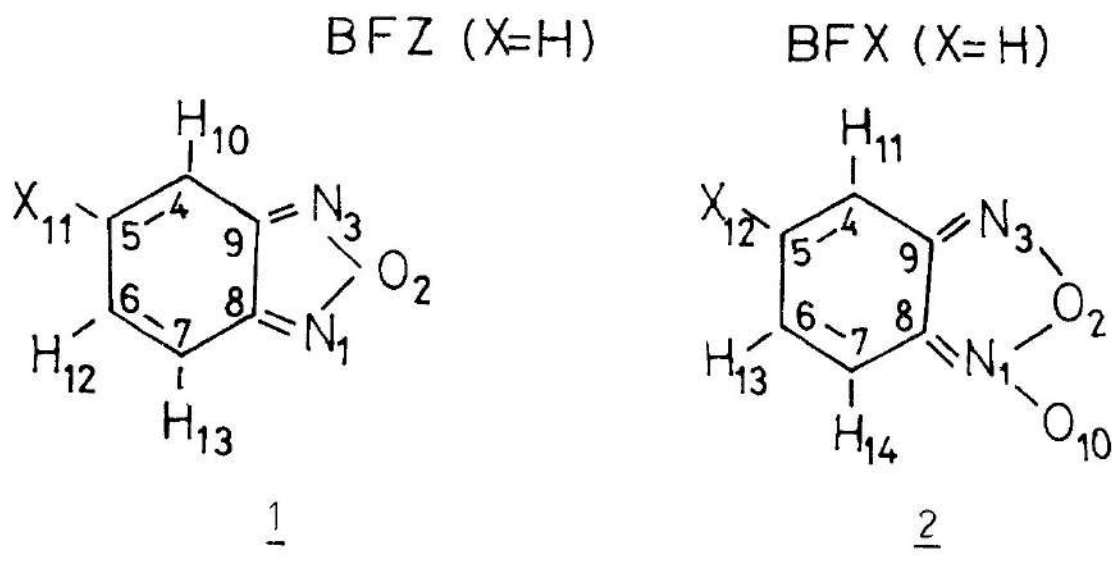


ESTUDIO TEORICO DE LA PROTONACION Y DE LOS ESPECTROS ELECTRONICOS DE AMINO E HIDROXIDERIVADOS DEL BENZOFURAZANO Y BENZOFUROXANO*

RAMON M. SOSA

I. INTRODUCCION

En el presente estudio aplicamos los métodos semiempíricos que consideran todos los electrones de valencia del tipo CNDO y en particular el método CNDO/S // al estudio del Benzofurazano (BFZ), 1 y derivados sustituidos con $X = \text{NH}_2$, OH y del Benzofuroxano, o sea el N-óxido del BFZ (BFX), 2 así como las correspondientes especies protonadas para los derivados sustituidos.



Cátedra de Química Cuántica, Facultad de Química.

*Trabajo presentado a las Jornadas de la Facultad de Química en ocasión de su cincuentenario (1979).

Este trabajo constituye una revisión y ampliación del publicado hace una década con el entonces muy popular método de cálculo de Pariser-Parr-Pople (PPP) del tipo semiempírico como el CNDO pero que consideraba sólo los electrones π /2/.

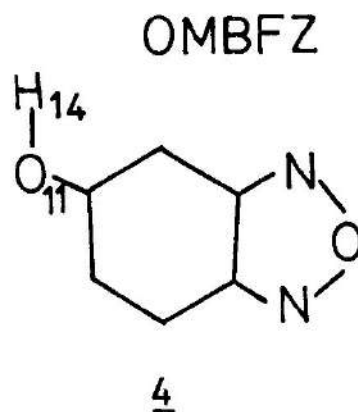
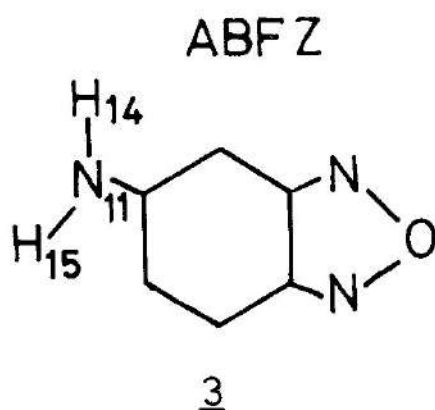
Motivó este trabajo no sólo el hecho de usar los métodos más nuevos que los usados en /2/ sino el de estudiar el efecto de la protonación sobre los espectros electrónicos considerados por Boulton, Ghosh y Katritzky /3/.

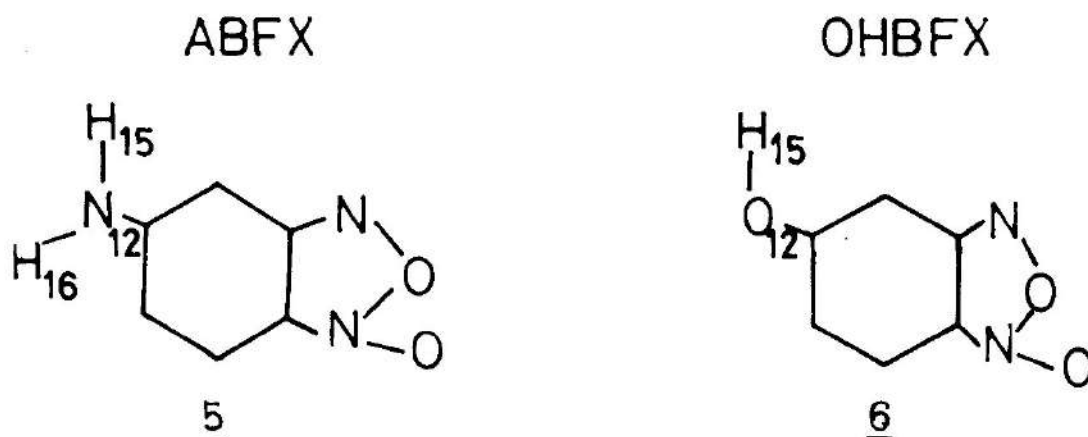
II. GEOMETRIAS Y METODOS DE CALCULO.

De las moléculas estudiadas, sólo del BFZ se ha determinado la geometría directamente /4/. De moléculas relacionadas sólo se han determinado las geometrías del 5C1BFX /5/ y del Benzotri-furoxano /6/.

Todas ellas se han determinado en cristales por rayos X. Las dos primeras son poco seguras, por lo menos para la consideración de la molécula aislada como se hace en el presente estudio. La más exacta parece ser la del Benzotri-furoxano. Teniendo en cuenta esta geometría y las relaciones longitudes-órdenes de enlace (π) como se indica en /2/, se han fabricado las geometrías sintéticas usadas en este trabajo. En la tabla 1 se dan las coordenadas en Å para los átomos de las respectivas moléculas.

Los símbolos usados y las conformaciones consideradas, luego de un estudio por el método CNDO/2/7/ para determinar las más estables, se indican a continuación.





Las posiciones de los protones, determinadas como se indicará más adelante, se dan también en dicha tabla y los símbolos para dichas especies protonadas son: ABFZH, OHBFZH, ABFXH y OHBFXH.

El método de cálculo es el CNDO/S /1/ y el programa escrito en FORTRAN usado en el indicado en /8/.

Se consideraron las parametrizaciones standard /1, 9/ y en la interacción de configuración se usaron hasta 60 configuraciones monoexcitadas con energías no mayores de 10 ev.

El tiempo de computación de cada molécula en la computadora usada (IBM 360/44 de la DICUR) fue de aproximadamente 20 minutos.

III. RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION.

Como es sabido /1/, con los coeficientes que dan los orbitales moleculares como combinación lineal de los orbitales atómicos de la base, se construye, usando los orbitales ocupados (doblemente) en el estado fundamental, la matriz densidad o poblacional. De acuerdo con el análisis poblacional de Mulliken, la suma de los elementos diagonales para los orbitales atómicos de un átomo dado, da la contribución, por parte de los electrones de valencia, de la carga electrónica asociada a dicho átomo. Dichas cargas, para las moléculas en estudio, se dan en la tabla 2.

Con las cargas calculadas para las moléculas ABFZ, OHBFZ, ABFX y OHBFX se construyó un mapa de isopotenciales en el cual se indica el mínimo que corresponde al punto preferencial

en la protonación /10/. Dichos puntos, en los sistemas de coordenadas usados, son los indicados en la tabla 1. Hemos usado como alternativa las cargas obtenidas en forma similar por el método CNDO/2, ligeramente diferentes, pero el mínimo de potencial no muestra diferencias sensibles en su ubicación.

Recordando que la carga neta en un átomo es la carga del "core" igual al número de electrones de valencia sumada a la carga (negativa) electrónica (carga neta que vale 1, 4, 5 y 6, respectivamente para el H, C, N y O) obtenemos las cargas netas de los distintos átomos de la molécula (que deben sumar cero para una molécula neutra o un valor igual a la carga en el caso de un ión).

Para el BFZ se ve que la mayor carga electrónica la llevan los átomos de C 4 y 7 que serán así los preferidos para una sustitución electrófila (p. ej. en una nitración) y los 5 y 6 para una nucleófila; en el BFX dichos puntos serán los átomos 4 y 5 respectivamente.

Al pasar del BFZ al BFX el O del N-óxido queda con una carga de -0.444 y el N₁ (adyacente a dicho O) se polariza positivamente a un valor 0.368 (unidades de e), valor que en el BFZ era de -0,163. Muchas conclusiones se pueden sacar del análisis de las cargas dadas en la tabla 2 pero nos referiremos brevemente sólo al efecto de la protonación.

La protonación significa una transferencia de 0.492 unidades de e de carga negativa del ABFZ y de 0.539 para el OHBFZ y valores mayores para los derivados del BFX: 0.706 para el ABFX y 0.724 para el OHBFX. Se modifica así toda la estructura electrónica y por ende las propiedades de ella derivadas, tales como energías orbitales, y transiciones electrónicas.

Una magnitud directamente relacionada con las cargas eléctricas en la molécula y susceptible de medida experimental, es el momento dipolar $\vec{\mu}$; uno es el término de la aproximación de cargas puntuales $\vec{\mu}_{cp}$ y otro es el término de polarización s,p, $\vec{\mu}_{sp}$; se verifica:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{cp} + \vec{\mu}_{sp}$$

Similar relación es válida para las componentes. Tanto las componentes como el módulo del momento dipolar, en Debyes, se dan en la tabla 3 sólo para las moléculas neutras. El valor

obtenido para una molécula es bastante sensible al método de cálculo. Así por ejemplo el método CNDO/2 para el BFZ es 3.54 D y por el CNDO/S es 5.45 D. EL valor experimental /11/ es 4.03 D según un autor y 4.40 D según otro. Similarmente para el BFX en que el dato experimental es 5.33 D /11/ el método CNDO/2 de 4.43 D y el CNDO/S 6.36 D. Para las otras moléculas no hay valores dados en la literatura.

Las energías orbitales son otras de las magnitudes calculadas al determinar los orbitales moleculares y que son susceptibles de una interpretación física. De acuerdo con el Teorema de Koopmans /1/ el valor opuesto de la energía orbital, ϵ_i correspondiente al MO i -ésimo, representa, en la aproximación de Hartree-Fock la energía de ionización o si se expresa en ev, el potencial de ionización de un electrón que ocupa el mencionado orbital molecular.

Los valores de los potenciales de ionización se pueden obtener a partir del espectro fotoelectrónico /12/ de la especie molecular considerada a partir de las ya bastantes difundidas técnicas de la espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS) o de la espectroscopía fotoelectrónica por rayos X (XPS) conocida también con la sigla ESCA ("Electron Spectroscopy for Chemical Analysis"). Las energías de los picos del espectro fotoelectrónico dan los potenciales de ionización sucesivos.

En la tabla 4 se dan algunas energías orbitales: la del orbital ocupado de mayor energía orbital (HOMO) y los cuatro precedentes y el de menor energía orbital de los no ocupados (LEMO) y los cuatro siguientes. Las energías orbitales de los orbitales no ocupados (en el estado fundamental) u orbitales virtuales, tienen relación, de acuerdo con el Teorema de Koopmans con las afinidades electrónicas, más difícil de medir experimentalmente que las energías de ionización. El número de orbitales moleculares totales va desde 40 para el BFZ hasta 50 para el ABFZH. En la tabla 7 se dan datos de las energías orbitales deducidas del espectro fotoelectrónico para el BFZ /13/ y para el BFX de Rabalais /12/.

Las asignaciones, con respecto a las energías orbitales calculadas por el método CNDO/S para dichos compuestos las hemos establecido en dicha tabla y son mucho mejores que las dadas en /13/. Generalmente se señala que el método CNDO/2 da resultados sistemáticamente más altos que los experimentales o los calculados por los métodos ab-initio (mucho más costosos desde el punto de vista computacional) en alrededor de 2 y 3 ev

(pero variables de modo que no se puede establecer una corrección segura). Nosotros hemos encontrado que en estos dos casos, con la asignación que hemos establecido, una mejor concordancia que con los resultados del método CNDO/2. Parece ser que el método CNDO/S que fue parametrizado para dar una interpretación de los espectros ópticos (electrónicos) da también una adecuada interpretación a los espectros fotoelectrónicos.

Para los orbitales correspondientes a la tabla 4 se nota un descenso de las energías orbitales de aproximadamente 4 ev hasta el 2º LEMO la cual después desciende y hasta cambia de signo. Es lógico que se produzca tal descenso pues al protonarse la molécula adquiere una carga positiva y tanto más energía habrá que suministrarle para arrancarle un electrón.

Con respecto al espectro electrónico calculado en la tabla 5 se dan los resultados para las transiciones de longitudes de onda mayores de 200 nm (~ 6 ev) aunque los valores obtenidos en el proceso de computación van hasta 10 ev (~ 124 nm).

En la tabla 6 se dan las asignaciones que hemos establecido en base a los datos experimentales /3/ y en parte a los que hemos obtenido en el caso del BFX.

En términos generales las asignaciones son satisfactorias aunque hay en algunos casos bandas experimentales sin asignar o bandas calculadas sin asignar. En otros casos aunque las longitudes de onda asignadas coinciden bastante bien, no ocurre lo mismo con las intensidades aunque, debido a no tener resuelto el espectro en bandas que permitan calcular la fuerza de oscilador experimental, establezcamos una relación semicuantitativa entre la fuerza de oscilador teórica y el índice de absorbancia del máximo.

El espectro del BFX presenta un máximo bien nítido en aproximadamente 210 nm que coincide muy bien en el calculado en 218 nm que también es el de mayor fuerza de oscilador. Presenta una banda relativamente débil en aproximadamente 275 nm que la banda de 262 nm que puede estar superpuesta a la más débil calculada en 251 nm. Luego hay una banda ensanchada que va desde 310 hasta 390 nm que mediante una deconvolución /14/ muestra una banda intensa ubicada en 387 nm que la asignamos a la calculada en 384 nm y varias componentes más débiles en 292, 306, 323, y 350 nm. De ellas asignamos a la calculada en 298 nm las de 292 y 306.

El espectro del BFZ presenta un máximo bien nítido en aproximadamente 200 nm que lo asignamos a la transición de mayor fuerza de oscilador de 201 nm que puede estar superpuesta a la de 223 nm. Luego hay dos bandas parcialmente superpuestas a 265 y 305 nm que las asignamos a las de 263 y 338 nm.

El ABFZ tiene una banda muy intensa y ensanchada que muestra dos picos a 225 y 240 nm que las asignamos a las intensas 209 y 216 y la más débil de 225 nm. La banda, que no llega a formar un máximo, a 285 nm la asignamos a la calculada en 272 nm. La banda intensa y ensanchada a 400 nm la asignamos, en lo que constituye la parte más dudosa de la asignación a la calculada en 350 nm.

El espectro del ABFZH es muy similar al del BFZ. La banda ensanchada ubicada en ~ 200 nm la asignamos a las calculadas en 208, 220 y 225 nm; la de 270 nm a la calculada en 283 nm. La observada en 300 nm es difícil asignarla, en base a la intensidad, a la calculada en 310 nm. y queda una débil calculada en 442 nm sin asignar en el espectro experimental.

Para el OHBFZ y OHBFZH no se dan espectros ni para compuestos similares. Es de señalar que hemos tomado como espectro del ABFZ y ABFZH los del dimetilderivado que suponemos no sea muy diferente; pensamos que la asignación establecida sea básicamente la correcta.

El espectro del ABFX y ABFXH se dan en la referencia indicada y es de esperar que la asignación se establezca sobre una base más segura. De hecho la asignación que establecemos en la tabla 6 es mucho mejor que la de los compuestos similares derivados del BFZ. Se tienen 3 bandas bien definidas y una cuarta insinuada (alrededor de 240-250 nm) que asignamos a las 4 transiciones indicadas, obtenidas teóricamente.

Para el OHBFX tenemos una situación similar a la anterior aunque la banda insinuada lo es menos aun que en el caso anterior. Mediante una cuidadosamente deconvolución de un buen espectro podría establecerse si tal banda existe en el espectro experimental.

Para las dos especies protonadas ABFXH y OHBFXH la asignación es bastante segura también.

Para el ABFXH se tienen 4 bandas; dos parcialmente resueltas con máximos en 220 y 250 nm las asignamos al par de

bandas calculadas en 223 y 227 nm y a la banda de 251 nm; la de 320 nm a la calculada en 293 nm y la muy ensanchada ubicada en 500 nm a la ubicada teóricamente en 484 nm.

Para el OHBFXH tenemos tres bandas y una cuarta insinuada en aproximadamente 250 nm que podría resolverse mediante una deconvolución del espectro. Ellas se corresponderían con 4 bandas calculadas ubicadas en aproximadamente las mismas posiciones que en el espectro del ABFXH.

Coordenadas del BFZ y derivados en Å; plano molecular (x, y).

Nº átomo	x	y	Atomo
1	3.72	-1.12	N
2	4.57	0.10	O
3	3.70	1.16	N
4	1.19	1.39	C
5	0.00	0.715	C
6	0.00	0.715	C
7	1.20	-1.40	C
8	2.45	-0.72	C
9	2.45	0.71	C
10	4.30	-2.20	O
11	1.19	2.44	H
12	-0.92	1.245	H
13	-0.92	-1.245	H
14	1.20	-2.45	H
	ABFX		
12	-1.273	1.45	N grupo NH ₂
15	-1.273	2.47	H
16	-2.156	0.94	H
	OHBFX		
12	-1.18	1.38	O grupo OH
15	-1.18	2.42	H
H de especies protonadas			
17	5.35	-2.71	H (ABFXH)
16	5.00	-2.805	H (OHBFXH)

Coordenadas del BFX y derivados en Å; plano molecular (x, y).

Nº átomo	x	y	Atomo
1	3.72	-1.09	N
2	4.57	0.00	O
3	3.72	1.09	N
4	1.18	1.405	C
5	0.00	0.71	C
6	0.00	-0.71	C
7	1.18	-1.405	C
8	2.43	-0.71	C
9	2.43	0.71	C
10	1.18	2.455	H
11	-0.92	1.24	H
12	-0.92	-1.24	H
13	1.18	-2.455	H
	ABFZ		
11	-1.273	1.45	N grupo NH ₂
14	-1.273	2.47	H
15	-2.156	0.94	H
	OHBFZ		
11	-1.18	1.38	O grupo OH
14	-1.18	2.42	H
H de especies protonadas			
16	5.25	1.21	H (ABFZH)
15	5.03	1.09	H (OHBFZH)

TABLA I

TABLA 2

Cargas atómicas (cargas electrónicas en unidades de e).

Molécula	BFZ	ABFZ	OHBZFZ	ABFZH	OHBFZH	BFX	ABFX	OHBFX	ABFXH	OHBFXH
Atomo										
1	5.163	5.158	5.156	5.090	5.084	4.632	4.628	4.627	4.784	4.777
2	6.083	6.085	6.085	6.032	6.013	6.086	6.087	6.088	6.071	6.067
3	5.163	5.176	5.179	5.219	5.219	5.227	5.239	5.241	5.026	5.020
4	4.021	4.052	4.065	4.067	4.072	4.033	4.065	4.078	4.010	4.017
5	4.000	3.876	3.823	3.802	3.736	3.990	3.866	3.813	3.857	3.796
6	4.000	4.002	4.001	3.959	3.952	4.019	4.023	4.022	3.894	3.889
7	4.021	4.011	4.007	3.986	3.982	4.005	3.996	3.992	4.031	4.029
8	3.863	3.867	3.868	3.813	3.809	3.906	3.911	3.913	3.753	3.753
9	3.863	3.862	3.862	3.775	3.771	3.849	3.847	3.848	3.843	3.844
10	0.955	0.958	0.960	0.942	0.941	6.444	6.442	6.441	6.260	6.262
11	0.956	5.323	6.284	5.286	6.254	0.956	0.958	0.961	0.930	0.930
12	0.956	0.954	0.950	0.925	0.917	0.952	5.318	6.280	5.300	6.268
13	0.955	0.953	0.951	0.927	0.924	0.954	0.953	0.948	0.910	0.904
14	--	0.860	0.806	0.842	0.785	0.948	0.946	0.944	0.933	0.932
15	--	0.864	--	0.844	0.539	---	0.859	0.805	0.844	0.789
16		--		0.492	--		0.862	--	0.847	0.724
17				--			--		0.706	--

TABLA 3

Momentos dipolares en Debyes para moléculas neutras.

		BFZ	ABFZ	OHBZFZ	BFX	ABFX	OHBFX
cargas puntuales	comp. x	-4.55	-1.21	-0.78	-0.27	-1.02	-0.50
	comp. y	0.00	-4.85	-4.26	-5.86	-6.20	-5.63
polar. s,p	comp. x	-0.90	-0.18	0.25	-0.57	-0.62	-0.14
	comp. y	0.00	-1.05	-0.67	-0.44	-0.57	-0.27
total	comp. x	-5.45	-1.38	-0.53	-0.83	-1.64	-0.64
	comp. y	0.00	-5.90	-4.93	-6.31	-6.77	-5.89
Módulo		5.45	6.06	4.95	6.36	6.96	5.93

Energías orbitales (en ev); simetría del MO σ carácter σ , π .

orbital	BFZ	ABFZ	OHBfZ	ABFZH	OHBfZH	BFX	ABFX	OHBFX	ABFXH	OHBFXH
HOMO	-12.54 B2 σ	-12.53 σ	-12.55 σ	-16.57 σ	-16.80 σ	-12.99 σ	-13.00 σ	-13.02 σ	-16.87 π	-17.88 σ
HOMO	-11.94 A1 σ	-11.93 σ	-11.95 σ	-16.12 π	-16.37 π	-12.16 σ	-12.12 σ	-12.14 σ	-16.25 σ	-16.35 σ
HOMO	-11.90 A2 π	-11.83 π	-11.87 π	-15.85 σ	-16.06 σ	-11.82 π	-11.71 π	-11.76 π	-15.80 π	-16.01 π
HOMO	-11.28 B1 π	-10.77 π	-10.95 π	-14.29 π	-14.84 π	-10.99 π	-10.40 π	-10.59 π	-14.63 π	-15.00 π
HOMO	-9.53 A2 π	-9.38 π	-9.45 π	-13.15 π	-13.45 π	-9.01 π	-9.00 π	-9.04 π	-13.17 π	-13.44 π
LEMO	-2.95 B1 π	-2.91 π	-2.92 π	-7.02 π	-7.25 π	-3.42 π	-3.38 π	3.40 π	7.47 π	-7.59 π
LEMO	-0.50 A2 π	-0.49 π	-0.49 π	-4.60 σ	-4.32 π	-1.04 π	-0.99 π	1.00 π	4.56 π	-4.66 π
LEMO	-0.43 B1 π	-0.43 π	-0.45 π	-4.13 π	-4.14 π	-0.75 π	-0.75 π	0.77 π	4.31 π	-4.42 π
LEMO	1.46 A2 π	1.45 π	1.43 π	-3.97 π	-2.29 π	1.08 π	1.08 π	1.06 π	2.45 π	-2.56 π
LEMO	2.67 B2 σ	2.49 σ	2.65 σ	-2.10 π	-2.20 π	2.25 σ	2.16 σ	2.23 σ	1.56 σ	-1.64 σ

TABLA 4

Longitud de onda (en nm) y fuerza de oscilador para las transiciones espectrales por encima de 200 nm. A menos que se indique otra cosa, las transiciones son del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Trans.	BFZ	ABFZ	OHBfZ	ABFZH	OHBfZH	BFX	ABFX	OHBFX	ABFXH	OHBFXH
1 ^o v	359	354	355	442	440	439	436	436	484	471
0		10 ⁻⁶	3x10 ⁻⁵	0.10	0.089	2x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁴	0.068	0.11
2 ^o	338	350	346	353	355	364	380	388	356	362
	0.24	0.21	0.22	2x10 ⁻³	3x10 ⁻³	0.46	0.34	0.36	3x10 ⁻³	3x10 ⁻³
3 ^o	333	326	329	310	313	298.4	311	306	283	281
	8x10 ⁻³	7x10 ⁻³	9x10 ⁻³	2x10 ⁻³	1x10 ⁻³	5x10 ⁻³	0.26	0.21	0.35	0.31
4 ^o	263	272	269	283	270	286.3	294	285	251	245
	0.06	0.12	0.10	0.38	0.32	0.058	4x10 ⁻³	5x10 ⁻³	0.34	0.28
5 ^o	223	225	224	263	218	262	264	262	235	235
	0.12	0.22	0.15	2x10 ⁻³	0.50	0.24	0.39	0.33	2x10 ⁻³	1x10 ⁻³
6 ^o	212	216	213	225	216	251	255	254	227	223
	2x10 ⁻³	0.57	0.09	0.43	4x10 ⁻⁴	0.076	0.057	0.061	0.35	0.40
7 ^o	209	209	212	220	212	222	223	221	223	216
	3x10 ⁻⁵	0.88	1x10 ⁻³	0.62	0.79	1x10 ⁻³	1.08	1.12	0.71	0.98
8 ^o	201	209	206	206.2	205	218	217	217	---	207
	1.60	7x10 ⁻⁴	1.50	7x10 ⁻⁴	0.28	1.23	2x10 ⁻³	2x10 ⁻³	---	3x10 ⁻³
9 ^o	---	---	---	207.7	---	---	207	204	---	---
	---	---	---	0.26	---	---	0.083	0.086	---	---

TABLA 5

TABLA 6

Asignación de las transiciones calculadas a las observadas experimentalmente. Las longitudes de onda se dan en nm. ()d indica transición débil.

A) BFZ y derivados

trans	BFZ		ABFZ		OHBFZ	ABFZH		OHBFZH	
	exp.	teór.	exp*	teór	exp. te **	exp. *	teór	exp**	teór
1	200	201 223	225-240	209 216 225	209 -216 224	200	208 220 225	---	205 212 218
2	265	263	285	272	269 329	270 300	283	---	270
3	305	338	400	350	346	---	(442)d	---	(440)d

* En ausencia de datos del ABFZ se dan los que se suponen no muy distintos del dimetilaminobenzofurazano.

** No se dan datos para este compuesto ni similares.

B) BFX y derivados

trans.	BFX		ABFX		OHBFX		ABFXH		OHBFXH	
	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.	teor.
1	210	218	220	223	215	221	220	223 227	225	216 223
2	275	251 262	240 250	264	---	262	250	251	(250)	245
3	292 306	298	320 330	311	300 320	306	320	293	300	281
4	387	384	400	390	360	388	500	484	475	471

TABLA 7

Potenciales de ionización, I_{exp} en ev, deducidos del espectro fotoelectrónico y calculados en base a las energías orbitales por el método CNDO/S para el BFZ y BFX.

Banda	RFZ		BFX	
	exp.	calc.	exp.	calc.
1	9.37	9.53	8.5	9.01
2	10.44	11.28	10.2	10.99
3	11.18	11.94	10.7	11.82
4	11.58	11.90	12.0	12.16
5	13.0	12.54	13.0	12.99
6	13.8	14.36	13.7	13.94
7	14.2	14.69	14.3	14.87
	---	14.77	---	14.93
8	15.3	15.99	15.6	16.17
			---	16.27
9	16.4	16.76	16.5	16.94

BIBLIOGRAFIA

- a) J.A. Pople, D.L. Beveridge "Approximate Molecular Orbital Theory" McGraw-Hill, 1970.
 b) R.L. Ellis, G. Kuehnlenz, H.H. Jaffé. Theor. Chim. Acta 26 (1972) 131 y bibliografía allí contenida.
 c) Ramón M. Sosa "Química Cuántica (Curso Intermedio)" partes I y II Departamento de Publicaciones de la Universidad de la República, 1978.
- Ramón M. Sosa y Leonello Paoloni, Tetrahedron 25, 4197 (1969).
- A.J. Boulton, P.B. Ghosh y A.R. Katritzky, J. Org. Chem. (C), 971 (1966).
- V. Luzzati, Acta Cryst. 4, 193 (1951).
- D. Britton y W.E. Nolan, J. Org. Chem. 27, 3218 (1962).
- H.H. Cady y col. Acta Cryst., 20, 336 (1966).
- R.M. Sosa, resultados no publicados.
- Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE), University of Indiana (USA) programa # 315 (CNDO/M) adaptado para la computadora IBM 360/44 de la DICUR por la cátedra de Química Cuántica.

-
9. - *Ramón M. Sosa* "Anales de la Facultad de Química", 1977, 111-151.
 10. - QCPE Programa#249 (VSS) adaptado para la computadora de la DICUR por la cátedra de Química Cuántica.
 11. - *G. Tappi*, *Gazz. Chim. Ital.*, 71, 11 (1941).
 12. - a) *J.H.D. Eland* "Photoelectron Spectroscopy", Butterworths, 1974.
b) *J.W. Rabalais* "Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy". Wiley, 1977.
 13. - *P.A. Clark y col.* *Tetrahedron* 29 (19) 3185 (1973).
 14. - *C.E. Gastellú y O.N. Ventura* "Aumento de la resolución de Espectros" (Comunicación presentada a las Jornadas de la Facultad de Química, 1979).