holden-day. San Francisco, 1997.
74. **J. W. Akitt. NMR and Chemistry.** An introduction to modern NMR spectroscopy. Third Edition. Edit. Chapman and Hall. Great Britain, 1992.
75. Gaussian 03, (Revisión A.7), Gaussian, Inc; Pittsburg PA, 2003.
76. **A. Heine; R. Herbst-Irmer; D. Stalke; W. Kuhnle; K. A. Zachariasse** (1994). Acta Cryst. B50: 363-373.
77. **M. Domagala; S. J. Grabowski; K. Urbaniak** (2004). J. Mol. Struct. 690: 69-75.
78. **Y. Amatatsu** (2005). J. Phys. Chem. A. 109: 7225-7235.
79. **U. Lommatzsch; B. Brutschy** (1998). Chemical Physics. 234: 35-57.
80. **G. D. Scholes; D. Phillips; I. R. Gould** (1997). Chem. Phys. Lett. 266: 521-526.
81. **D. Rappoport; F. Furche** (2003). J. Am. Chem. Soc. 126: 1277-1284.
82. **C. Bulliard; M. Allan; K. Zachariasse** (1999). J. Phys. Chem. A. 103: 7766.
83. **G. D. Scholes; D. Phillips; I. R. Gould** (1997). Chem. Phys. Lett. 266: 521.
84. **W. Schuddeboom; S. A. Jonker; J. H. Warman; K. A. Zachariasse** (1992). J. Phys. Chem. 96: 10809.
85. **M. Domagala; S. J. Grabowski; K. Urbaniak** (2003). J. Phys. Chem. A. 107: 2730-2736.

86. **S. J. Grabowski; A. Pfitzner; M. Zabel; A. T. Dubis** (2004). J. Phys. Chem. B. 108: 1831-1837.
87. **C. Ma; W. M. Kwok; P. Matousek; A. W. Parker; D. Phillips** (2001). J. Phys. Chem. A. 105: 4648-4652.
88. **A. A. Ayuk; W. Rettig; E. Lippert** (1981). Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85: 553-555.
89. **A. A. Ayuk** (1982). J. Mol. Struct. 84: 169-179.
90. **Pine, Stanley H.** Química orgánica. Cuarta Edición. Editorial. McGraw Hill. México, 1982. P.p: 108-109.
91. **C. Ma; W. Kwok; P. Matousek; A. Parker** (2000). J. Phys. Chem. A. 104: 4188.
92. **H. Okamoto; M. Kinoshita; S. Kohtani; K. Zachariasse** (2002). A. Bull. Chem. Soc. Jpn. 75: 957.