

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

ESTUDIO TEORICO DE BENZAMIDAS



INSTITUTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
PRESENTA LA QUÍMICO
SARA ELVIA MEZA GALINDO

MEXICO
1969



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.

ESTA TESIS SE LLEVO A CABO
BAJO LA DIRECCION DEL
Dr. RAUL CETINA ROSADO
EN EL
INSTITUTO DE QUIMICA
DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Y EN EL GRUPO DE QUIMICA CUANTICA DE LA
UNIVERSIDAD DE UPPSALA, SUECIA.

La realización de los estudios doctorales fue posible, en parte, debido a la beca otorgada por el Instituto Nacional de la Investigación Científica y en parte al apoyo económico de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

C O N T E N I D O

	Pág.
1.- Introducción.	1
2.- Método de Pariser y Parr Aproximación de los electrones π	10
3.- Método semiempírico SCF LCAO MO o método de Pople	27
4.- Estudio teórico	33
I.- Parámetros	33
II.- Bencenos sustituidos Espectro electrónico	38
III.- Benzamidas sustituidas Espectro electrónico	46
IV.- Benzamidas sustituidas Estudio teórico del pKa en el estado electrónico excitado	49
V.- Bibliografía	61

INTRODUCCION

En 1913 Bohr¹ postuló un modelo de estructura atómica que permitió explicar el espectro del hidrógeno, helio⁺ y litio²⁺. Esta teoría no es adecuada pero aclara el espectro de átomos con más de un electrón. Con el advenimiento de la teoría cuántica, en 1925, Hylleras² calculó los diferentes niveles de energía del helio, problema de dos cuerpos, con la exactitud deseada por espectropistas.

La molécula de hidrógeno es otro problema de dos electrones en la cual Heitler y London,³ empleando la técnica desarrollada por Hylleras, obtuvieron tan sólo una solución aproximada, pero James y Coolidge⁴ derivaron la función propia para el estado fundamental del H₂, demostrando que el valor de la energía calculada correspondía al valor experimental. Como los tratamientos para el helio y molécula de hidrógeno están basados en la ecuación de Schrödinger, es de esperarse que sea válida la aplicación de esta ecuación para sistemas que contengan un número N arbitrario de partículas. Actualmente los físicos y los químicos están de acuerdo en el hecho de que la ecuación de Schrödinger es fundamental para explicar la estructura electrónica de los átomos y la unión de los átomos formando moléculas. Dada la complejidad que entraña la solución de la ecuación de Schrödinger, inclusive para sistemas relativamente simples como el del He, se ha hecho necesario buscar otros métodos. Es importante señalar, que el hecho de que sea difícil la resolución de la ecuación de Schrödinger para sistemas más complejos que el del helio, no significa que no puedan obtenerse soluciones con la apro

ximación deseada. La manera como se ha facilitado la aplicación de la ecuación de Schrödinger al estudio de sistemas complejos, consiste en efectuar cierta aproximación en determinada etapa del cálculo.

De aquí que para la aplicación de esta ecuación a los problemas prácticos se sigan dos tipos de caminos que se podrán clasificar como el de "camino simple" y el de "camino complejo"

El "camino simple" tiene un carácter semiempírico lo que significa que todas las integrales básicas que aparecen en la ecuación de Schrödinger, son determinadas con la ayuda de algunos valores experimentales. Este camino semiempírico, siendo relativamente simple, es particularmente valioso para la resolución de problemas químicos y de espectroscopía molecular. La principal desventaja de este método semiempírico de cálculo, parece ser la gran simplificación introducida al despreñar los valores de varias integrales de manera que se reduzca el número de parámetros empleados al mínimo.

Por otra parte, el "camino complejo" implica la evaluación de todas las integrales, de una manera rigurosa y, en consecuencia, el trabajo de cálculo llega a ser tedioso, laborioso y difícil. Por ejemplo, Kolos y Roothaan⁵ siguiendo este último camino, determinaron recientemente excelentes funciones de onda del tipo de las de James y Coolidge para representar los estados excitados ${}^1\Sigma_g^+$ y ${}^1\Sigma_u^+$ y el fundamental ${}^1\Sigma_g$ de la molécula de hidrógeno. Fue, a no dudar, un cálculo laborioso y dilatado aun con el concurso de las modernas computadoras. En el desarrollo de las funciones de onda para los dos estados excitados, simétrico y antisimétrico, introdujeron 40 y 34 términos, respectivamente. En el caso de la función de onda del estado funda-

mental, y con el objeto de reproducir los datos experimentales con la precisión indicada en la Tabla 1, fue indispensable introducir 50 términos. La concordancia entre los resultados teóricos y experimentales es notable para el estado fundamental. Para los estados excitados se obtienen datos que concuerdan con los experimentales en las dos primeras cifras significantes. Esto indica que es menester utilizar funciones de onda más apropiadas.

T A B L A 1

Símbolo del Estado	Energía electrónica calculada (ev)	Energía electrónica experimental (ev)	Distancia \AA calculada	Distancia \AA experimental
$^1\Sigma_g^+$	-4.7467	-4.7466	0.74127	0.74116
$^1\Sigma_u^+$	6.6892	6.6220	1.258	1.2926
$^1\Sigma_g$	7.7153	7.6586	1.095	1.012

Lefebvre-Brion, Moser y Nesbet⁶ usando una base muy grande de orbitales autoconsistentes ocupados y no ocupados para el monóxido de carbono y siguiendo un procedimiento muy refinado consiguieron obtener los datos que se dan en la Tabla 2.

T A B L A 2.

Clasificación experimental de la banda	Energía observada ev	Energía calculada ev
B' Σ^+	10.777	11.0
C' Σ^+	11.397	11.5
E' Σ^{++}	11.521*	12.5*
b ³ Σ^+	10.393	10.3
c ³ Σ^+	11.415	11.4

Puede observarse que a excepción de los datos marcados con asterisco, las energías calculadas sólo difieren en un 2% del valor experimental. Para la banda $E' \Sigma^+$ la desviación es del orden del 10%. Los autores consideraron esta circunstancia, significativa. Dado que en sus cálculos aparecía una banda $'\pi$ correspondiente a una energía de 11.5 ev, sugirieron que la banda clasificada como $E' \Sigma^+$ debía ser asignada como una banda $'\pi$. Ante esta hipótesis, una revisión del trabajo experimental condujo a los investigadores del "Laboratorio de Investigaciones Navales de Washington" (Naval Research Laboratory of Washington) a la conveniencia de modificar, de acuerdo con los resultados teóricos, la asignación de la banda discrepante.

Hace algunos años comenzó a tratarse la reactividad química en el estado excitado electrónico y aunque muchos trabajos se han llevado a efecto tanto experimental como teóricamente, no ha sido suficiente el desarrollo que ha alcanzado esta importante sección de la química.

Para hablar con propiedad de reacciones en el estado excitado electrónico, es necesario definir con precisión el estado al cual se refiere la reactividad. Este estado puede ser un estado electrónico puro y su población seguir la ley de distribución de Boltzmann. Para que una transición pueda observarse experimentalmente será necesario poblar suficientemente el nivel alcanzado por la molécula. También es indispensable señalar inequívocamente que se está en presencia, por ejemplo, del primer estado excitado de triplete o de singulete.

Sería muy útil un ejemplo para poner en claro la necesidad de diferenciar los estados electrónicos. Linnett⁷ describe, utilizando estructuras canónicas, para el caso de la anilina, dos estructuras "para" y dos "orto" resul

tantes de la deslocalización de los electrones no compartidos del nitrógeno, y son :

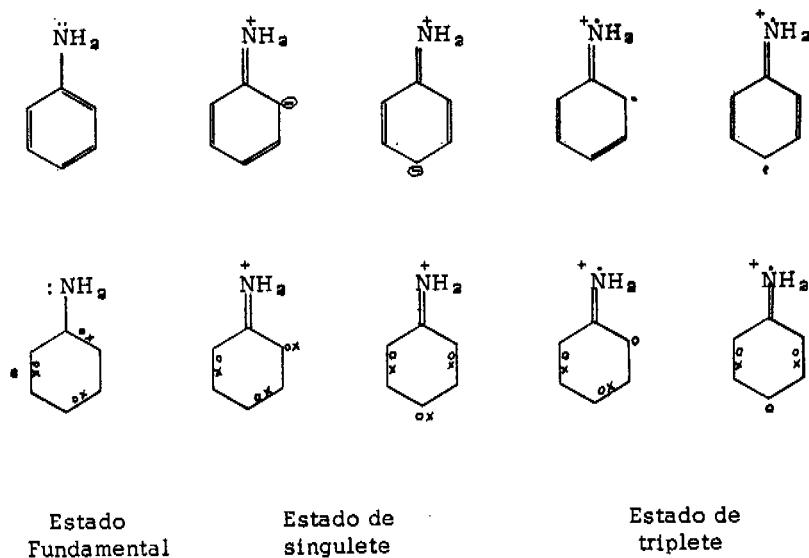


Figura 1

De las formas anteriores puede verse que la carga positiva que se localiza en el nitrógeno, por el corrimiento de los electrones no compartidos en las estructuras que corresponden al singlete, muestran una basicidad inferior respecto al estado fundamental. En cambio, la distribución electrónica que se esquematiza para el triplete no es radicalmente diferente a la del estado fundamental, al menos en lo que se refiere a la diferencia electrónica sobre el nitrógeno.

Por consiguiente, si se midiera la basicidad de una molécula con características semejantes a las de la anilina, tanto en el estado fundamental como en el primer estado excitado de singlete y en el primero de triplete-

te debe esperarse que el singulete presente un valor de pK_b menor que el del triplete y menor también que el del estado fundamental; en otras palabras

$$pK_b > pK_{bT}^* > pK_{bs}^*$$

Jackson y Porter⁹ han dado los siguientes resultados

TABLA 3. CONSTANTES DE ACIDEZ

	pK Fundamental	pK Singulete	pK Triplete
β Naftol	9.46	3.1	8.1
Acido β naftoico	4.2	10 - 12	4.0
Acido α naftoico	3.7	10 - 12	3.8
β Naftilamina	4.1	- 2	3.3
NN Dimetil α naftilamina	4.9	-	2.7
Acridina	5.5	10.6	5.6
Quinolefna	5.1	-	6.0

Los cálculos teóricos de tales valores efectuados por Cetina, Jain Peradejordi, Chalvet y Daudel⁹ para la acridina y la quinolefna y por Bertran¹⁰ para la β naftilamina y el β naftol, ambos por el método ASP LCAO MO SCF CI muestran una excelente concordancia con los datos experimentales, según se ilustra en la siguiente tabla comparativa

TABLA 4. CONSTANTES DE ACIDEZ CALCULADAS Y EXPERIMENTALES

Compuesto	Estado de singulete		Estado de triplete		
	pKa Est. fund.	pKa calc.	pKa exper.	pKa calc.	pKa Exper.
β Naftol	9.46	3.46	2.8	7.43	8.1
β Naftilamina	4.1		-2.0		3.3
Acridina	5.5	10.7	10.6	3.6	5.6
Quinolefna	5.1	10.8	-	6.2	6.0

Aunque para el triplete de la acridina el valor calculado parece alejarse del valor de pK_{aT}^* experimental, se mantiene la relación de que el estado de triplete es más próximo al estado fundamental que el singulete.

Woodward¹¹ ha postulado una teoría que permite predecir la reactividad y estereoquímica de ciertas reacciones de ciclización que dependen exclusivamente de la simetría de los orbitales moleculares dando origen a ciclizaciones conrotatoria o disrotatoria. Este tipo de consideraciones es la que da origen a la predicción de la estereoquímica de los productos. El método de Hückel,¹² para el caso de los butadienos es suficiente para estas deducciones.

Solución de la ecuación de Schrödinger para muchos electrones. - Ya se ha señalado lo difícil que es el resolver rigurosamente esta ecuación, y es por ello que se ha buscado formas de encontrar soluciones aproximadas. En el teorema de variación están basados todos los métodos de aproximación, siendo los más comunes :

a).- El método de la unión de valencias.- Este método desarrollado por Heitler y London,³ Slater¹³ y Pauling,¹⁴ se basa en la suposición de que los orbitales atómicos son independientes en la molécula y que no se perturbaban por la unión química.

b).- El método de los orbitales moleculares.- Cuando los átomos se unen para formar moléculas, se considera que los electrones de valencia pertenecen a toda la molécula, es decir, los átomos pierden su independencia. El método se debe principalmente a Lennard-Jones,¹⁵ Mulliken¹⁶ y Coulson.¹⁷ Los orbitales moleculares pueden obtenerse a su vez por otros dos métodos

que son el método del electrón libre (FE)¹⁸ y el método de la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO MO). En esta segunda variante un orbital molecular se aproxima a una combinación lineal de orbitales atómicos. Un método LCAO MO simple corresponde al método de Hückel¹² tan ampliamente conocido por su sencillez debida a las aproximaciones drásticas que introduce y que, sin embargo, conducen a bastantes buenos resultados. Otro método LCAO MO simple que podemos mencionar es el debido a Wheland.^{19, 20}

Métodos MO más elaborados.

Los métodos MO en donde se consideran explícitamente los términos de repulsión electrónica en el Hamiltoniano total, se conocen como métodos MO mejorados. El primero de estos métodos es el llamado "método del orbital molecular antisimétrico" (ASMO) desarrollado por Goepfert-Mayer y Sklar.²¹

En este método se toman los orbitales moleculares obtenidos por el método LCAO MO simple, pero las funciones de onda de las distintas configuraciones electrónicas se hacen antisimétricas con respecto a cada intercambio del spin de los electrones y del spin de acuerdo con los requerimientos de la antisimetría y del principio de exclusión de Pauli, respectivamente. Las energías asociadas con las funciones antisimétricas se calculan con el Hamiltoniano electrónico total. Craig²² introduce la "interacción de configuraciones" (CI) en este método. El método ASMO con interacción de configuraciones se llama método ASMO CI. En este método se construyen funciones de onda de estados electrónicos más apropiadas por medio de combinaciones lineales de funciones antisimétricas adecuadas. Otro método MO mejorado im-

portante, es el llamado "método del campo autocohérente" (SCF MO), desarrollado por Roothaan.²³

En estos métodos las integrales necesarias se calculan utilizando orbitales atómicos del tipo de Slater y no se emplean parámetros experimentales, por lo tanto, estos métodos son empíricos. Como se dijo anteriormente estos métodos son difíciles de aplicar, siendo el benceno la molécula más compleja que se ha calculado.

Pariser y Parr^{24, 25} han desarrollado un método que incorpora elementos semiempíricos dentro del método ASMO CI y, por lo tanto, se puede aplicar a moléculas más complejas. Este método semiempírico es el llamado método de Pariser-Parr. Difiere del método empírico ASMO CI en los dos siguientes puntos: en el uso de la aproximación llamada "interpenetración diferencial cero"²⁵ y en que la determinación de algunas de las integrales que aparecen, se hacen por procedimientos semiempíricos. Este método combina las ventajas del método LCAO MO simple con las del puramente teórico ASMO CI y ha tenido gran aceptación. Por otro lado, Pople²⁶ ha introducido en el método SCF MO un conjunto de aproximaciones muy semejante a las de Pariser y Parr en el método ASMO CI. Algunas veces estos dos métodos se combinan y entonces se habla del método de Pariser-Parr-Pople o el método p.^{24, 25, 26}

El objeto de la presente tesis es la aplicación de este método para el cálculo de los espectros electrónicos y el pK_a^* en el estado excitado de benzamidas meta y para sustituidas. Dada la extensa aplicación del método, se presentará una descripción detallada y simple.²⁶

METODO DE PARISER Y PARR
APROXIMACION DE LOS ELECTRONES II

En este tratamiento se supone que las interacciones entre los electrones π y los demás electrones independientes son comparativamente despreciables o bien muy pequeñas. Los núcleos y todos los electrones internos de los átomos que intervienen en el sistema, además de los electrones que dan origen a las uniones σ constituyen lo que se conoce como "core".* Presenta la forma que se atribuye a la molécula cuando se le representa por medio de las fórmulas canónicas. Cada uno de los electrones π puede considerarse interaccionando con el campo del core y de los demás electrones π .

Por ejemplo: en el benceno hay 6 electrones π sujetos, cada uno, al campo generado por el core $C_6H_6^+$ y a los otros cinco electrones.

El método de Pariser y Parr^{24, 25} es, en síntesis, un método de aproximación de los electrones π .

Las funciones de onda para los diferentes estados de los electrones π se construyen con orbitales atómicos 2p de los átomos individuales que contribuyen al sistema π y del tipo descrito por Slater.²⁷

Platt,²⁸ es uno de los muchos autores que han examinado el grado de correlación existente entre el método semiempírico LCAO MO y los espectros de moléculas orgánicas. El método es útil, y es esencial considerar la interacción de configuraciones para comprender mejor la intensidad y posición

* Aunque se continuará usando la palabra core, se sugiere la palabra carozo como la traducción al español de las palabras core (inglés) y coeur (francés).

de las bandas.

La interacción de configuraciones no se toma en cuenta en el método convencional LCAO MO, tampoco se toma en cuenta la interacción electrónica. Así por ejemplo, no se distingue entre estados de singulete y de multiplete. La teoría de Pariser y Parr describe una forma cuantitativa para incluir la Interacción de Configuraciones en el método semiempírico LCAO MO e incorpora elementos empíricos en el método de productos antisimétricos con interacción de configuraciones (ASMO CI) de Goepper-Mayer y Sklar,²¹ Craig²² y Roothaan.²³

El Hamiltoniano para un sistema con n electrones π que se mueven en el campo de un core, puede expresarse de la siguiente manera :

$$\mathbb{H} = \mathbb{H}^C + \sum_{ij} \mathbb{G}_{ij} \quad (1)$$

en donde \mathbb{G}_{ij} representa la repulsión electrostática entre los electrones π i y j , o sea

$$\sum_{ij} \mathbb{G}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2)$$

$$\text{y} \quad \mathbb{H}^C = \sum_i \mathbb{h}^C(i) \quad (3)$$

en la que \mathbb{h}_i^C es el hamiltoniano para el electrón i moviéndose en el campo del core y puede expresarse por :

$$\mathbb{h}^C(i) = \mathbb{T}(i) + \mathbb{W}^C(i) \quad (4)$$

o sea que $\mathbb{h}^C(i)$ es la suma de la energía cinética $\mathbb{T}(i)$ más la energía potencial $\mathbb{W}^C(i)$ debida a la interacción del campo del core con el electrón i y en este último término en el único donde se manifiestan los electrones que no son π .

Las funciones de onda para el sistema se construyen de un producto antisimétrico normalizado de funciones del tipo :

$$\psi_{\Lambda} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_a^{\alpha}(1) & \varphi_a^{\beta}(1) & \varphi_b^{\alpha}(1) & \dots & \varphi_m^{\beta}(1) \\ \varphi_a^{\alpha}(2) & \varphi_a^{\beta}(2) & \varphi_b^{\alpha}(2) & \dots & \varphi_m^{\beta}(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_a^{\alpha}(n) & \varphi_a^{\beta}(n) & \varphi_b^{\alpha}(n) & \dots & \varphi_m^{\beta}(n) \end{vmatrix} \quad (5)$$

que satisface dos condiciones :

1.- Una función de onda debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones, ya que si se intercambian dos filas o dos columnas, cambia el signo del determinante. Tal determinante se denomina determinante de Slater y generalmente se escribe simplemente como :

$$|\varphi_a^{\alpha} \varphi_a^{\beta} \dots \varphi_m^{\beta}| \quad (6)$$

que ya incluye el factor de normalización $1/\sqrt{n!}$.

2.- Si dos electrones que ocupan el mismo spinorbital tienen el mismo spin, el determinante de Slater resultante será cero ya que dos de sus columnas serán idénticas. Esto significa que tal situación no puede existir y que la función cumple con el principio de exclusión de Pauli.

El determinante de Slater dado por la ecuación (5) es equivalente a la siguiente expresión :

$$(n!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P \mathbb{P} \{ \varphi_a^{\alpha}(1) \varphi_a^{\beta}(2) \dots \varphi_m^{\beta}(n) \} \quad (7)$$

en donde \mathbb{P} es el operador de permutación y $(-1)^P$ significa que el término que resulta de un número impar de intercambios llevará el signo negativo y si

el número de intercambios es par, el signo será positivo.

Si el sistema en estudio está constituido por $n (=2m)$ electrones π , la función antisimétrica de la configuración electrónica del estado fundamental en la cual los orbitales de más baja energía desde el φ_a hasta el φ_m están ocupados por dos electrones cada uno, se expresa con la ecuación (6). Si los orbitales φ son funciones propias ortonormales de un hamiltoniano efectivo de un electrón, éstas son funciones propias del hamiltoniano aproximado constituido por la suma de hamiltonianos efectivos de un electrón, pero no son funciones propias del hamiltoniano total correcto, \mathbb{H} dado por (1). Esto es, los elementos no diagonales de la matriz de \mathbb{H} entre distintas φ pueden ser diferentes de cero. Se pueden elaborar funciones de estados electrónicos más exactos como combinaciones lineales de funciones de configuración electrónica si se diagonaliza la matriz de \mathbb{H} .

Los elementos de matriz de \mathbb{H} entre funciones antisimétricas construídas de orbitales ortonormales, pueden reducirse a la suma de integrales de uno y dos electrones.

Considerando primero los elementos diagonales de la matriz para la configuración del estado fundamental y recordando que el valor promedio o esperado de la energía se expresa por:

$$E_0 = \int \varphi^* \mathbb{H} \varphi dZ = \langle \varphi_0 | \mathbb{H} | \varphi_0 \rangle \quad (8)$$

$$\langle \varphi_0 | \mathbb{H} | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_a^\alpha \varphi_a^\beta \dots \varphi_m^\beta | \mathbb{H} | \varphi_a^\alpha \varphi_a^\beta \dots \varphi_m^\beta \rangle \quad (9)$$

El determinante de Slater tiene un factor de normalización de $(1/n!)^{\frac{1}{2}}$ por lo que también se puede escribir:

$$E_0 = (1/n!) \langle \varphi_a^\alpha \varphi_a^\beta \dots \varphi_m^\beta | \mathbb{H} | \varphi_a^\alpha \varphi_a^\beta \dots \varphi_m^\beta \rangle \quad (10)$$

en la que la expresión

$$\left[\overline{\varphi}_a^\alpha \varphi_a^\beta \dots \varphi_m \right] \quad (11)$$

ya no incluye el factor de normalización $(1/n!)^{\frac{1}{2}}$

Si se desarrolla el primer determinante en el elemento de matriz, uno de los términos será :

$$(1/n!) \langle \varphi_a^\alpha(1) \varphi_a^\beta(2) \dots \varphi_m^\alpha(n-1) \varphi_m^\beta(n) | \mathbb{H} | \overline{\varphi}_a^\alpha \varphi_a^\beta \dots \varphi_m \rangle \quad (12)$$

Hay $n!$ términos de este tipo. Ya que no hay nada especial acerca de la localización particular de los electrones en los orbitales, todos estos términos deben tener el mismo valor. Por lo tanto, el valor $n!$ del determinante de Slater se cancela y se tiene,

$$E_0 = \langle \varphi_a^\alpha(1) \varphi_a^\beta(2) \dots \varphi_m^\alpha(n-1) \varphi_m^\beta(n) | \mathbb{H} | \overline{\varphi}_a^\alpha \varphi_a^\beta \dots \varphi_m \rangle \quad (13)$$

En general, cuando se desarrolla uno de los determinantes en el elemento de matriz entre dos determinantes de Slater, los factores de normalización de estos desaparecen. Y así, después de sustituir la expresión para \mathbb{H} , proveniente de (1) y (3) se puede escribir :

$$E_0 = \langle \varphi_a^\alpha(1) \varphi_a^\beta(2) \dots \varphi_m^\alpha(n-1) \varphi_m^\beta(n) | \sum_i \mathbb{h}_i^C + \sum_{ij} \mathbb{G}_{ij} | \times \sum_P (-1)^P \mathbb{P} [\varphi_a^\alpha(1) \varphi_a^\beta(2) \dots \varphi_m^\alpha(n-1) \varphi_m^\beta(n)] \rangle \quad (14)$$

Examinemos primero los términos con el operador de un electrón $\mathbb{h}^C(i)$. Debido a la ortogonalidad de los orbitales, un término que contenga $\mathbb{h}^C(i)$ como único operador sólo será diferente de cero si el electrón i tiene la misma función de spin y cada uno de los otros electrones diferentes de i están en el mismo spinorbital en ambos lados del operador. Cuando se cumple con este requisito, la integración sobre todas las coordenadas de los electrones que no sean i , da sólo un factor de uno, ya que todos los spinorbitales están normaliz

zados. Esto se debe a que como el operador $\mathbb{h}^C(i)$ sólo puede actuar sobre los spinorbitales i los demás conmutan con él y del lado izquierdo quedarán productos del tipo $\varphi_r(j) \varphi_r(j)$ cuya integral con respecto a todas las coordenadas de su espacio de configuración valdrá uno y si aceptamos que el electrón i está en el orbital φ_c , de un lado del operador y en un orbital φ_d del otro lado, el término se reduce a la siguiente integral de un electrón:

$$\left[\prod_j \langle \varphi_r(j) \varphi_r(j) \rangle \right] \langle \varphi_c(i) | \mathbb{h}^C(i) | \varphi_d(i) \rangle \equiv h_{cd}^C \quad (15)$$

puesto que

$$\prod_j \langle \varphi_r(j) \varphi_r(j) \rangle = 1$$

Esta integral es la llamada integral del core sobre los orbitales moleculares φ_c y φ_d . En la expresión para E_0 tales integrales se originan únicamente de los términos de la diagonal del determinante dado por (13), o en otras palabras sólo cuando no hay permutación de electrones en (14): si se efectúa tan sólo una permutación, al menos un electrón que no sea i está en un spinorbital diferente en ambos lados del operador $\mathbb{h}^C(i)$ y el producto sería cero. Los términos diferentes de cero que se derivan de $\mathbb{h}^C(i)$ en E_0 dan $2 \sum_C^m \epsilon_C^C$ en total, en donde ϵ_C^C es la llamada energía core de los MO φ_c , definida como:

$$\epsilon_C^C \equiv h_{cc}^C = \langle \varphi_c(i) | \mathbb{h}^C(i) | \varphi_c(i) \rangle \quad (16)$$

y \sum^m representa la suma sobre todos los orbitales ocupados.

Si ahora se consideran los términos con el operador de interacción de dos electrones \mathbb{G}_{ij} ; para que un término que contenga a \mathbb{G}_{ij} como único operador, sea diferente de cero, todo electrón que no sea ni i ni j , debe estar en el mismo spinorbital y los electrones i y j deben tener la misma fun-

ción de spin en ambos lados del operador. Cuando se cumple con este requisito y si los electrones i y j están en los orbitales φ_c y φ_d respectivamente en un lado del operador y en los orbitales φ_e y φ_f respectivamente del otro lado, el término se reduce a la siguiente integral de dos electrones:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_c(i) \varphi_d(j) | G_{ij} | \varphi_e(i) \varphi_f(j) \rangle &= \int \varphi_c^*(i) \varphi_e(i) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_f(j) \varphi_d^*(j) dZ = \\ &= [ce|fd] \end{aligned} \quad (17)$$

Esta integral representa la energía de la interacción electrostática de repulsión entre dos distribuciones de carga $e \varphi_c^* \varphi_e$ y $e \varphi_f \varphi_d^*$.

Tal integral se llama integral de repulsión electrónica entre los orbitales moleculares. En E_0 sólo pueden presentarse los dos tipos siguientes de integrales: ($[]$ = integrales de Mo, y $()$ = integrales de AO)

$$[cc|dd] \equiv Jcd \quad (18)$$

$$[cd|cd] \equiv Kcd \quad (19)$$

Jcd es la llamada integral de repulsión coulombica de los orbitales moleculares y Kcd es la integral de intercambio de los mismo. Las integrales del tipo Jcd sólo pueden existir cuando no hay permutación en (14) y así sólo hay una integral de este tipo por cada par de spinorbitales. Por otro lado, las integrales del tipo Kcd existen sólo cuando se intercambian dos electrones asignados a un spinorbital que tiene la misma función de spin y por lo tanto sólo existe una integral de este tipo por cada par de orbitales que posean la misma función de spin. Los elementos diferentes de cero que se derivan del operador G_{ij} en la expresión para E_0 son:

$$2 \sum_c \sum_{d \neq c}^m Jcd + \sum_c^m Jcc - \sum_c \sum_{d \neq c}^m Kcd \quad (20)$$

Ya que $Jcc = Kcc$, esta ecuación puede escribirse como:

$$\sum_c^m \sum_d^m (2 J_{cd} - K_{cd}) \quad (21)$$

Sumando ahora las ecuaciones 16 y 21 ya que son las que contribuyen a E_0 se tiene:

$$E_0 = 2 \sum_c^m h_{cc}^c + \sum_c^m \sum_d^m (2 J_{cd} - K_{cd}) \quad (22)$$

Si se introduce una cantidad F_{cf} que es un elemento de matriz entre los orbitales moleculares φ_c y φ_f y definida como:

$$F_{cf} \equiv h_{cf}^c + \sum_d^m \left\{ 2 [cf|dd] - [cd|fd] \right\} \quad (23)$$

cuando $f = c$

$$F_{cc} = h_{cc}^c + \sum_d^m (2 J_{cd} - K_{cd}) \equiv \epsilon_c^s \quad (24)$$

En la que ϵ_c^s se llama energía autocohérente de orden cero del orbital φ_c ; entonces la expresión 22 se puede escribir como:

$$E_0 = \sum_c^m (h_{cc}^c + F_{cc}) = \sum_c^m (\epsilon_c^c + \epsilon_c^s) \quad (25)$$

De la misma manera se pueden derivar expresiones para los estados excitados.

DESARROLLO DE LAS INTEGRALES DE ORBITALES MOLECULARES EN TERMINOS DE INTEGRALES DE ORBITALES ATOMICOS.

1). - Integrales del core:

Los orbitales moleculares φ_k se pueden tomar como combinaciones lineales ortonormales de orbitales atómicos π , χ_p , correspondientes a los diversos centros π , o sea:

$$\varphi_k = \sum_p c_{k,p} \chi_p \quad (26)$$

en donde los coeficientes c_{kp} son reales y la suma tendrá tantos sumandos como átomos contribuyen al sistema π . Las integrales del core que involu-

cran orbitales moleculares se pueden desarrollar de la siguiente manera :

$$h_{kr}^C = \langle \varphi_k(i) | \hat{h}_i^C | \varphi_r(i) \rangle = \langle \sum_p c_{kp} \chi_p(i) | \hat{h}_i^C | \sum_q c_{rq} \chi_q(i) \rangle \quad (27)$$

$$h_{kr}^C = \sum_p \sum_q c_{kp} c_{rq} \langle \chi_p(i) | \hat{h}_i^C | \chi_q(i) \rangle \quad (28)$$

y sentando como definiciones las siguientes :

$$h_{pq}^C \equiv \langle \chi_p(i) | \hat{h}_i^C | \chi_q(i) \rangle \quad (29)$$

$$\alpha_p^C \equiv h_{pp}^C = \langle \chi_p(i) | \hat{h}_i^C | \chi_p(i) \rangle \quad (30)$$

y

$$\beta_{pq}^C \equiv h_{pq}^C = \langle \chi_p(i) | \hat{h}_i^C | \chi_q(i) \rangle \quad (31)$$

para $p \neq q$

α_p^C es la llamada integral coulombica del core y β_{pq}^C es la integral de resonancia del core.

Con estas definiciones podemos escribir la ecuación 28 como sigue :

$$h_{kr}^C = \sum_p \sum_q c_{kp} c_{rq} h_{pq}^C \quad (32)$$

y utilizando 30 y 31 queda de la siguiente manera :

$$h_{kr}^C = \sum_p c_{kp} c_{rp} \alpha_p^C + \sum_p \sum_{q \neq p} c_{kp} c_{rq} \beta_{pq}^C \quad (33)$$

Debe recordarse que en método de Hückel se usan dos parámetros semejantes α y β . Sin embargo, estos parámetros son integrales de un hamiltoniano efectivo de un electrón que es un operador que no puede definirse exactamente; en cambio, las integrales del core α^C y β^C , se derivan de un hamiltoniano del core de un electrón, un operador definido con exactitud por lo que, en principio, sus valores se pueden calcular.

Como se mencionó anteriormente el hamiltoniano $H^C(i)$ es la suma de la energía cinética $T(i)$ del electrón i del sistema π y la energía potencial $W^C(i)$ que el mismo soporta. Esta $W^C(i)$ es el resultado del efecto de cada uno de los centros de la molécula (los carbonos con sus tres electrones sp^2 o el de cualquier otro átomo que hubiere, el nitrógeno en la piridina por ejemplo, los hidrógenos o sea los protones con sus electrones $1s$). Por lo tanto este potencial del campo puede describirse como la suma de todas las contribuciones mencionadas y se tendrá:

$$H^C(i) = T(i) + W^C(i) = T(i) + \sum_p W_p(i) + \sum_v W_v^*(i) \quad (34)$$

en la que los átomos p están cargados, esto es, son centros π y los átomos v son neutros lo que se señala con el $*$.

El potencial debido a un átomo distante con carga unidad, digamos W_q , es igual al potencial debido al átomo neutro W_q^* , menos el potencial debido a la densidad electrónica $e \chi_q^* \chi_q$ y así se puede escribir:

$$W_q(i) = W_q^*(i) - Z_q \int \chi_q^*(j) \chi_q(j) \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_j \quad (35)$$

en donde Z_q es la carga sobre el átomo q en el core, esto es, el número de electrones con el que el átomo contribuye al sistema π . En los hidrocarburos y en general en las moléculas en las cuales todos los centros π son de un electrón, el valor de Z_q es uno.

Finalmente el operador dado por la expresión 34 se puede escribir como:

$$H^C(i) = T(i) + W_p(i) + \sum_{q \neq p} W_q(i) + \sum_v W_v^*(i) \quad (36)$$

o substituyendo 35 en 36:

$$H^C(i) = T(i) + W_p(i) + \left[\sum_{q \neq p} W_q^*(i) - \int \chi_q^*(j) \chi_q(j) \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] + \sum_v W_v^*(i) \quad (37)$$

Si se sustituye la ecuación 36 en las ecuaciones 30 y 31 se tiene :

$$\alpha_p^c = \langle \chi_p(i) | \mathbb{T}(i) + \mathbb{W}_p(i) | \chi_p(i) \rangle + \sum_{q \neq p} \langle \chi_p(i) | \mathbb{W}_q(i) | \chi_p(i) \rangle + \quad (38)$$

$$+ \sum_v \langle \chi_p(i) | \mathbb{W}_v^{\bullet}(i) | \chi_p(i) \rangle;$$

$$\beta_{pq}^c = \langle \chi_p(i) | \mathbb{T}(i) + \mathbb{W}_p(i) + \mathbb{W}_q(i) | \chi_q(i) \rangle + \sum_{t \neq p, q} \langle \chi_p(i) | \mathbb{W}_t(i) | \chi_q(i) \rangle + \sum_v \langle \chi_p(i) | \mathbb{W}_v^{\bullet}(i) | \chi_q(i) \rangle \quad (39)$$

La primera integral de la ecuación 38 es precisamente la energía del electrón i sobre el átomo p por lo tanto, usando el criterio de Goepper-Mayer y Sklar²¹ puede interpretarse como el potencial de ionización con signo negativo de ese átomo p en el estado de hibridación en el que se encuentre y así :

$$-I_p = \langle \chi_p(i) | \mathbb{T}(i) + \mathbb{W}_p(i) | \chi_p(i) \rangle \quad (40)$$

Examinando el segundo término de la ecuación 38 y sustituyendo en ese término la ecuación 35, se tiene que :

$$\langle \chi_p(i) | \mathbb{W}_q(i) | \chi_p(i) \rangle = \langle \chi_p(i) | \mathbb{W}_q^{\bullet} - Z_q \int \chi_q^*(j) \chi_q(j) \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_j | \chi_p(i) \rangle =$$

$$= \langle \chi_p(i) | \mathbb{W}_q^{\bullet} | \chi_p(i) \rangle - Z_q \langle \chi_p(i) \chi_q(j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \chi_p(i) \chi_q(j) \rangle \quad (41)$$

$$\text{y si } \langle \chi_p(i) | \mathbb{W}_q^{\bullet} | \chi_p(i) \rangle \equiv -(q:pp) \quad (42)$$

$$\text{y } Z_q \langle \chi_p(i) \chi_q(j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \chi_p(i) \chi_q(j) \rangle \equiv Z_q (pp|qq) \quad (43)$$

Si al tercer y último término de la ecuación 38 se le llama :

$$\langle \chi_p(i) | \mathbb{W}_v^{\bullet}(i) | \chi_p(i) \rangle \equiv -(v:pp) \quad (44)$$

entonces al sustituir las ecuaciones 40, 42 y 43 en la expresión 38 se tiene que :

$$\alpha_p^c = -I_p - \sum_{q \neq p} Z_q (pp|qq) - \left[\sum_{q \neq p} (q:pp) + \sum_v (v:pp) \right] \quad (45)$$

en donde $(q:pp)$ es la llamada integral de penetración coulombica de χ_p y el átomo neutro q y su valor negativo representa la energía de interacción entre la densidad χ_p^2 y el átomo neutro q y (pp/pp) es la integral de repulsión coulombica de dos centros. Para ser más consistentes con la aproximación "interpenetración diferencial cero", de la que se hablará más adelante, se considera que todas las integrales de penetración son cero y así se puede escribir:

$$\alpha_p^C = -I_p - \sum_{q \neq p} Z_q (pp/qq) \quad (46)$$

Integral de resonancia β_{pq} .- Esta integral depende del tipo de unión de los dos átomos p y q y de la distancia entre ellos, pero no depende sensiblemente de las uniones o átomos vecinos. Puede, consecuentemente, transportarse de molécula a molécula y puede tratarse como cantidad empírica básica que es constante para un tipo dado de unión.

De una manera semejante a la aproximación en el método LCAO MO simple, β^C_{pq} es igual a cero, cuando los átomos p y q no son vecinos.

La integral de resonancia β^C_{pq} puede desarrollarse de manera similar a α_p^C . El primer término de la ecuación 39, es el que se toma como cons- tante para un orbital atómico y una distancia dados y los términos restantes en la aproximación "interpenetración diferencial cero", se consideran cero. Así por ejemplo uno de los términos sería:

$$\langle \chi_p(i) | \Psi_t(i) | \chi_q(i) \rangle = - (t:pq) - Z_t (pq/tt) = 0 \quad (47)$$

Por lo tanto de manera semejante al método LCAO MO simple se puede pensar que:

$$\beta_{pq}^C = k_{pq}^C \beta^C \quad (48)$$

en donde β^C es la integral de resonancia del core para una unión C - C tipo, por ejemplo, una unión C - C en el benceno y k^C_{pq} es un parámetro que es constante para una unión dada e igual a cero si p y q no están unidos directamente.

Finalmente la sustitución de las ecuaciones 46 y 48, despreciando las integrales de penetración, en la ecuación 33 lleva a la siguiente expresión:

$$h_{kr}^C = -\sum_p c_{kp} c_{rp} [I_p + \sum_{q \neq p} Z_q (pp/qq)] + \sum_p \sum_{q \rightarrow p} c_{kp} c_{rq} k_{pq}^C \beta^C \quad (49)$$

en donde el símbolo $q \rightarrow p$ indica que el átomo q está unido directamente al átomo p. Si $r = k$, obtenemos la energía del core para φ_k , $\epsilon_k^C (=h_{kk}^C)$, semejante a la ecuación 16.

2.- Integrales de Repulsión Electrónica :

Estas integrales tienen la forma siguiente:

$$[kr/l_s] = \int \varphi_k^*(i) \varphi_r(i) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_l(j) \varphi_s^*(j) d\tau \quad (50)$$

y si suponemos que

$$\varphi_k = \sum_p c_{kp} \chi_p \quad (51a)$$

$$\varphi_r = \sum_t c_{rt} \chi_t \quad (51b)$$

$$\varphi_l = \sum_q c_{lq} \chi_q \quad (51c)$$

$$\varphi_s = \sum_u c_{su} \chi_u \quad (51d)$$

la sustitución de estas ecuaciones en la expresión 50, da lugar a :

$$[kr/l_s] = \sum_p \sum_t \sum_q \sum_u c_{kp} c_{rt} c_{lq} c_{su} \int \chi_p^*(i) \chi_t(i) \frac{e^2}{r_{ij}} \chi_q(j) \chi_u^*(j) d\tau \quad (52)$$

$$\text{y la integral } (pt/qu) = \int \chi_p^*(i) \chi_t(i) \frac{e^2}{r_{ij}} \chi_q(j) \chi_u^*(j) d\tau \quad (53)$$

es una integral de repulsión electrónica en función de orbitales atómicos y que puede interpretarse como una repulsión clásica entre dos distribuciones

de carga e $\chi_p^* \chi_t$ y e $\chi_q \chi_u^*$. Para obtener un valor aproximado de estas integrales se sigue la llamada aproximación "Interpretación diferencial cero", o sea que :

$$\chi_p^* \chi_t = 0 \quad \text{para } p \neq t \quad (54)$$

En esta aproximación se supone que

$$(\text{pt}/\text{qu}) = \delta_{\text{pt}} \delta_{\text{qu}} (\text{pp}/\text{qq}) \quad (55)$$

esto es, todas estas integrales de repulsión, excepto aquellas del tipo (pp/pp) y (pp/qq), son cero. La integral (pp/pp) representa la repulsión coulombica entre dos electrones en el mismo orbital atómico χ_p y la integral (pp/qq), en la que $p \neq q$ es la repulsión entre dos electrones en dos orbitales distintos χ_p y χ_q . Las integrales del tipo (pp/pp) se denominan integrales de repulsión coulombica de un centro y las del tipo (pp/qq) se llaman integrales de repulsión coulombica de dos centros. De acuerdo con la aproximación de interpretación diferencial cero se puede escribir

$$[\text{kr}/\text{ls}] = \sum_p \sum_q c_{kp} c_{rp} c_{lq} c_{sq} (\text{pp}/\text{qq}) \quad (56)$$

y en particular

$$J_{kr} = [\text{kk}/\text{rr}] = \sum_p \sum_q c_{kp}^2 c_{rq}^2 (\text{pp}/\text{qq}) \quad (57)$$

$$K_{kr} = [\text{kr}/\text{kr}] = \sum_p \sum_q c_{kp} c_{rp} c_{kq} c_{rq} (\text{pp}/\text{qq}) \quad (58)$$

El cálculo de las integrales de repulsión electrónica en términos de orbitales moleculares se reduce de esta manera a la evaluación de un número relativamente pequeño de integrales de repulsión en términos de orbitales atómicos.

3).- Cálculo de las Integrales de Repulsión Coulómbica en términos de orbitales atómicos.

Pariser y Parr²⁶ suponen que el valor de la integral (pp/pp) empíricamente se considera igual a la diferencia entre la energía de ionización del estado de valencia considerado I_p (o sea la energía necesaria para eliminar un electrón del orbital χ_p del átomo p) y la afinidad electrónica A_p (esto es, la energía producida al añadir un electrón al orbital χ_p ocupado previamente por un electrón, en el estado de valencia apropiado), esto es:

$$(pp/pp) = -I_p - A_p \quad (59)$$

Para calcular el valor de la integral coulómbica de dos centros (pp/qq) se recurre a otra aproximación.²⁷ Esta consiste en utilizar en lugar de $e \chi_p^* \chi_p$ como distribución promedio del electrón representado por la función de onda χ_p , una esfera uniformemente cargada y la interacción coulombica de dos electrones se aproxima a la de dos esferas no conductoras cargadas y tangentes entre sí de diámetro,

$$R_p = \frac{4.597}{Z_p''} \text{ \AA} \quad (60)$$

En donde Z_p'' es la carga nuclear efectiva de Slater para los orbitales χ_p atómicos de los electrones 2p que dan origen a la unión π . De esta manera las integrales (pp/qq) se obtienen por medio de la teoría electrostática clásica. Ya que la integral (pp/qq) es función de la distancia interatómica R_{pq} , los valores de la misma para $R_{pq} \geq 2.80 \text{ \AA}$ ²⁸ están dados por la siguiente ecuación:

$$(pp/qq) = \frac{7.1975}{R_{pq}} \left\{ \left[1 + \left(\frac{1}{2R_{pq}} \right)^2 (r_p - r_q)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \right. \quad (61)$$

$$+\left[1 + \left(\frac{1}{2R_{pq}}\right)^2 (r_p + r_q)^2\right]^{-\frac{1}{2}}\} \text{ ev}$$

en donde R_{pq} , r_p y r_q están dados en angstroms.

4).- Elementos de la matriz de Fock "F" entre orbitales moleculares expresados como integrales en términos de orbitales atómicos:

Los elementos de la matriz "F" en términos de orbitales moleculares se expresan según la ecuación 23 como sigue:

$$F_{cf} = h_{cf}^c + \sum_d^{\text{occ}} \left\{ 2 [cf/dd] - [cd/fd] \right\} \quad (62)$$

en donde el símbolo \sum^{occ} representa la suma sobre todos los orbitales moleculares ocupados en la configuración del estado fundamental. Cuando se desarrollan los orbitales moleculares de acuerdo con la ecuación 26, se obtiene:

$$F_{cf} = \sum_p \sum_q c_{cp} c_{fq} F_{pq} = \sum_p \sum_q \left\{ c_{cp} c_{fq} h_{pq}^c + \sum_d^{\text{occ}} (2c_{dq}^2 c_{cp} c_{fp} - c_{dp} c_{dq} c_{cp} c_{fq}) (pp/qq) \right\} \quad (63)$$

en donde F_{pq} es el elemento de la matriz "F" entre los orbitales atómicos χ_p y χ_q . Si ahora se introduce la cantidad P_{qq} , llamada densidad electrónica π y P_{pq} que es el orden de unión y que están definidas como sigue:

$$P_{qq} = 2 \sum_d^{\text{occ}} c_{dq}^2 \quad (64)$$

$$P_{pq} = 2 \sum_d^{\text{occ}} c_{dp} c_{dq} \quad (65)$$

La expresión 63 quedaría:

$$\sum_p \sum_q c_{cp} c_{fq} F_{pq} = \sum_p \sum_q \left\{ c_{cp} c_{fq} h_{pq}^c + [c_{cp} c_{fq} P_{qq}^{-\frac{1}{2}} c_{cp} c_{fq} P_{pq}] \times (pp/qq) \right\} \quad (66)$$

Comparando término a término los desarrollos de las sumas de esta ecuación se llega a las siguientes expresiones:

$$F_{pq} = \beta_{pc}^c - \frac{1}{2} P_{pq} (pp/qq), p \neq q \quad (67)$$

$$F_{pp} = \alpha_p^c + \frac{1}{2} P_{pp} (pp/pp) + \sum_{q \neq p} P_{qp} (pp/qq) \quad (68)$$

La sustitución de α_p^c por su valor dado en la ecuación 46 conduce a la siguiente expresión:

$$F_{pp} = -I_p + \frac{1}{2} P_{pp} (pp/pp) + \sum_{q \neq p} (P_{qq} - Z_q) (pp/qq) \quad (69)$$

Las ecuaciones 67 y 69 son las dadas por Pople.²⁸

Los elementos de la matriz "F" en términos de orbitales moleculares se expresan en términos de elementos de matriz en función de orbitales atómicos como sigue:

$$F_{cf} = \sum_p c_{cp} c_{fp} F_{pp} + \sum_p \sum_{q \neq p} c_{cp} c_{fq} F_{pq} \quad (70)$$

Cuando $f=c$, se obtienen los elementos diagonales de la matriz "F" entre orbitales moleculares, esto es, las energías autoconsistentes de orden cero de los orbitales, $\epsilon_c^s (= F_{cc})$.

Tipos de aproximaciones que se han hecho, en resumen, en el método de Pariser y Parr.

Para facilitar los cálculos y calcular integrales con cierta facilidad, Pariser y Parr introducen dos tipos de aproximaciones diferentes:

1).- El punto de partida del método, o mejor, una de las miras del método es reproducir los resultados de los métodos no empíricos pero reduciendo considerablemente los cálculos, por lo tanto consideraron que:

a).- La interpretación diferencial es nula,

$$x_p^* x_t = 0 \quad \text{para } p \neq t$$

por lo tanto

$$(pt/qu) = \delta_{pt} \delta_{qu} (pp/qq)$$

esto es lo que hace subsistir en el cálculo sólo un número reducido de integrales diferentes de cero.

b).- Las integrales atómicas del core, como β_{pq}^C son nulas, salvo para el caso que p y q estén unidos. Estas integrales se introducen como parámetros fijos y básicos del cálculo.

2).- Se modifican enseguida los valores de las integrales atómicas bicéntricas coulómbicas por un procedimiento de cálculo que intenta introducir los efectos de correlación despreciados en la aproximación no empírica, con el objeto de tener una concordancia mejor con los resultados experimentales.

Esto consiste esencialmente, en atribuir a las integrales coulómbicas monocéntricas el valor:

$$(pp/pp) = -I_p - A_p$$

en la que I_p es el potencial de ionización y A_p la afinidad electrónica como ya se mencionó anteriormente. Estos datos experimentales se determinan a partir de los resultados espectroscópicos de los átomos libres.

Estos son dos tipos de aproximaciones independientes, aunque la segunda sea una derivación de la hipótesis de la primera.

METODO SEMIEMPIRICO SCF LCAO MO o METODO DE POPLÉ²⁶

En el método SCF MO las funciones de onda de los estados electrónicos se dan como productos antisimétricos de orbitales moleculares de igual manera que en el método ASMO, pero los orbitales moleculares se determinan de tal manera que den el mejor valor posible para la energía total. En este mé

todo el hamiltoniano autoconcoherente de Hartree-Fock para un electrón π en un sistema cuyo estado fundamental es una configuración electrónica de "capa completa" se escribe, de acuerdo con Roothaan,²³ como sigue:

$$\mathbb{h}^{\text{SCF}} = \mathbb{h}^{\text{C}} + \sum_f^{\text{OCC}} (2 \mathbb{J}_f - \mathbb{K}_f) \equiv \mathbb{F} \quad (71)$$

en donde \mathbb{J}_f y \mathbb{K}_f son los llamados operadores coulombico y de intercambio, respectivamente y definidos por:

$$\mathbb{J}_f \varphi_k(i) = \left[\int \varphi_f^2(j) \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] \varphi_k(i) \quad (72)$$

$$\mathbb{K}_f \varphi_k(i) = \left[\int \varphi_f(j) \varphi_k(j) \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] \varphi_f(i) \quad (73)$$

los elementos de matriz de \mathbb{J}_f y de \mathbb{K}_f entre orbitales moleculares, digamos entre φ_k y φ_r , serían:

$$\langle \varphi_k | \mathbb{J}_f | \varphi_r \rangle = [k_r / r_f] \quad (74)$$

$$\langle \varphi_k | \mathbb{K}_f | \varphi_r \rangle = [k_f / r_f] \quad (75)$$

Los SCF MO deben ser funciones propias del hamiltoniano SCF, \mathbb{h}^{SCF} o \mathbb{F} , esto es, deben cumplir con la siguiente relación:

$$\mathbb{F} \varphi_k(i) = \epsilon_k \varphi_k(i) \quad (76)$$

Los elementos de la matriz \mathbb{F} dados anteriormente con la ecuación 62 son precisamente los elementos de matriz del hamiltoniano SCF, \mathbb{F} . Si los SCF MO se expresan como combinaciones lineales de orbitales atómicos, expresión 26, los elementos de matriz se pueden desarrollar en términos de los elementos de la matriz \mathbb{F} en función de los orbitales atómicos como en la expresión 70.

Los SCF MO para la configuración electrónica del estado fundamental de "capa completa" pueden definirse como aquellos que dan la mejor función de onda única en forma de un determinante para el estado fundamental y que

no necesita mejorarse con interacción de configuraciones o sea con ninguna configuración monoexcitada. Esto es, los elementos de matriz del hamiltoniano total \mathbb{H} dados por:

$$\langle \bar{\varphi}_i | \mathbb{H} | \bar{\varphi}_0 \rangle = 0 \quad (77)$$

deben ser 0. En ésta $\bar{\varphi}_i$ representa la función de onda de un estado excitado. Esto implica que los elementos de matriz F entre diferentes orbitales moleculares, F_{kr} , deben ser 0 y esto permite decir que los SCF MO deben ser funciones propias del hamiltoniano F del campo autoconhrente.

Si se multiplican ambos lados de la ecuación 76 por φ_k y se integra, resulta

$$F_{kk} = \epsilon_k S_{kk} \quad (78)$$

en donde S_{kk} es la integral de interpretación $\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle$. La sustitución del orbital molecular por el desarrollo de la LCAO da:

$$\sum_p \sum_q c_{kp} c_{kq} F_{pq} = \epsilon_k \sum_p \sum_q c_{kp} c_{kp} S_{pq} \quad (79)$$

Utilizando el principio de variación y suponiendo que F_{pq} son constantes, se obtienen un conjunto de ecuaciones del siguiente tipo:

$$\sum_q c_{kq} (F_{pq} - \epsilon_k S_{pq}) = 0 \quad \text{para cada } p \quad (80)$$

Este es el conjunto muy conocido de las ecuaciones seculares si los elementos F_{pq} de la matriz F en función de los orbitales atómicos no dependiesen tampoco de los c_{kp} . Se debe usar un procedimiento iterativo para la solución de estas ecuaciones. Se empieza con un conjunto de orbitales moleculares aproximados, digamos aquellos obtenidos por el método LCAO MO simple, se calculan los órdenes de unión P_{pq} , y por lo tanto los elementos F_{pq} de la matriz F en términos de los orbitales atómicos, por medio de las

ecuaciones 67 y 69. Entonces se pueden calcular las energías de un nuevo conjunto de orbitales moleculares, resolviendo el determinante,

$$|F_{pq} - \epsilon S_{pq}| = 0 \quad (81)$$

esto es diagonalizando la matriz F para los orbitales atómicos y así se pueden determinar de la manera usual, los coeficientes de los mismos, en los orbitales moleculares. Si el sistema de electrones π tiene $2m$ electrones π , los $2m$ electrones π están colocados en los m orbitales moleculares nuevos de energía más baja en el estado fundamental. Estos m orbitales moleculares se usan para recalcular los órdenes de unión y por consiguiente los elementos de matriz F en función de los orbitales atómicos. Este proceso se repite hasta que sea autocoherente, esto es, hasta que un nuevo conjunto de orbitales moleculares sea esencialmente igual al precursor.

Para construir las funciones de onda del estado fundamental se usan los m SCF MO de energía más baja. Además, junto con estos m orbitales moleculares, se determinan un número de orbitales de más alta energía que se denominan "orbitales moleculares virtuales". Estos orbitales se pueden usar para construir configuraciones excitadas. Si los orbitales moleculares son completamente autocoherentes, la función de onda del estado fundamental es, por definición, la función correcta, y no puede mejorarse con interacción de configuraciones con estados excitados, esto es, todos los elementos de la matriz H en los que intervienen configuraciones mono excitadas tanto como las del estado fundamental, son cero. Sin embargo, si los orbitales moleculares no son completamente autocoherentes, la función de onda del estado fundamental puede mejorarse mezclándola con configuraciones mono excitadas y

a pesar de esto esta interacción de configuraciones es menor que con orbitales moleculares menos satisfactorios. Mientras más cerca estén los orbitales de los SCF MO correctos, menos interacción de configuraciones se tendrá que involucrar. Además, también se pueden mezclar las configuraciones del estado fundamental con configuraciones doble excitadas.

Aun cuando los orbitales moleculares sean completamente autocohesivos para el estado fundamental, los elementos de la matriz \mathbb{H} entre configuraciones excitadas pueden ser diferentes de cero. Por lo tanto, se pueden obtener funciones de onda de los estados excitados casi correctas incluyendo interacción entre configuraciones excitadas. Sin embargo, la importancia de la Interacción de Configuraciones se reduce con el uso de SCF MO.

Hasta la fecha, el método SCF sólo se ha utilizado para configuraciones de capa completa. El problema para obtener orbitales SCF para una configuración de capa abierta es mucho más difícil que para una configuración de capa completa. Pople y Nesbet³⁰ Longuet-Higgins y Pople,³¹ LeFebvre³² y Roothaan³³ han discutido mucho este problema.

El programa empleado para realizar los cálculos en esta tesis, efectúa cálculos MO LCAO SCF CI para sistemas π de capa cerrada y ya que las integrales del tipo (pp/qq) se calculan siguiendo el método de Mataga³⁴ del cual a continuación se dará una breve descripción.

Mataga supone la integral molecular de repulsión Coulómbica de dos centros del tipo (pp/qq) de una manera diferente a la que aparece en la ecuación 67, dada por Parr³⁷ y la representación semiempírica de esta integral la da de la siguiente manera :

$$(pp/qq) = \frac{e^2}{a + r_{pq}} \quad (82)$$

en donde r_{pq} es la distancia interatómica entre los átomos p y q. El parámetro "a" se determina de la siguiente manera, utilizando el potencial de ionización I_p y la afinidad electrónica A_p del estado de valencia apropiado.

a).- Para el caso de dos centros homonucleares, se tiene que:

$$\frac{e^2}{a} = (pp/pp) = -I_p - A_p \quad (83)$$

b).- Para el caso de dos centros heteronucleares, por ejemplo, carbón y nitrógeno, se toma e^2/a como la media aritmética del valor de e^2/a para el carbón y para el nitrógeno.

Así se encuentra que $a_{CC} = 1.328 \text{ \AA}$, $a_{CN} = 1.212 \text{ \AA}$ y $a_{NN} = 1.115 \text{ \AA}$. Para separaciones muy grandes de los átomos p y q, la expresión anterior para (pp/qq) , se aproxima continuamente a la fórmula clásica de la repulsión Coulómbica.

En la figura 2 se ha trazado el valor de (pp/qq) para la unión C - C contra r_{pq} en comparación con el valor dado por Pariser y Parr²⁴ y también el valor teórico calculado por Parr, Craig y Ross²⁵ utilizando orbitales atómicos de Slater.

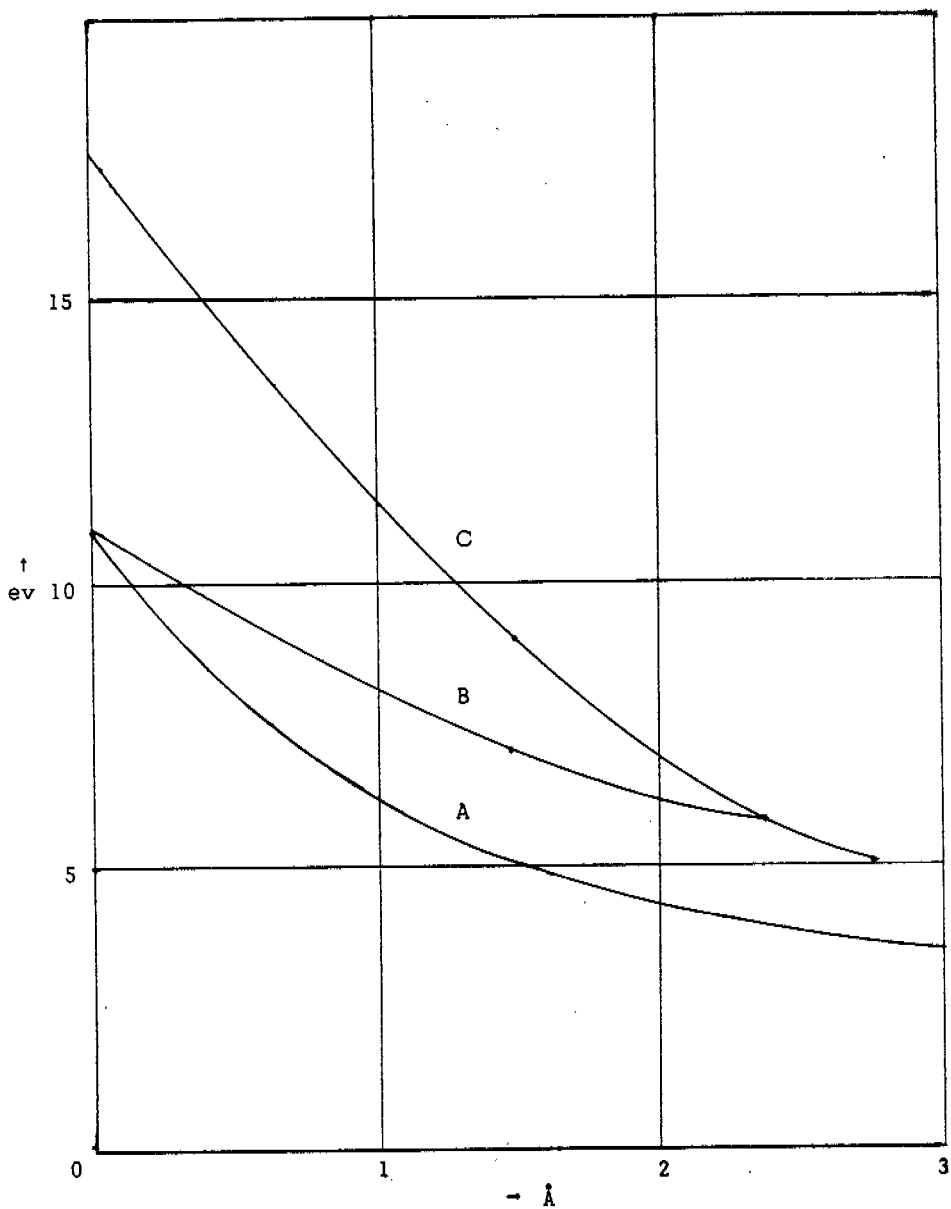


Fig. 2. A) $\frac{e^2}{a_{cc} + r_{pq}}$, B) Pariser, C) Valor Teórico.

ESTUDIO TEORICO

El primer paso para estudiar el espectro teórico de una familia de compuestos interrelacionados de tal manera que las diferencias entre uno y otro elemento del grupo estriba, por ejemplo, en la posición de un sustituyente o en la variación de tal sustituyente, consiste en seleccionar un modelo conveniente con el cual se inicien los cálculos.

En el caso particular que nos ocupa, el modelo molecular escogido fue la benzamida que presenta en la región del ultravioleta bandas en λ max. 267.5 $m\mu$ y 224.5 $m\mu$ al utilizar metanol como disolvente. Cuando se aplican los métodos semiempíricos para el tratamiento teórico de las moléculas orgánicas, se presenta siempre un compromiso entre la simplicidad de los cálculos y la exactitud de los resultados.

Mientras más propiedades observables quieran reproducirse y se exija mayor exactitud en el valor calculado, será menester en general, un número mayor de parámetros empíricos. Esto lleva a la necesidad de disponer de más datos experimentales. En el presente trabajo el objeto fundamental fue, por una parte, reproducir por medio de cálculos teóricos el espectro electrónico de la benzamida, calculando los parámetros convenientes del grupo amido y con estos, por otra parte, calcular los espectros de las benzamidas sustituidas en las posiciones meta y para al grupo amido. Los sustituyentes estudiados fueron: F, Cl, Br, I, CH_3 , OH, OCH_3 , NH_2 y NO_2 .

I. PARAMETROS

Consideraciones generales.- Para determinar los parámetros se procedió al tratamiento del caso más simple que sería el del benceno monosusti-

tuído con los grupos de interés para las benzamidas que se estudiaron. Para la evaluación de dichos parámetros se consideraron las transiciones 1L_a y 1L_b del benceno. A manera de comprobación, se utiliza el conjunto de parámetros de cada sustituyente para reproducir los espectros de los bencenos polisustituídos. Los efectos de la sustitución en el espectro del benceno se han tomado en consideración y tratado ya por varios métodos. El método de perturbación usado por Petruska,³⁶ el método simple de orbitales moleculares de Hückel y otros con diversos grados de refinamiento tal como el tratamiento de Pariser-Parr y Pople empleado por Murrell,³⁷⁻⁴⁰ por Bloor,⁴¹ los tratamientos muy refinados del grupo de Estocolmo⁴²⁻⁴⁷ y los trabajos de Knowlton y Carpenter⁴⁸ tratando de calcular los potenciales de ionización. Se han calculado también los desplazamientos en resonancia magnética nuclear del espectro de bencenos sustituídos como una aplicación más del método de PPP.

Para la determinación de los parámetros de los sustituyentes se tomaron en consideración en este trabajo los efectos Inductivo y Mesomérico como los más importantes.

a).- Efecto Inductivo.- Como ya se ha anticipado, el efecto total que se origina por la presencia de un sustituyente sobre el anillo bencénico (compuestos aromáticos) y en general sobre los compuestos con dobles ligaduras conjugadas, puede desdoblarse en efecto inductivo y efecto mesomérico.

El primero es la polarización permanente que se origina de una distribución electrónica desigual entre dos átomos de carga nuclear diferente y que se transmite al través de la cadena saturada de átomos por inducción electrostática. Se acostumbra usar como modelo de comparación el grupo CR_3 en el

compuesto $H-CR_3$. Así, si en un compuesto $X-CR_3$ la densidad electrónica sobre el grupo CR_3 es mayor que en el caso del compuesto $H-CR_3$, el átomo o grupo X es electrorrepelente o electrodonador. Se dice, además, que posee un efecto inductivo $+I$. En las fórmulas canónicas de la química, este desplazamiento electrónico se indica con el símbolo que consiste en una flecha cuya cabeza señala el sentido de tal desplazamiento: $X \rightarrow C - C \dots$

Inversamente, si para el compuesto $Y-CR_3$ la densidad electrónica en CR_3 es menor que en el compuesto de referencia, Y es un átomo o grupo electroatrayente. Se dice que posee un efecto inductivo $-I$. El símbolo como es natural, es semejante mas de sentido contrario al anterior: $-C - C \rightarrow Y$. Por ejemplo, el átomo de fluor, produce un efecto electroatrayente.

En general, al estudiar este efecto no se toma en cuenta la estructura electrónica íntima del sustituyente; sino el cambio producido por el grupo como consecuencia de su electronegatividad. Es razonable, por consiguiente, limitar las variaciones al potencial del anillo. La magnitud de esta influencia dependerá de la naturaleza polar del sustituyente y será proporcionado al potencial del mismo.

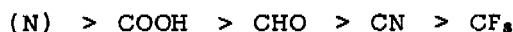
Para considerar este efecto en los cálculos, se hace cambiar únicamente el parámetro I_p del carbono al cual está unido el sustituyente como se muestra a continuación:

$$I_{pc}(x) = I_{pc} + \delta_c(x) \quad (84)$$

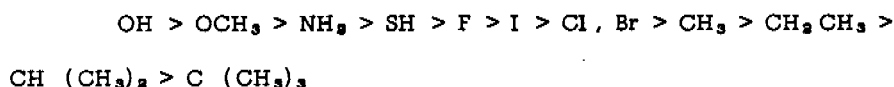
Al parámetro $\delta_c(x)$ se le da el nombre de parámetro inductivo y su valor depende de su influencia sobre la distribución de los electrones σ , es decir, del esqueleto σ de la molécula, debido a su mayor electronegatividad relativa al hidrógeno.

Petruska ³⁶ ha deducido los siguientes órdenes del efecto inductivo producido por algunos sustituyentes comunes :

GRUPOS ATRAYENTES DE ELECTRONES



GRUPOS REPELENTE DE ELECTRONES



Estas dos series presentan algunas discrepancias con las generalmente aceptadas en química orgánica. Por ejemplo, los halógenos, por sus características de electronegatividad y de su estado fundamental no son electrorepelentes, si no mas bien electroatrayentes.

b).- Efecto Mesomérico.- Se origina en la deslocalización de los pares de electrones, especialmente los no compartidos de algunos átomos unidos a un sistema insaturado. La mayor o menor participación de esos pares de electrones en la deslocalización depende fundamentalmente de la firmeza con la cual puede retenerlos el sustituyente, dependiendo además de la energía y tamaño del orbital del sustituyente. Se comprende fácilmente, por ejemplo, que los pares de electrones del fluor coparticipan en la deslocalización en menor escala que los del oxígeno de un oxhidrilo o los del nitrógeno del grupo amino.

Para que el efecto mesomérico pueda presentarse, es un requisito importante que el orbital sea simétrico. Por ejemplo, hay orbitales atómicos del fluor que tienen la simetría π apropiada para combinarse con los del anillo, de manera que estos electrones pueden deslocalizarse, esto es, fluir hacia el anillo. Por lo tanto es necesario conocer la estructura electrónica del sustituyen-

te, para comprender realmente su efecto mesomérico.

Se acostumbra simbolizar este efecto con una flecha curva que indica el sentido del desplazamiento de la deslocalización $X \curvearrowright C = C \curvearrowleft \dots$. El efecto mesomérico se manifiesta en una polarización permanente de la molécula.

El efecto se denota por +M cuando el desplazamiento es tal que se aumenta la densidad electrónica del sistema unido a él.

Con -M se denota el efecto que produce un desplazamiento en sentido contrario, es decir, hacia una disminución de la densidad electrónica del sistema.

Este efecto cambia la distribución de la densidad electrónica que se encontraría en la molécula que no tuviese ese sustituyente. Por lo tanto involucra estados excitados.

Para tomar en cuenta en los cálculos el efecto mesomérico del sustituyente, los electrones que entrarían a formar parte del sistema π deben tener la simetría apropiada y se incluyen explícitamente en los cálculos. Los parámetros atómicos del sustituyente, por ejemplo I_p y A_p , se estiman de su espectro atómico o de otras de sus propiedades conocidas, tal como se hace habitualmente.

Supongamos que se intenta hacer el cálculo del fluorobenceno. Al examinar la unión C-F el esqueleto sigma del benceno sufrirá el efecto electrotrayente del fluor como consecuencia de su electronegatividad mayor que la del hidrógeno. Pero también tiene electrones no compartidos que se deslocalizarían fluyendo hacia el núcleo bencénico.

Se tiene en resumen dos efectos encontrados, mas no incompatibles. Los electrones de la unión σ C-F son atraídos hacia el fluor como efecto de la tendencia que este tiene a construir un sistema de capa completa. Los electrones π de la molécula son repelidos por los electrones de los orbitales de no unión del F. Esta repulsión puede atribuirse, en parte, al campo electrostático de esos electrones y a la repulsión electrónica de intercambio.

Si se introducen en el cálculo, separadamente los efectos, el inductivo y el mesomérico, se encuentran resultados discordantes con los experimentales. Por ejemplo, si sólo se introduce el efecto inductivo, el espectro calculado para el benceno, corresponde al espectro del benceno hexasustituido con el mismo sustituyente. Si sólo se considera el efecto mesomérico, no es posible, en ocasiones, explicar aun cualitativamente los desplazamientos de los espectros electrónicos, debidos a la presencia de un sustituyente.

Por lo tanto una manera plausible sería incluir conjuntamente, los dos efectos, es decir, un tratamiento en los que se involucre todos los electrones π (incluso los de los sustituyentes cuando sea menester) y tomar en cuenta también simultáneamente el efecto inductivo. Murrell,³⁷⁻⁴⁰ utilizando el método de perturbación, ha efectuado tal tratamiento.

II. BENCENOS SUSTITUIDOS ESPECTRO ELECTRONICO

Grupo Metilo.- Se hace mención de este grupo en párrafo aparte, debido a que debe tratarse de una manera diferente para obtener resultados convenientes. La presencia de un grupo metilo en el anillo aromático debida a la sustitución de un hidrógeno por este grupo puede examinarse tomando en cuenta

ta cualesquiera de los dos efectos siguientes :

1).- Un efecto inductivo que modifica al potencial eléctrico en el anillo aromático haciendo más electropositivo el carbono sobre el cual está insertado. Este efecto es pequeño y no produce un efecto electroatrayente marcado sobre el anillo. Puede considerarse mas bien como una nueva distribución electrónica alrededor del carbono adyacente del anillo, sin que se presente una transferencia de carga entre el grupo metilo y el anillo aromático.

Wheland y Pauling⁵⁰ proponen un modelo que considera únicamente este efecto, y no toma en cuenta la conjugación entre los electrones π del anillo y los del grupo metilo. Esto es equivalente a permitir un incremento en el valor del I_{pC} del átomo de carbono que soporta al sustituyente metilo. Se considera igual a cero la integral de resonancia.

Ya se ha mencionado que este modelo no puede explicar todos los efectos de la presencia del grupo metilo y puede anticiparse que ha de predecir el mismo espectro electrónico para el hexametilbenceno que para el benceno.

2).- Hiperconjugación.- En este efecto, una combinación apropiada de los orbitales del grupo metilo, la cual tenga una simetría π conveniente, se combinan con los orbitales π del anillo admitiendo un flujo de electrones entre anillo y grupo metilo.

Así Mulliken⁵¹ sugiere un modelo en el cual el grupo metilo se considera como un vinilo modificado, en el cual el átomo de carbono contribuye al sistema con un orbital π y los hidrógenos con un orbital π sofisticado, cuyo origen es la combinación lineal de los orbitales $1s$ del hidrógeno. Es indispensable que este orbital combinado tenga la simetría adecuada. Ya que la

integral de interpenetración entre el orbital π del carbono y los orbitales $1s$ es considerable, no puede aplicarse, sin error grave la aproximación "Interpenetración diferencial cero".

Colpa y De Boer⁵² han demostrado que con sólo esgrimir el efecto de hiperconjugación que presentan los grupos metileno y metilo cercanos, pueden dar una interpretación adecuada al espectro de resonancia del spin electrónico.

Para considerar el efecto de hiperconjugación del grupo metilo, estos autores utilizan el modelo del pseudo heteroátomo y con él dedujeron la existencia de una tendencia electrodonadora del grupo metilo hacia el anillo aromático con un ion positivo, con mayor intensidad que para los iones negativos.

Ahora bien, el modelo adoptado en este trabajo fue precisamente el considerar al grupo metilo como un pseudo heteroátomo que contribuye con un par de electrones al sistema π . Con este procedimiento fue posible determinar los parámetros para este grupo y el de su interacción con el carbono al que está unido. El valor de la integral (pp/pp) para el grupo metilo es el mismo que el utilizado por Ross⁴³ y:

$$I_{pCH_3} = I_0 - (pp/pp) \quad (85)$$

en la que I_0 es el primer potencial de ionización, cambiado de signo, del metano. El valor de 12.99 ev reportado por Turner⁵⁴ se tomó en este trabajo.

Halógenos.- Sólo debe añadirse aquí que para los halógenos, se consideraron estos, en el estado no hibridado de valencia.

Grupo Metoxi.- La diferencia con el oxhidrilo se manifiesta por la presencia del grupo metilo y esta influencia se hace sentir utilizando un parámetro inductivo mayor.

En la Tabla 5 se dan los valores de los Potenciales de Ionización, Afinidades Electrónicas y Distancias C-X, que fueron tomados de tablas publicadas.⁶⁴⁻⁶⁶ En esta Tabla también aparecen los valores de los parámetros inductivos y los valores de las B_{C-X} calculados.

Los resultados obtenidos en el cálculo del espectro electrónico tanto de las moléculas base como de los bencenos polisustituídos se muestran en la Tabla 6. Se han podido reproducir satisfactoriamente los desplazamientos de la banda 1L_b . En cuanto a la banda 1L_a no se cuenta con suficientes datos experimentales. Para el caso del grupo metilo del cual se tiene mayor información, los valores no son muy concordantes sobre todo en aquellos casos en donde el efecto estérico es más influyente.

T A B L A 5.

PARAMETROS E INTEGRALES UTILIZADOS EN LOS CALCULOS

Molécula	$I_p - A_p$ ev	I_p ev	β_{cxeV}	r_{c-x} Å	Parámetro inductivo $\delta_c(x)$
C_6H_5X X					
F	21.528	-39.637	-1.10	1.34	-1.70
Cl	13.028	-26.363	-2.20	1.69	-2.08
Br	9.76	-21.50	-1.75	1.84	-1.78
I	8.636	-19.09	-1.20	2.08	-1.03
CH ₃	10.01	-23.00	-1.50	1.51	-1.00
OH	21.55	-35.50	-3.56	1.36	-0.5
OCH ₃	21.55	-35.50	-3.50	1.36	-2.50
NH ₂	15.92	-28.16	-1.80	1.37	+2.00
NO ₂ :					
N	15.92	-28.16	$\beta_{c-n} = -2.58$	$r_{c-n} = 1.47$	0
O	14.80	-17.17	$\beta_{n-o} = -3.00$	$r_{n-o} = 1.21$	0

Para el carbón en el benceno $I_p - A_p = 10.53$ ev, $I_p = -11.22$ ev,

$\beta_{cc} = -2.39$ ev y $r_{c-c} = 1.40$ Å

T A B L A 6

Desplazamientos observados (en ev) y calculados de las bandas
 1L_a (2030 Å) y 1L_b (2600 Å) del benceno, debidos a la sustitución.

Subst.	Pos.	Med.	-Δν			
			1L_a		1L_b	
			Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
F	1	Vap.	0.0248	0.0259	0.0335	0.0335
	1,3	"			0.0223	0.0166
	1,4	"			0.1545	0.1531
	1,2,4	"			0.1198	0.1213
	1,3,5	"			-0.0543	-0.0491
	1,2,4,5	"			0.1840	0.1831
Cl	1	"	0.3099	0.3017	0.1286	0.1279
	1,2	"	0.4587	0.5613	0.2261	0.2658
	1,3	"	0.4463	0.4610	0.2359	0.2463
	1,4	"	0.6199	0.6228	0.2908	0.2697
	1,2,4	"			0.3696	0.3973
	1,3,5	"	0.5455	0.5564	0.3212	0.3555
	1,2,3	Hex.			0.3223	0.3847
	1,2,3,4	"			0.4401	0.5081
	1,2,3,5	"			0.4277	0.5036
	1,2,4,5	"			0.4773	0.5373
	penta	"			0.5269	0.5970
hexa	"	0.9918	1.1552	0.6013	0.6872	

Subst.	Pos.	Med.	-Δv			
			¹ La		¹ Lb	
			Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
Br	1	Vap.	0.4339	0.4263	0.1355	0.1352
	1,2	Hex.			0.2293	0.2836
	1,3	"			0.2417	0.2679
	1,4	"			0.3037	0.2669
	1,3,5	"			0.3471	0.3936
I	1	Iso	0.6571	0.6416	0.1488	0.1307
CH ₃	1	Iso	0.1736	0.1751	0.0756	0.0697
	1,2	"	0.2356	0.3264	0.1141	0.1421
	1,3	"	0.3099	0.2886	0.1426	0.1377
	1,4	"	0.3595	0.3666	0.1723	0.1399
	1,2,3	"	0.3223	0.4233	0.1562	0.2112
	1,2,4	"	0.3967	0.4680	0.1946	0.2106
	1,3,5	"	0.4091	0.3714	0.1884	0.2036
	1,2,3,4	"	0.3967	0.5484	0.2108	0.2765
	1,2,3,5	"	0.4463	0.5352	0.2169	0.2754
	1,2,4,5	"	0.4339	0.5912	0.2343	0.2819
	penta	"	0.4835	0.6494	0.2517	0.3053
	hexa	"		0.7376		0.3411
OH	1	Iso	0.2603	0.2999	0.2232	0.2215
	1,2	Hex	0.3471	0.6032	0.3347	0.3929

Subst.	Pos.	Med.	-Δν			
			¹ I _a		¹ I _b	
			Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
	1,3	Hex	0.4711	0.4421	0.3223	0.3373
	1,4	"			0.6695	0.5077
	1,3,5	"			0.2603	0.4030
OCH ₃	1	Hex	0.4215	0.3864	0.2294	0.2252
	1,2	"			0.2975	0.4388
	1,3	"			0.3099	0.4377
	1,4	"			0.5579	0.4097

III. BENZAMIDAS SUSTITUIDAS
ESPECTRO ELECTRONICO

Para el cálculo del espectro electrónico de la benzamida fue necesario determinar los parámetros del grupo amido tomando en consideración los li neamientos discutidos en la sección anterior.

La geometría molecular aparece en la figura 3. Se utilizó el método de PPP. El conjunto de parámetros resultantes aparecen en la Tabla 7.

T A B L A 7

Parámetros calculados que se usarán para el
cálculo del espectro de las benzamidas.

$I_p(O) = -17.17 \text{ ev}$	$I_p(N) = -28.16 \text{ ev}$
$I_p - A_p = 14.80 \text{ ev}$	$I_p - A_p = 15.92 \text{ ev}$
$\beta_{C-O} = -3.18 \text{ ev}$	$\beta_{C-N} = -2.74 \text{ ev}$
$r_{C_7-O} = 1.24 \text{ \AA}$	$r_{C-N} = 1.31 \text{ \AA}$
$r_{C_1-C_7} = 1.48 \text{ \AA}$	

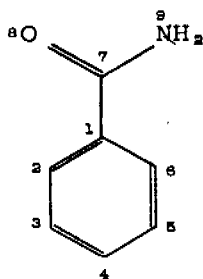


Fig. 3.

Con estos parámetros y los obtenidos para los bencenos sustituidos en la sección anterior, se procedió a calcular el espectro electrónico de las benzamidas con y sin sustituyente, en las posiciones meta y para. Los resultados se encuentran en la Tabla 8.

T A B L A 8.

Energías de transición de las benzamidas (ev).

Sustituyente	Observada	Calculada	Sustituyente	Observada	Calculada
H	5.5101	5.5125	pNO ₂	4.6608	4.5509
mCH ₃	5.3670	5.4687	mF	5.5100	5.5301
pCH ₃	5.2091	5.3451	pF	5.4138	5.5285
mOCH ₃	5.3670	5.3689	mCl	5.4138	5.4299
pOCH ₃	4.9003	5.1680	pCl	5.2311	5.2481
mNH ₂	5.7260	5.7047	mBr	5.3438	5.3872
pNH ₂	4.3122	4.2809	pBr	5.1230	4.4793
mOH	5.8340	5.3920	mI	-----	5.7065
pOH	-----	5.1501	pI	-----	4.9350
mNO ₂	5.7664	5.7038			

Debe señalarse que en todos los casos existe una buena concordancia entre los resultados obtenidos por cálculos y los experimentales, con excepción de los espectros de la meta-hidroxi benzamida y de la para-bromo benzamida. No obstante, la discrepancia no es tan desalentadora.

* Si se tratara de explicar esta falta de concordancia, quizá habría que pensar en la posibilidad de la existencia de un ente que difiere de la Br benzamida cuando ésta está en solución. Los para-bromo derivados, en solución y en presencia de la luz, se descomponen para producir polímeros, especialmente cuando el grupo situado en para con respecto al bromo tiene electrones no compartidos: grupos H-C=O, $\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{OH}}$, $\text{C}=\overset{\text{NH}}{\text{O}}$, OH, etc.

Este hecho causaría que, en solución, los espectros de estos compuestos difieran algo del que pueda calcularse o del que experimentalmente pueda obtenerse de no existir esa posibilidad. Si se piensa que debe existir un estado activado para que la reacción de polimerización pueda llevarse a efecto, este estado activado ha de diferir en su distribución electrónica del de la del estado fundamental.

Algo semejante debe pensarse del grupo OH pues la para-quinona puede reducirse a hidroquinona, siendo la transposición dienona-fenol una reacción muy conocida.

IV. BENZAMIDAS SUSTITUIDAS

ESTUDIOS TEORICO DEL pKa EN EL ESTADO ELECTRONICO EXCITADO

Es del dominio común que las amidas tienen características ácidas muy débiles con un pKa del orden de 16. Es precisamente uno de los protones del grupo NH_2 amídico el que presenta esas características.

En presencia de ácidos minerales como el sulfúrico⁵⁷ y el perclórico,⁵⁸ las amidas fijan un protón estableciéndose un equilibrio entre base y ácido conjugado.

K. Yates y colaboradores⁵⁹ presentaron un estudio pormenorizado del comportamiento de las amidas en presencia de soluciones fuertemente ácidas. En él tratan de decidir la posición de la protonación o la estructura del ion resultante.

En el presente trabajo se calcularon los valores del pKa en el primer estado de excitación electrónica de las benzamidas sustituidas con apoyo en el ciclo de Förster.⁶⁰⁻⁶²

METODO DE CALCULO

Para llevar a efecto los cálculos se usó el método de Pariser-Parr-Pople con Interacción de Configuraciones.

Los parámetros utilizados son los mismos que los usados en las secciones anteriores para el cálculo de la molécula neutra.

Con el objeto de introducir en los cálculos la influencia del protón en la molécula neutra para dar origen al ácido conjugado, se utilizó el modelo puramente electrostático de Mataga y Mataga.⁶³

Para los efectos del cálculo el Hamiltoniano completo puede escribirse de la siguiente manera :

$$\mathbb{H} = \sum_i \mathbb{H}_i^{\text{core}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (86)$$

Ahora bien, a cada Hamiltoniano de core, $\mathbb{H}_i^{\text{core}}$, será necesario introducirle un término de energía potencial, originado por el protón que se adiciona a la molécula neutra de la amida. Este término de energía se introdujo haciendo

$$\Psi_p(i) = \frac{-Z_p e^2}{r_{p_i}} \quad (87)$$

En donde r_{p_i} es la distancia entre el protón y el electrón i . Z_p es la carga efectiva de ese protón. Fue necesario, para este trabajo, calcular estos parámetros.

Si se expresa el orbital molecular i en la forma usual

$$\varphi_k = \sum_p c_{k,p} \chi_p \quad (88)$$

se llegará a la ecuación

$$F_{pp} = -I_p + \frac{1}{2} P_{pp}(pp/pp) + \sum_{q \neq p} (P_{qq} - Z_q) (pp/qq) - \frac{Z_p e^2}{r_{p_i}} \quad (89)$$

Con el objeto de calcular el valor de Z_p se prefirió:

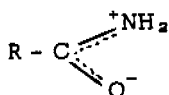
1° Situar al protón del ácido conjugado de la amida sobre el oxígeno del grupo $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{array}$. Según K. Yates y colaboradores⁵⁹ la protonación debe llevarse a cabo sobre el átomo de oxígeno de preferencia al nitrógeno de NH_2 amídico. Esta conclusión está basada en la linearidad obtenida al graficar la σ^+ de Brown y σ de Hammett y $\Delta \Delta G$ en la reacción de protonación. Aducen como apoyo adicional para la protonación de la amida en el oxígeno

amídico el coeficiente angular igual a 1.00 de la recta que se obtiene al trazar el $\log I$ (una función allí definida) y la función especial de acidez H_A .

Al calcular la carga neta sobre el oxígeno y sobre el nitrógeno del grupo CONH_2 de las amidas estudiadas, todas ellas presentan, en el estado fundamental, sobre el átomo de oxígeno una carga negativa. La carga que se localiza sobre el nitrógeno es positiva y su valor es más constante. Tabla 9.

La carga negativa sobre el oxígeno, le confiere a esta región mayor basicidad, y por ende, se hace más propicia a la protonación.

Puede aducirse, a mayor abundamiento, que los protones del NH_2 del grupo en discusión tienen cierta característica ácida como es fácil colegir de la carga positiva calculada. Es además justificable esta acidez, como una consecuencia de la deslocalización del par de electrones no compartidos del nitrógeno debido al requerimiento que el oxígeno ejerce sobre el carbono. Además, los hidrógenos del NH_2 tienen características alílicas.

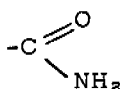


Por resonancia magnética nuclear puede hacerse evidente la índole ácida de los hidrógenos en el NH_2 amídico. En las aminas, la señal del protón del NH se presenta alrededor de 0.5 a 4 ppm,⁶⁴ las del OH de los alcoholes en la región de 0.7 a 4 ppm; el de las amidas en 5 a 8 ppm; el de los ácidos carboxílicos en la región de 10 a 12 ppm,⁶⁵ etc. Se nota que mientras menos protegido se encuentre el protón por la nube electrónica de la molécula, sus características ácidas son mayores. La conclusión, *grosso mo*

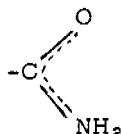
do, es que en las amidas el grupo NH_2 tiene una deficiencia electrónica, comparada con el de las aminas.

Un estudio cuidadoso⁶⁶ de las amidas, en solución neutra y en solución ácida protónica, conduce finalmente a encontrar dos posibilidades

a) que el protón ácido se fije sobre el nitrógeno del NH_2 del grupo



En tal caso, la deslocalización del par de electrones no compartidos del nitrógeno se restringe o desaparece. Con ésto, disminuye el carácter de doble enlace que la deslocalización pudiese conferirle a la unión C-N.



La fijación del par de electrones no compartidos del nitrógeno redundaría en abatimiento de la barrera energética rotacional de aquella unión C-N con lo que se aumentaría la velocidad rotacional alrededor de ese enlace.

b) Inversamente, si la protonación tuviese lugar sobre el oxígeno, se acentuarían las propiedades de doble enlace de la unión que se discute, como una consecuencia del incremento de la deslocalización por la mayor exigencia electrónica que el oxígeno presenta por la cercanía del protón entrante. Este hecho conduciría a un crecimiento de la barrera energética rotacional ya mencionada.

No se observa experimentalmente un incremento de la velocidad rota

cional de aquel enlace en la dimetilformamida cuyo espectro en resonancia magnética nuclear, se estudió en medio fuertemente ácido, en comparación con la del mismo compuesto en solución neutra.

Es necesario aceptar, por lo tanto, que la protonación de las amidas en solución ácida tendrá lugar, preferentemente al menos, sobre el oxígeno.⁶⁷

En base a estos argumentos se decidió situar al protón de la molécula protonada, para los cálculos, sobre el oxígeno.

2° Se prefirió alejarlo del nitrógeno ya que la presencia del protón, asegura la deslocalización de su par electrónico que le conferiría una deficiencia electrónica creando una repulsión coulombica entre nitrógeno y protón en el ácido conjugado.

En resumen, se aceptó como estructura del ácido conjugado de la amida la que aparece en la figura 4. El protón quedó situado en el plano de

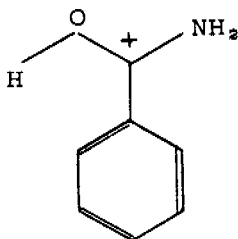


Fig. 4.

la molécula. Su unión con el oxígeno forma un ángulo de 120° con la unión C-O y situado a una distancia de $1.032 \text{ \AA}^{\text{es}}$ del oxígeno.

El valor de Z_p de las ecuaciones 87 y 89 que mejor reprodujo los espectros de la benzamida protonada fue 0.42.

Los valores de las integrales (pp/qq) se calcularon de acuerdo con la fórmula de Mataga y Nishimoto.³⁴

En la Tabla 10 aparecen los resultados de los cálculos de las energías de transición de las benzamidas protonadas sustituidas estudiadas y se comparan con los resultados experimentales reportados por K. Yates y colaboradores.⁵⁹

pKa* de Benzamidas Sustituidas.

El cálculo o la determinación de los valores de pKa en el primer estado de excitación electrónica (pKa*) se basa fundamentalmente en el muy conocido ciclo de Förster.^{60-62, 69}

Cetina, Jain, Peradejordi, Chalvet y Daudel,⁹ utilizan únicamente las energías de transición para el cálculo de los valores de pKa*, aplicando la fórmula

$$pKa^* - pKa = 2.0952 \times 10^{-3} (\bar{\nu}_B - \bar{\nu}_{BH^+}) \quad (90)$$

Con los espectros experimentales para las benzamidas reportados por K. Yates y colaboradores⁵⁹ obtenidos en medio neutro y en medio ácido muy fuerte, se calcularon los valores de pKa* "Experimentales".

Con los mismos lineamientos se calculó lo que se llama pKa* teórico utilizando los espectros electrónicos calculados con el método de P.P.P. reportados en la parte III para las moléculas neutras y los resultados que aparecen en la Tabla 10.

En la Tabla 11 se establece la comparación de los resultados obtenidos para la primera transición: estado fundamental de singulete al primer estado excitado de singulete.

No se cuenta con valores experimentales de pK_a^* en el primer estado de excitación de triplete; no obstante, se dan, en la misma Tabla, los resultados teóricos obtenidos en los mismos cálculos para la transición estado fundamental de singulete al primer estado excitado de triplete.

DISCUSION

Es indiscutible la buena concordancia entre los valores de las energías de transición calculadas y los obtenidos experimentalmente con el espectro en la región del ultravioleta. (Tabla 10).

Esta concordancia sugiere, 1° que los parámetros seleccionados para los sustituyentes son suficientemente adecuados, 2° la posición seleccionada para el protón en lo que a cálculos se refiere, reproduce bien los resultados experimentales. Puede utilizarse este hecho como un apoyo más a la localización del protón en la molécula protonada. En otras palabras, parecen válidos los argumentos esgrimidos para situar el protón y conferir a los ácidos conjugados de las benzamidas sustituidas la estructura que se presenta en la figura 4.

En la Tabla 9 también se dan los valores de las cargas netas sobre el nitrógeno y sobre el oxígeno del grupo amido de la molécula protonada. Al compararlas con las de la molécula neutra, se nota un incremento de la carga positiva en el nitrógeno y un cambio de signo de la del oxígeno. Es fácil comprender la razón de esta variante: La presencia del protón.

El pK_a del estado fundamental, tiene en todas las amidas estudiadas valores negativos.

Usaremos para el estado fundamental el símbolo habitual de pK_a .

Para el primer estado excitado de singulete pK_a^* y para el primer estado excitado de triplete pK_a^T .

Los valores de pK_a^* , con excepción del del p-nitrobenzamida, todos son positivos. Esto hace que el valor de pK_a^* se aparte bastante, lo mismo los experimentales que los calculados de los valores conocidos del estado fundamental de acuerdo con los lineamientos generales. En cambio, en el primer estado excitado de triplete, el pK_a^T son en general del mismo signo que el pK_a . Las excepciones que son el pCH_3 , el pCl y el pBr benzamidas, los valores son bastante pequeños 0.31, 1.52, 0.77, respectivamente, de manera que se apega a la generalización presentada por Bertrand en su Tesis Doctoral.¹⁰

Es motivo de un comentario muy señalado el valor calculado para la benzamida con sustituyente nitro en la posición 4 con respecto al grupo amídico. Los dos son muy próximos entre sí: $pK_a^* = -6.05$ y $pK_a^T = -6.15$. Este valor de pK_a^* es muy alto con respecto al observado. Sin embargo, es muy significativo que tanto experimentalmente como teóricamente se obtenga un cambio de signo. En el caso de este sustituyente no puede aducirse el apego de los pK_a a la tendencia que se ha observado de

$$pK_a < pK_a^T < pK_a^*$$

Es muy importante hacer notar que en los cálculos no se tomó en cuenta la energía de solvatación ni para la molécula neutra, ni para la protonada, así como tampoco para los estados de singulete y de triplete estudiados. Quizás la introducción de esta variable haga más concordantes los resultados y, hasta quizás, dé la explicación para la discrepancia obtenida para el p-nitro compuesto. Esto implicaría una variación mayor de la energía

de solvatación en el caso del compuesto p-nitro.

Los cálculos se llevaron al cabo en la computadora C.D.C.-G-20 del Centro de Cálculo Electrónico de la Universidad Nacional Autónoma de México y en la C.D.C. 3600 de la Universidad de Upsala, Suecia, y del Centro de Mecánica Ondulatoria Aplicada del C.M.R.S. de Francia. Los programas que sirvieron para procesar los datos fueron cedidos galantemente por los centros de Upsala y Paris y con el asesoramiento del Sr. Jesús Lara Tejeda, becario de este Instituto. Agradecemos en toda su valía estas ayudas tan inmejorables como valiosas, así como las discusiones tan acertadas, de gran valor y las muy atinadas sugerencias del Prof. Federico Peradejordi, invitado del Instituto de Química de la UNAM durante el mes de marzo de 1969.

T A B L A 9.

Cargas Electrónicas Netas (en electrones) Estado Fundamental

Sustituyente	Molécula neutra		Molécula protonada	
	Oxígeno amfídico	Nitrógeno amfídico	Oxígeno amfídico	Nitrógeno amfídico
H	-0.414	0.147	-0.633	0.212
mCH ₃	-0.414	0.147	-0.634	0.215
pCH ₃	-0.412	0.148	-0.632	0.216
mOCH ₃	-0.414	0.147	-0.633	0.215
pOCH ₃	-0.413	0.147	-0.634	0.215
mNH ₂	-0.413	0.146		
pNH ₂	-0.430	0.143		
mOH	-0.414	0.147		
pOH	-0.421	0.145		
mNO ₂	-0.408	0.150	-0.629	0.219
pNO ₂	-0.403	0.149	-0.626	0.219
mF	-0.414	0.148		
pF	-0.407	0.149	-0.628	0.218
mCl	-0.415	0.147	-0.634	0.215
pCl	-0.410	0.148	-0.631	0.216
mBr	-0.415	0.147	-0.634	0.215
pBr	-0.410	0.148	-0.631	0.216
mI	-0.415	0.147		
pI	-0.412	0.148		

T A B L A 10

Energías de transición en ev observados* y calculados
de las benzamidas sustituidas protonadas.

Sustituyente	Observada*	Calculada	Sustituyente	Observada*	Calculada
H	5.060	5.057	mNO ₂	5.413	5.400
mCH ₃	4.959	5.004	pNO ₂	4.696	4.749
pCH ₃	4.805	4.830	mF		
mOCH ₃	4.939	4.923	pF	4.999	5.208
pOCH ₃	4.396	4.691	mCl	5.060	4.981
mBr	5.019	4.907	pCl	4.842	4.754
pBr	4.750	4.341			

*Valores tomados de la referencia 3.

T A B L A 11.

Valores de pK_a^* en el primer estado excitado de singulete calculados y obtenidos "experimentalmente" y de pK_a^* calculado en el primer estado excitado de triplete

Susti- tuyente	Observado*		Calculado		Susti- tuyente	Observado*		Calculado	
	Fundam.	Singulete	Singulete	Triplete		Fundam.	Singulete	Singulete	Triplete
H	-1.74	5.86	5.95	-3.80	pF	-1.80	5.21	3.61	-0.02
mCH ₃	-1.76	5.13	6.08	-0.96	mCl	-2.09	3.89	5.48	-1.66
pCH ₃	-1.67	5.15	7.02	0.31	pCl	-1.97	4.59	6.37	1.52
mOCH ₃	-1.90	5.33	5.63	-2.05	mBr	-2.13	3.35	5.97	-0.81
pOCH ₃	-1.44	7.07	6.61	-2.43	pBr	-2.02	4.28	0.31	0.77
mNO ₂	-2.42	3.54	2.70	-11.41					
pNO ₂	-2.70	-3.30	-6.05	-6.15					

BIBLIOGRAFIA

- 1.- N. Bohr. Phil. Mag. 26, 1 (1913).
- 2.- E. A. Hylleraas. Z. f. Phys. 65, 209 (1930).
- 3.- W. Heitler y F. London. Z. f. Phys. 44, 455 (1927).
- 4.- H. M. James y A. S. Coolidge. J. Chem. Phys. 1, 825 (1933).
- 5.- W. Kolos y C. C. J. Roothaan. Rev. Mod. Phys. 32, 219 (1960).
- 6.- H. Lefebvre-Brion, C. Moser y P. K. Moser, J. Molec. Spectr. 13,
418 (1964).
- 7.- P. G. Dickens y J. W. Linnett. Quart. Rev. Chem. Soc. 11, 291 (1957).
- 8.- G. Jackson y G. Porter. Proc. Roy. Soc. (Londres). A260, 13 (1961).
- 9.- R. Cetina, J. V. Jain, F. Peradejordi, O. Chalvet y R. Daudel. C. R. Acad. Sc. Paris 264c, 874 (1967).
- 10.- J. Bertran. Tesis para obtener el grado de Doctor de Tercer Ciclo en la
Facultad de Ciencias de la Universidad de Paris, 1968.
- 11.- R. B. Woodward y R. Hoffmann. J. Amer. Chem. Soc. 87, 395 (1965).
- 12.- E. Hückel. Zeits. Physik. 70, 204, 310 (1931).
- 13.- J. C. Slater. Phys. Rev. 37, 481 (1931); 38, 1109 (1931).
- 14.- L. Pauling. J. Amer. Chem. Soc. 53, 1367, 3225 (1931) 54, 998, 3570
(1932).
- 15.- J. E. Lennard-Jones. Proc. Roy. Soc. (Londres) A1 58, 280 (1937).
- 16.- R. S. Mulliken, Phys. Rev. 41, 49 (1932).
- 17.- C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. (Londres) A1 69, 413 (1939).
- 18.- J. R. Platt, J. Chem. Phys. 17, 484 (1949).

- 19.- G. W. Wheland y L. Pauling.. J. Amer. Chem. Soc. 57, 2086 (1935).
- 20.- G. W. Wheland. Ibid., 63, 2025 (1941).
- 21.- M. Goepfert-Mayer y A. L. Sklar. J. Chem. Phys. 6, 645 (1938).
- 22.- D. P. Craig, Proc. Roy.Soc. A200, 474 (1950).
- 23.- C. C. J. Roothaan, Rev. Modern Phys. 23, 69 (1951).
- 24.- R. Pariser y R. G. Parr. J. Chem. Phys. 21, 466 (1953).
- 25.- R. Pariser y R. G. Parr. Ibid., 21, 767 (1953).
- 26.- J. A. Pople. Trans.Faraday Soc. 49, 1375 (1953).
- 27.- R. G. Parr. J. Chem. Phys. 20, 1499 (1952).
- 28.- R. G. Parr y B. L. Crawford. Ibid., 16, 1049 (1948).
- 29.- Hiroshi Suzuki. Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules. Pág. 229. Academic Press, New York, (1967).
- 30.- J. A. Pople y R. K. Nesbet. J. Chem. Phys. 22, 571 (1954).
- 31.- H. C. Longuet-Higgins y J. A. Pople. Proc. Phys. Soc. (Londres) A68, 591 (1955)
- 32.- R. Lefevre, J. Chem. Phys. 54, 168 (1957).
- 33.- C. C. J. Roothaan. Rev. Modern Phys. 32, 179 (1960).
- 34.- N. Mataga y K. Nishimoto. Z. Physik Chem. Neue Folge 13, 140 (1957).
- 35.- R. G. Parr, D.P.Craig e I. G. Ross. J. Chem. Phys. 18, 1561 (1950).
- 36.- J. Petruska. Ibid., 34, 1120 (1961).
- 37.- D. T. Clark, J. N. Murrell y J. Tedder. J. Chem. Soc., 1250 (1963).
- 38.- M. Godfrey y J. N. Murrell. Proc. R. Soc. A278, 71 (1964).
- 39.- J. N. Murrell y D. R. William. Ibid., A291, 224 (1966).

- 40.- J. N. Murrell. *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules* (Londres) p. 199 (1963).
- 41.- J. E. Bloor, P. N. Daykin y P. Boltwood. *Can J. Chem.*, 42, 121 (1964).
- 42.- B. Roos y P. N. Skancke. *Acta Chem. Scand.*, 21, 233 (1967).
- 43.- B. Roos. *Ibid.*, 21, 2318 (1967).
- 44.- I. Fischer-Hjalmars y M. Sundbom. *Ibid.*, 22, 607 (1968).
- 45.- B. Grabe. *Ibid.*, 22, 2237 (1968).
- 46.- H. Jensen y P. N. Skancke. *Ibid.*, (en prensa).
- 47.- G. Höjer. *Ibid.*, (en prensa).
- 48.- P. K. Knowlton y W. R. Carper. *Molec. Physics.* 11, 213 (1966).
- 49.- D. T. Clark y J. W. Emsley. *Ibid.*, 12, 364 (1967).
- 50.- G. W. Wheland y L. J. Pauling. *J. Amer. Chem. Soc.* 57, 2086 (1935).
- 51.- R. S. Mulliken, C. A. Rieke y W. G. Brown. *Ibid.*, 63, 41 (1941).
- 52.- J. P. Colpa y E. De Boer. *Mol. Phys.* 7, 333 (1962).
- 53.- J. R. Bolton, A. Corrinton y A. D. McLachlan. *Ibid.*, 5, 31 (1962).
- 54.- H. H. Jaffe y J. Hinze. *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 540 (1962).
- 55.- C. E. Moore. *Atomic Energy Levels I-III*, National Bureau of Standards, Circular 467.
- 56.- *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and ions.* Published by the Chemical Society. Burlington House, W. I. 1958 London, Supplement 1956-1959.
- 57.- R. J. Gillespie y J. A. Leisten. *Quart. Rev.* 8, 40 (1954).
- 58.- K. Yates y H. Wai. *Can. J. Chem.* 43, 2131 (1965).
- 59.- J. F. Edward, H. S. Chang, K. Yates y Ross Steward. *Ibid.*, 38, 1518 (1960); J. F. Edward, H. S. Chang, K. Yates y Ross Steward. *Ibid.*,

- 38, 2271 (1960); K. Yates y Joan B. Stevens. Ibid., 43, 529 (1965).
- 60.- F. Förster. Naturwiss 36, 186 (1949).
- 61.- F. Förster. Z. Elektrochem 54, 42 (1950).
- 62.- A. Weller en G. Porter y B. Stevens, Progress in Reaction Kinetics, Vol. I, Cap. 7, Pag. 187. Pergamon Press, Ltd. (1961).
- 63.- S. Mataga y N. Mataga. Z. Physik Chem. Neue Folge 19, 231 (1959).
- 64.- J. L. Mateos, A. Rodríguez y R. Cetina. Bol.Inst.Quím.Univ.Nacl. Autón.Méx. XVI, 30 (1964).
- 65.- R. M. Silverstein y G. C. Bassler. Spectrometric Identification of Organic Compounds. J. Wiley and Sons Inc. New York 1964, Pág. 87.
- 66.- W. D. Phillips. Ann.N.Y.Acad.Sci. 70, 817 (1958); W. D. Phillips. J. Chem. Phys. 23, 1363 (1955).
- 67.- J. D. Roberts. Nuclear Magnetic Resonance. Application to Organic Chemistry. McGraw-Hill Book Co. Inc. 1959, Pág. 71.
- 68.- R. Bersohn y H. S. Gutowsky. J. Chem. Phys. 22, 651 (1954).
- 69.- R. Cetina, S. Meza, J. L. Mateos. Bol.Inst.Quím.Univ.Nacl.Autón. Mex. 20, 39 (1968).