

NOTA:

Esta es una reproducción de un documento cuyo registro fotográfico ha sido conservado por el autor. Se trata de un trabajo enviado a XI Congreso Latinoamericano de Química (XI QUITEL), como parte de la línea de trabajos de la sección Química Cuántica y Espectroquímica de la Facultad de Química de la Udelar y cuyo principal valor es como testimonio histórico de las actividades de la época en que fue realizado.

Título: Estructura electrónica del benzofurazano y algunos derivados – espectros electrónicos.

Tema: Química cuántica

Autores: Germán Krebs y Ramón Sosa

Fecha: 1971

Nombre de archivo: 1971-72 XI QUITEL estruct benzofurazano y deriv esp electr
G Krebs R Sosa.pdf



Germán Krebs
Buenos Aires, abril de 2021.

Ficha de inscripción al XI Congreso Latinoamericano de Química (XI QUITEL):

RESUMEN DE TRABAJO AL XI CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUIMICA		Resumen Nº
TITULO:	ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL BENZOFURAZANO Y ALGUNOS DERIVADOS. II. ESPECTROS ELECTRONICOS.	
AUTOR(ES):	SOSA R. y KREBS. G.	
INSTITUCION Y DIRECCION	Sección Química Cuántica y Espectroquímica Facultad de Química- Universidad de la República	
TEXTO:	Avda. General Flores 2124, Montevideo, Uruguay	
<p>Se calculan energías de transición y fuerza de oscilador para transiciones electrónicas π del benzofurazano, benzofuroxano y algunos derivados monosustituídos (amino, hidróxi y metoxiderivados) usando el método SCF-LCAO-MO en la versión de Pople-Parisier-Parr con interacción de configuración limitada y considerando excitaciones monoeléctricas. Se hace un cálculo similar pero considerando todos los electrones de valencia con la versión del método CNDO de Del Bene y Jaffé pero limitado solo al benzofurazano, benzofuroxano y monoaminobenzofuroxano. Se hace un análisis de los espectros electrónicos de los compuestos mencionados y asignaciones de algunas de las bandas observadas.</p>		
Sección en que se leerá:	Usará diapositivas	<input type="checkbox"/> Sí <input type="checkbox"/> No
Nombre del relator:		

Nota de aceptación e inclusión del trabajo:



XI CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUIMICA

5 AL 11 ENERO 1972 - SANTIAGO DE CHILE

Santiago, 26 de Noviembre de 1971.

CAMPUS UNIVERSIDAD
CATOLICA DE CHILE

Señor(es)
Sosa R.
Krebs G.
Facultad de Química
Universidad de La República
Montevideo, Uruguay

Estimado(s) Colega(s):

Por la presente me permito comunicar a usted(es) que su trabajo titulado:

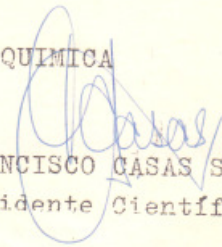
"Estructura Electrónica del Benzofurazano y algunos derivados. II. Espectros Electrónicos".

enviado para ser presentado al XI Congreso Latinoamericano de Química ha sido aceptado y será incluido en la Sección:

Físico-Química

Esperando contar con su grata presencia en este evento científico, saluda muy atentamente a usted(es)

COMISION ORGANIZADORA
XI CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUIMICA


FRANCISCO CASAS S.
Vicepresidente Científico

Aún hoy pueden hallarse en Google Books vestigios de este trabajo:

Google

Libros

Boletín de la Sociedad Chilena de Química, Volúmenes 16-18

Compra libros en Google Play
Explora la mayor tienda de eBooks del mundo y empieza a leer hoy mismo en la Web, en tu tablet, en tu teléfono o en tu dispositivo electrónico de lectura.
[Ir a Google Play ahora >](#)

Sociedad Chilena de Química, 1970
★★★★★
0 Opiniones

- ▶ Mi biblioteca
- ▶ Mi historial

Libros en Google Play

Dentro del libro

1 página coincide con **benzofuroxano sosa krebs** en este libro.

Página 3

TITULO: ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL BENZOFURAZANO Y ALGUNOS DERIVADOS. II. ESPECTROS ELECTRONICOS.	Resumen N° 111-3
AUTOR(ES): SOSA R. y KREBS, G.	
INSTITUCION Y DIRECCION: Sección Química Cuántica y Espectroquímica Facultad de Química- Universidad de la República	

[¿Dónde está el resto de este libro?](#)

Resultados 1-1 de 1

ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL BENZOFURAZANO Y ALGUNOS DERIVADOS.
II. ESTADOS EXCITADOS (ESPECTROS ELECTRONICOS).

por Sosa R.M. y Krebs G.

Sección Química Cuántica y Espectroquímica.
Facultad de Química- Universidad de la República.
Avda. General Flores 2124, Montevideo. Uruguay.

Resumen.

Se calculan energías de transición y fuerza de oscilador para transiciones electrónicas π del benzofurazano, benzofuroxano y algunos derivados monosustituídos (amino, hidroxil y metoxiderivados) usando el método SCF-LCAO-MO en la versión de Pople-Pariser-Parr con interacción de configuración limitada y considerando excitaciones monoeléctricas.

Se hace un cálculo similar pero considerando todos los electrones de valencia en la versión del método CNDO de DelBene y Jaffé pero limitado solo al benzofurazano, benzofuroxano y monoaminobenzofuroxano. Se hace un análisis de los espectros electrónicos de los compuestos mencionados y asignaciones de algunas de las bandas observadas.

Introducción.

En la parte I de este trabajo (que se designará en adelante por /I/) se estudió el estado fundamental del benzofurazano y algunos derivados. En esta parte del trabajo se estudiarán los estados excitados. El interés de este estudio radica en la interpretación de estos espectros ya que se trata de moléculas heteroaromáticas relativamente complicadas lo que es un buen test de los métodos de cálculo mecánico-cuánticos. Por otra parte es interesante comparar, con una misma geometría, los resultados del método de Pople-Pariser-Parr (PPP) con el de DelBene y Jaffé (DBJ) pues el primero solo considera los electrones π de la molécula y el segundo todos los electrones de valencia siendo ambos métodos "avanzados" del tipo SCF-LCAO-MO.

Uno de nosotros es coautor de /1/ (los números entre / / se refieren a la bibliografía que se halla al final de este trabajo) en el cual se ha hecho una interpretación de los espectros que aquí se analizan pero que debe ser modificada en vistas de los resultados obtenidos por el método de DBJ.

Este método recién se está comenzando a aplicar por lo que es de interés su resultado teniendo en cuenta el tamaño de las moléculas consideradas.

Métodos de cálculo adoptados.

A).- Método SCF-LCAO-MO; versión de PPP.

Este método como se indicó en /I/ considera solo los electrones que ocupan MO del tipo π en la molécula.

Al hacer el estudio del estado fundamental se obtiene un conjunto de MO los cuales son parcialmente ocupados, ya que se ocupan doblemente los MO de mas baja energía orbital. Los restantes MO, llamados orbitales virtuales son ocupados a expensa de la desocupación de los mencionados doblemente ocupados generando así los estados excitados. Las energías de excitación son una mala aproximación a las energías de transición que corresponden al espectro electrónico de la molécula. Para ello se construye como función variacional para los estados excitados una combinación lineal de las funciones amplitud de los estados obtenidos por excitación de uno o varios electrones a los MO virtuales.

Este procedimiento se llama de interacción de configuración (CI). En este método se consideran solo configuraciones con excitación de un electrón de los dos MO ocupados de mas alta energía a los dos virtuales de mas baja energía, es decir se trata de 4 configuraciones monoexcitadas. Los detalles del cálculo se hallan en la bibliografía corriente /2/. En nuestro caso obtenemos, por resolución de una ecuación secular similar a la vista para el estudio del estado fundamental, 4 niveles energéticos singuletes y 4 tripletes.

Asociada con cada transición hay una magnitud, llamada fuerza de oscilador, que corresponde a la intensidad de la banda observada. De este modo, se pueden comparar tanto la energía como la intensidad de las bandas que constituyen el espectro electrónico con los resultados del cálculo mecánico-cuántico.

B).- Método de DBJ.

En este método, cuya exposición para el estado fundamental se hizo en /I/, se determinan, como en el método anterior, un conjunto de orbitales virtuales. Se usa el procedimiento de CI como en A) y similarmente el cálculo de fuerzas de oscilador. En nuestro caso se consideraron solo configuraciones monoexcitadas y el número de ellas se limitó a las 30 de mas baja energía de transición (diferencia de energías orbitales entre el MO virtual y el ocupado implicados en la configuración considerada; a su vez los MO virtuales se limitaron a aquellos con energía ~~virtual~~ orbital no superior a la energía del ión positivo.

Los parámetros adoptados se han indicado en /I/ no habiendo parámetros adicionales en la consideración de los estados excitados.

Resultados obtenidos.

Indicaremos solo las transiciones singuletes, dado que son las que podemos correlacionar con los datos observados del espectro electrónico. En la tabla 1 se dan las energías (en eV y la correspondiente longitud de onda en m μ) con la fuerza de oscilador correspondiente, considerando solo los electrones de acuerdo con el método de PPP. En la tabla 2 se dan los valores similares solo para las transiciones de mas baja energía. Los restantes datos obtenidos no se presentan para no sobrecargar esta publicación de datos que no tienen mayor interés por no poderse correlacionar con valores observados experimentalmente, pero se pueden solicitar a los autores.

Tabla 1.

	1° singulete		2° singulete		3° singulete				
	ΔE (eV)	λ m μ	f_{osc}	ΔE (eV)	λ m μ	f_{osc}	ΔE (eV)	λ m μ	f_{osc}
BFZ	4,36	284	0,96	5,52	224	0,03	7,06	175	0,85
BFX	4,15	299	0,19	5,37	231	0,06	6,01	206	0,05
3A-BFX	3,91	317	0,03	4,96	250	0,06	5,93	209	0,18

Tabla 2.

Transición	$\Delta E(\text{ev})$	BFZ		f_{osc}	BFX		3A-BFX			f_{osc}
		λ $\mu\mu$			$\Delta E(\text{ev})$	λ $\mu\mu$	f_{osc}	ΔE	λ $\mu\mu$	
1	4,10	302		0	3,49	355	0,51	3,53	351	0,45
2	4,22	294		0,41	4,11	302	0	3,99	311	0
3	4,64	267		0	4,72	263	0,069	4,26	291	0,28
4	4,84	256		0,047	5,12	242	0,19	4,54	273	0,145
5	5,74	216		0,008	5,23	237	0,73	5,18	239	0
6	5,85	212		0,009	5,31	234 234	0	5,34	232	0,80
7	6,43	193		1,7	5,78	215	0,49	5,71	217	0,18
8					6,60	188	0,058	6,00	207	0,42
9								6,23	199	0,017

En la tabla anterior las transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ son las que tienen f_{osc} no nulos. las que se expresan como $f_{\text{osc}} = 0$ son del tipo $\sigma \rightarrow \pi^*$.

Conclusiones . Comparación con los datos experimentales.

A) Benzofurazano.

Datos espectrales del BFZ se hallan en las publicaciones de datos espectrales referentes a los espectros electrónicos.

El espectro del BFZ tiene una banda intensa y ensanchada con estructura ~~compleja~~ compleja, debida posiblemente a estructura vibracional o superposición de bandas.

Una segunda banda intensa y bien definida se halla en aproximadamente 200 $\mu\mu$. Del espectro publicado en /3/ hemos calculado $f_{\text{osc}}(\text{experimental})$ (con la relación:

$f_{\text{osc}}(\text{exp}) = 4,32 \times 10^9 \epsilon_{\text{max}} \Delta\nu$ -siendo $\Delta\nu$ el semiancho de banda en cm^{-1}).

Se tiene para estas bandas las ~~intensidades~~ fuerzas de oscilador que se dan entre paréntesis:

banda: 280-310 $\mu\mu$ (0,17)
banda: 200 $\mu\mu$ (0,54)

La 1ª banda la asignamos a la calculada por el método de PPP a 284 $\mu\mu$; la 2ª es mas posible que sea la banda calculada en 175 $\mu\mu$ que el 2º singulete que está en 224 $\mu\mu$ ya que esta es mucho mas débil que el 3º singulete. De esta forma las fuerzas de oscilador concuerdan relativamente bien dentro de lo que se obtiene corrientemente de este tipo de cálculos.

Dentro de los valores obtenidos por el método de DEJ parece sin duda que la signación debe hacerse para ambas bandas a la 2ª y 7ª transición en razón de las intensidades. Las longitudes de onda concuerdan muy bien con las observadas.

B) Benzofuroxano.

Aparte de los datos espectrales de la referencia /3/ y los que se hallan en /1/ hemos estudiado el espectro obtenido por nosotros en distintos solventes. El espectro del BFZ es mas complejo que el del BFZ. Tiene fundamentalmente tres bandas; una compleja e intensa en aprox. 350 $\mu\mu$ que muestra dos componentes que se separan parcialmente al cambiar de solvente; una segunda banda compleja en aprox. 300 $\mu\mu$ y una tercera muy intensa en 215 $\mu\mu$ (esta no se halla descrita en /1/). Aparte hay varias bandas poco intensas en aprox. 250 $\mu\mu$.

Una de las componentes del complejo de bandas en 350 $\mu\mu$ la asignamos como en /1/ a un espectro de transferencia de carga.

La otra componente ubicada a 355 mu con $f_{osc}(exp)$ de 0,086 la asignamos a 1° singulete (PPP) en base al cálculo CNDO (DBJ) que da la 1° transición en precisamente 355 mu y es relativamente intensa; esto nos confirma que es una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en contra de lo supuesto en /1/ de que era todo el complejo o bien una banda de transferencia de carga o por lo menos una parte de dicha banda era del tipo $\sigma \rightarrow \pi^*$; las restantes bandas es difícil correlacionarlas con las calculadas; solo podemos dar varias hipótesis. La que parece mas razonable en base a los resultados del método de DBJ es la siguiente asignación:

banda compleja en 300 mu ; esta muestra tres componentes como se menciona en /1/ cuyos máximos están en 320,304 y 293 mu. de f_{osc} 0,03, 0,02 y 0,01 respectivamente; tentativamente la asignamos a la 3° transición del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ubicada en 263 mu posiblemente superpuesta a la 2° ubicada en 302 mu que es del tipo $\sigma \rightarrow \pi^*$. Podría corresponder, en concordancia con este punto de vista, a la banda que en el método de PPP se calcula en 231 mu.

La 4° transición (DBJ) ubicada en 242 mu de intensidad media correspondería a las bandas experimentalmente halladas en aprox. 250 mu de bajas intensidades que aparecen parcialmente superpuestas a la intensa y bien definida banda en 215 mu.

Con respecto a esta banda, la asignación de las bandas calculadas por el método de DBJ parece un poco confusa ya que hay dos bandas calculadas intensas: la de 237 y la de 215 mu; esta última coincide exactamente con la banda experimental por lo que es tentadora la asignación. Pero en este caso surge la interrogante acerca de la mas intensa banda calculada en 237 mu. El valor $f_{osc}(exp)$ que es de 0,7 no elimina el problema ya que puede corresponder a cualquiera de las dos mencionadas bandas calculadas. Con respecto a las bandas calculadas con el método de PPP parece razonable asignarla al 3° singulete aunque la intensidad difiere en n un factor de mas de 10.

C) 3A-BFX.

El 3-aminobenzofuroxano presenta una banda ancha y muy intensa en aprox. 400 mu y tres bandas intensas parcialmente superpuestas en 300,315 y 330 mu; presenta como el BFZ y el BFX una intensa y bastante bien definida banda en 220 mu y otra mas debil que parcialmente se sobrepone a esta mencionada y se halla en aprox. 250 mu.

La banda de 400 mu parece lógico asignarla a una banda de transferencia de carga, de acuerdo con la hipótesis hecha en /1/.

Las bandas en 330,315 y 300 mu de intensidades relativamente altas, parece lógico asignarlas a la 1°, 3° y 4° transiciones (DBJ) que son del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$; la intensa en 220 mu parece así corresponder a la calculada en 232 mu que es la de mayor f_{osc} calculada.

Con respecto a las bandas calculadas en el método de PPP parece lo mas lógico asignar el 1° singulete calculado en 317 mu a una de las bandas de 330,315 o 300 mu y el 2° o 3° singulete a la intensa banda de 220 mu (podría también asignarse el 2° singulete que es menos intenso que el 3° a la banda mas debil ubicada en 250 mu con lo cual se tendría una coincidencia en longitudes de onda entre el valor calculado y el observado y el 3° singulete, mas intenso, ser asignada a la transición mas intensa observada en 220 mu).

Agradecimiento.

Agradecemos al personal del Centro de Computación de la Universidad de la República por la colaboración prestada. Asimismo a la Cátedra de Química Orgánica de la Facultad de Química por la preparación y registro del espectro del benzofuroxano.

Bibliografía.

- /1/.- R.M.Sosa y L.Paoloni, Tetrahedron, 25, 4197 (1969)
- /2/.- R.G.Parr "Quantum Theory of Molecular Electronic Structure" (Benjamin, 1964) y referencias bibliográficas contenidas.
- /3/.- A.J.Boulton, P.B.Gosh y A.R.Katritzky, J.Chem.Soc.(C), 971(1966).

Trabajo presentado al XI Congreso Latinoamericano de Química (Santiago de Chile, 1972).