

VCH-FC

DOC-Q

C617

C 2

CONSTANTES VIBRACIONALES MOLECULARES DE LOS  
FLUOROETILENOS, ESTIRENO Y DERIVADOS

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Doctor en Ciencias con mención en Química

Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas

por

RUDECINDO ERNESTO CLAVIJO CAMPOS

Julio, 1984

Profesor Guía: Dr. Ricardo Aroca M. (U. of Toronto)

Profesor Patrocinante: Dr. Gabriel Traverso R. (U. de Chile)

01-0207674



FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS Y FARMACEUTICAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

T E S I S D E D O C T O R A D O



Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas que la Tesis de Doctorado presentada por el Candidato:

RUDECINDO ERNESTO CLAVIJO CAMPOS

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar al Grado de Doctor en Ciencias con mención en Química.

Patrocinante de Tesis:

Dr. Gabriel Traverso R.

Comisión Informante de Tesis:

Dr. Marcelo Campos V.

Dr. Guillermo Contreras

Dr. Guillermo González

Dr. Oswaldo Sala

Dr. Fernando Zuloaga

A series of five horizontal lines with handwritten signatures in blue ink. The first signature is clearly legible as "Gabriel Traverso". The subsequent four signatures are more stylized and less legible, corresponding to the names listed on the left.



2

A MI ESPOSA MAGDALENA

A MIS HIJOS ALVARO, MARLEN Y DAVID



## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a:

- Mi Profesor Guía, Dr. Ricardo Aroca M., por su constante apoyo, colaboración y orientación durante el desarrollo de este trabajo.
- Mi Profesor Patrocinante, Dr. Gabriel Traverso R., por su apoyo y colaboración en la realización de la tesis.
- Mi colega de grupo, Dr. Marcelo Campos V., por su colaboración en la etapa final de esta tesis.
- Mis colegas del Laboratorio de Espectroscopía Molecular por su constante apoyo y estímulo.

Finalmente, hago extensivos mis agradecimientos a todas las personas que de una u otra forma, me brindaron apoyo y me estimularon en el transcurso de la misma.



## INDICE DE MATERIAS

	Página
Lista de Tablas	VII
Lista de Figuras	XVI
Resumen	XXI
CAPITULO I	INTRODUCCION
	1
CAPITULO II	ANALISIS BIBLIOGRAFICO
	7
	1. Derivados fluorados del etileno
	8
	A. monofluoroetileno
	8
	B. 1,1-Difluoroetileno
	10
	C. Cis- y Trans-Difluoroetileno
	13
	D. Trifluoroetileno
	13
	2. Estireno y sus derivados metilados
	y
	17
	A. Estireno
	20
	B. Derivados metilados del estireno
	20
CAPITULO III	PARTE EXPERIMENTAL
	21
	1. Reactivos
	22
	2. Instrumentos
	22
	A. Infrarrojo
	22
	B. Raman
	23
	3. Técnicas y resultados experimentales
	23
CAPITULO IV	CALCULO DE CONSTANTES MOLECULARES PARA LOS
	FLUROETILENOS
	57
	1. Asignación de las bandas
	58
	2. Método de cálculo
	65
	A. Campo potencial y ecuación secular
	65
	B. Método iterativo y problema vibra-
	cional inverso
	72
	a. Distribución de la energía po-
	tencial
	75
	b. Coeficientes de participación
	77
	c. Constantes vibracionales comple-
	mentarias
	77

	Pág.
a. Amplitudes cuadráticas medias	78
b. Constante de Coriolis	80
c. Defectos de inercia	81
d. Constantes de distorsión centrífuga	82
e. Intensidad y Derivadas del momento dipolar	83
3. Programa para el cálculo	84
4. Resultados numéricos	87
A. Monofluoroetileno	87
B. 1,1-Difluoroetileno	97
C. Cis-Difluoroetileno	113
D. Trans-Difluoroetileno	126
E. Trifluoroetileno	139
5. Discusión de resultados	148
CAPITULO V	
ESTUDIO VIBRACIONAL DE ESTIRENO Y SUS DERIVADOS $\alpha$ - y $\beta$ -	163
1. Asignación de bandas	164
A. Vibraciones de estiramiento carbono-hidrógeno	165
B. Vibraciones de estiramiento carbono-carbono del anillo aromático y del doble enlace etilénico	165
C. Vibraciones de deformación Carbono-Hidrógeno	166
D. Vibraciones de deformación del anillo aromático	166
E. Vibraciones de deformación fuera del plano	167
2. Resultado del cálculo vibracional	169
3. Discusión de resultados	190
CAPITULO VI	
CONCLUSIONES	200
BIBLIOGRAFIA	205

LISTA DE TABLAS

	Pág.
1. FRECUENCIAS VIBRACIONALES FUNDAMENTALES PARA EL MONOFLUORO-ETILENO en $\text{cm}^{-1}$ .	9
2. CONSTANTES DE FUERZA DIAGONALES PARA EL MONOFLUOROETILENO Ref. (10) en $\text{mdinas}/\text{A}^\circ$ .	9
3. PARAMETROS GEOMETRICOS PARA EL MONOFLUOROETILENO.	11
4. FRECUENCIAS VIBRACIONALES FUNDAMENTALES PARA EL 1,1-DIFLUORO-ETILENO en $\text{cm}^{-1}$ .	11
5. CONSTANTES DE FUERZA DIAGONALES PARA 1,1-DIFLUOROETILENO en $\text{mdinas}/\text{A}^\circ$ .	12
6. PARAMETROS GEOMETRICOS PARA EL 1,1-DIFLUOROETILENO	12
7. FRECUENCIAS VIBRACIONALES FUNDAMENTALES PARA CIS- y TRANS-DIFLUOROETILENO, en $\text{cm}^{-1}$ . Ref. (26).	14
8. CONSTANTES DE FUERZA DIAGONALES PARA CIS- y TRANS-DIFLUORO-ETILENO, en $\text{mdinas}/\text{A}^\circ$ .	14
}	
9. PARAMETROS GEOMETRICOS PARA CIS- y TRANS-DIFLUOROETILENO	15
10. FRECUENCIAS VIBRACIONALES FUNDAMENTALES PARA TRIFLUOROETILENO en $\text{cm}^{-1}$ .	15
11. PARAMETROS GEOMETRICOS PARA EL TRIFLUOROETILENO	16

12.	FRECUENCIAS VIBRACIONALES FUNDAMENTALES DE ESTIRENO en $\text{cm}^{-1}$ .	19
13.	CONSTANTES FISICAS DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS	22
14.	FRECUENCIAS VIBRACIONALES SELECCIONADAS DE LA LITERATURA PARA EL MONOFLUOROETILENO Y SU DERIVADO PERDEUTERADO en $\text{cm}^{-1}$	60
15.	FRECUENCIAS VIBRACIONALES SELECCIONADAS DE LA LITERATURA (15-17) PARA EL 1,1-DIFLUOROETILENO Y SU DERIVADO DEUTERADO en $\text{cm}^{-1}$	61
16.	FRECUENCIAS VIBRACIONALES SELECCIONADAS DE LA LITERATURA (26) PARA CIS-DIFLUOROETILENO Y SU DERIVADO DIDEUTERADO en $\text{cm}^{-1}$	62
17.	FRECUENCIAS VIBRACIONALES SELECCIONADAS DE LA LITERATURA (26) PARA EL TRANS-DIFLUOROETILENO Y SU DERIVADO DIDEUTE- RADO en $\text{cm}^{-1}$	63
18.	FRECUENCIAS VIBRACIONALES SELECCIONADAS DE LA LITERATURA (29) PARA EL TRIFLUOROETILENO Y SU DERIVADO DEUTERADO en $\text{cm}^{-1}$	64
19.	PARAMETROS GEOMETRICOS UTILIZADOS EN LA SERIE FLUOROETI- LENOS	88
20.	CONSTANTES DE FUERZA EN COORDENADAS INTERNAS DEL MONOFLUORO ETILENO	91

21.	COEFICIENTES DE PARTICIPACION EN COORDENADAS INTERNAS PARA EL MONOFLUOROETILENO	92
22.	FORMA DE LAS VIBRACIONES NORMALES EN COORDENADAS INTERNAS DEL MONOFLUOROETILENO	93
23.	DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL DEL MONOFLUOROETILENO EN COORDENADAS INERNAS	94
24.	FRECUENCIAS FUNDAMENTALES OBSERVADAS Y CALCULADAS PARA EL MONOFLUOROETILENO	95
25.	AMPLITUDES DE VIBRACION DEL MONOFLUOROETILENO EN A° a 25°C	96
26.	DEFINICION DE LAS COORDENADAS DE SIMETRIA DEL 1,1-DIFLUOROETILENO	100
27.	MATRIZ $\mathbf{U}$ DE SIMETRIA DEL 1,1 DIFLUOROETILENO	101
28.	CONSTANTES DE FUERZA EN COORDENADAS DE SIMETRIA DEL 1,1-DIFLUOROETILENO	102
29.	COEFICIENTES DE PARTICIPACION EN COORDENADAS DE SIMETRIA DEL 1,1-DIFLUOROETILENO	103
30.	FORMA DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL 1,1-DIFLUOROETILENO, EN COORDENADAS DE SIMETRIA	104
31.	DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL DE 1,1-DIFLUOROETILENO, EN COORDNEDAS DE SIMETRIA	105

32.	CONSTANTES DE FUERZA DEL 1,1-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	106
33.	COEFICIENTES DE PARTICIPACION DEL 1,1-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	107
34.	FORMA DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL 1,1-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	108
35.	DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL DEL 1,1-DIFLUOROETILENO	109
36.	FRECUENCIAS FUNDAMENTALES OBSERVADAS Y CALCULADAS PARA EL 1,1-DIFLUOROETILENO	110
37.	AMPLITUDES MEDIAS DE VIBRACION DEL 1,1-DIFLUOROETILENO EN A° a 25°C	111
38.	CONSTANTES DE CORIOLIS PARA 1,1-DIFLUOROETILENO	112
39.	DEFINICION DE LAS COORDENADAS DE SIMETRIA DEL CIS-DIFLUOROETILENO	115
40.	MATRIZ U DE SIMETRIA DEL CIS-DIFLUOROETILENO	116
41.	CONSTANTES DE FUERZA DEL CIS-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	118
42.	COEFICIENTES DE PARTICIPACION DEL CIS-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	119
43.	FORMA DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL CIS-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	120

44.	DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL DEL CIS-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	121
45.	FRECUENCIAS FUNDAMENTALES OBSERVADAS Y CALCULADAS PARA CIS- DIFLUOROETILENO	122
46.	AMPLITUDES MEDIAS DE VIBRACION PARA CIS-DIFLUOROETILENO, en A° a 25°C	123
47.	CONSTANTES DE CORIOLIS PARA CIS-DIFLUOROETILENO	124
48.	DEFINICION DE LAS COORDENADAS DE SIMETRIA DEL TRANS-DIFLUORO- ETILENO	128
49.	MATRIZ U DE SIMETRIA PARA EL TRANS-DIFLUOROETILENO	129
50.	CONSTANTES DE FUERZA DEL TRANS-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	131
51.	COEFICIENTES DE PARTICIPACION DEL TRANS-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	132
52.	FORMA DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL TRANS-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	133
53.	DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL DEL TRANS-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	134
54.	FRECUENCIAS FUNDAMENTALES OBSERVADAS Y CALCULADAS PARA TRANS- DIFLUOROETILENO	135



55.	AMPLITUDES MEDIAS DE VIBRACION DEL TRANS-DIFLUOROETILENO en A° a 25°C	136
56.	CONSTANTES DE CORIOLIS PARA TRANS-DIFLUOROETILENO	137
57.	CONSTANTES DE FUERZA PARA EL TRIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	141
58.	COEFICIENTES DE PARTICIPACION DEL TRIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	142
59.	FORMA DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL TRIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	143
60.	DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL DEL TRIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS	144
61.	FRECUENCIAS FUNDAMENTALES OBSERVADAS Y CALCULADAS PARA TRIFLUO ROETILENO	145
62.	AMPLITUDES MEDIAS DE VIBRACION PARA EL TRIFLUOROETILENO en A° a 25°C	
63.	CONSTANTES DE FUERZA EN COORDENADAS DE SIMETRIA, PARA CIS- Y TRANS-DIFLUOROETILENO. ESPECIES $a_2$ y $a_u$	150
64.	DESVIACION PROMEDIO ENTRE FRECUENCIAS OBSERVADAS Y CALCULADAS PARA LOS FLUOROETILENOS	152
65.	CONSTANTES DE FUERZA DIAGONALES PARA LA SERIE DE LOS DERIVADOS FLUORADOS DEL ETILENO, en mdinas/A°	154

66.	COEFICIENTES DE PARTICIPACION DIAGONALES PARA LA SERIE DE LOS FLUOROETILENOS EN $\text{mdinas}/\text{A}^\circ$	155
67.	AMPLITUDES MEDIAS DE VIBRACION PARA LOS FLUOROETILENOS	157
68.	CONSTANTES DE DISTORSION CENTRIFUGA	159
69.	DEFECTOS DE INERCIA PARA LOS DIFLUOROETILENOS	160
70.	FRECUENCIAS VIBRACIONALES SELECCIONADAS PARA ESTIRENO- $d_0$ Y ESTIRENO- $d_8$ en $\text{cm}^{-1}$	168
71.	PARAMETROS GEOMETRICOS PARA ESTIRENO	170
72.	CONSTANTES DE FUERZA PARA ESTIRENO, VIBRACIONES EN EL PLANO, SIMETRIA $a'$	176
73.	CONSTANTES DE FUERZA DEL ESTIRENO, VIBRACIONES FUERA DEL PLANO, SIMETRIA $a''$	177
74.	FRECUENCIAS FUNDAMENTALES EXPERIMENTALES Y CALCULADAS PARA ESTIRENO en $\text{cm}^{-1}$	
75.	FRECUENCIAS FUNDAMENTALES EXPERIMENTALES Y CALCULADAS PARA ESTIRENO PERDEUTERADO en $\text{cm}^{-1}$	179
76.	FORMA DE LAS VIBRACIONES DE ESTIRENO, VIBRACIONES EN EL PLANO, SIMETRIA $a'$	180
77.	FORMA DE LAS VIBRACIONES NORMALES DE ESTIRENO, VIBRACIONES FUERA DEL PLANO. SIMETRIA $a''$	181

78.	DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL DE ESTIRENO, VIBRACIONES EN EL PLANO, SIMETRIA $a'$	182
79.	DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL DE ESTIRENO VIBRACIONES FUERA DEL PLANO, SIMETRIA $a''$	183
80.	DESVIACION PROMEDIO ENTRE FRECUENCIAS OBSERVADAS Y CALCULADAS PARA ESTIRENO Y SUS DERIVADOS ISOTOPICOS	184
81.	COEFICIENTES DE PARTICIPACION DE ESTIRENO, VIBRACIONES EN EL PLANO, SIMETRIA $a'$	186
82.	COEFICIENTES DE PARTICIPACION DE ESTIRENO. VIBRACIONES FUERA DEL PLANO, SIMETRIA $a''$	187
83.	FRECUENCIAS VIBRACIONALES CALCULADAS PARA $\alpha$ -METIL ESTIRENO en $\text{cm}^{-1}$	189
84.	FRECUENCIAS VIBRACIONALES CALCULADAS PARA $\beta$ -METILESTIRENO en $\text{cm}^{-1}$	
85.	VALORES DIAGONALES DE CONSTANTES DE FUERZA Y COEFICIENTES DE PARTICIPACION PARA ESTIRENO	192
86.	VALORES DE CONSTANTES DE FUERZA PARA DOBLES ENLACES CONJUGADOS EN $\text{mdinas}/\text{A}^\circ$	190
87.	VALORES DE CONSTANTES DE FUERZA PARA LAS VIBRACIONES FUERA DEL PLANO, EN $\text{mdinas}.\text{A}^\circ^{-1}$	193
88.	ASIGNACION VIBRACIONAL PROPUESTA PARA ESTIRENO	194

89.	ASIGNACION VIBRACIONAL DE $\alpha$ -METILESTIRENO	197
90.	ASIGNACION VIBRACIONAL DE $\beta$ -METILESTIRENO	198
91.	VALORES DE CONSTANTES DE FUERZA Y DE COEFICIENTES DE PARTICIPACION PARA LOS ENLACES C=C, C-F y C-H OBTENIDOS EN ESTA TESIS	201

## LISTA DE FIGURAS

	Página
1. ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO GAS: A. REGION ESTIRAMIENTO C-H. B. REGION 1150 a 600 $\text{cm}^{-1}$	24
2. BANDA INFRARROJA DE ESTIRENO A 908 $\text{cm}^{-1}$	25
3. BANDA INFRARROJA DE ESTIRENO A 773 $\text{cm}^{-1}$	26
4. BANDA INFRARROJA DE ESTIRENO A 693 $\text{cm}^{-1}$	27
5. ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO EN LA REGION 3200 a 2800 $\text{cm}^{-1}$ Y REGION 600 a 300 $\text{cm}^{-1}$	29
6. ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO DESDE 1650 A 600 $\text{cm}^{-1}$	30
7. ESPECTRO RAMAN DE ESTIRENO, ESTADO LIQUIDO	31
8. ESPECTRO RAMAN DE METILESTIRENO EN ESTADO LIQUIDO A. $\alpha$ -METILESTIRENO, B. $\beta$ -METILESTIRENO	32
9. DISEÑO DE CUBETA PARA EL REGISTRO DE ESPECTROS INFRARROJOS DE LIQUIDOS A BAJAS TEMPERATURAS	33
10. ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO. COMPARACION DE LA ZONA 3200 - 2800 $\text{cm}^{-1}$	34
11. ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL ENTRE 3150 y 2850 $\text{cm}^{-1}$	35

12.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL DESDE 1650 a 600 cm <sup>-1</sup>	36
13.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL. REGION 3100 a 2925 cm <sup>-1</sup>	37
14.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO ENTRE 3150 y 2900 cm <sup>-1</sup>	38
15.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL DE 1650 a 1550 cm <sup>-1</sup>	39
16.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO DE 1650 a 1550 cm <sup>-1</sup>	40
17.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL DE 1500 a 1400 cm <sup>-1</sup>	41
18.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO DE 1500 a 1400 cm <sup>-1</sup>	42
19.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO DE 1350 a 1250 cm <sup>-1</sup> . A. CRISTAL      B. LIQUIDO	43
20.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO DE 1250 a 1100 cm <sup>-1</sup> . A. CRISTAL      B. LIQUIDO	44
21.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL DE 1100 a 950 cm <sup>-1</sup>	45
22.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO DE 100 a 950 cm <sup>-1</sup>	46

23.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL DE 950 a 800 $\text{cm}^{-1}$	47
24.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO DE 950 a 800 $\text{cm}^{-1}$	48
25.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL DE 800 a 650 $\text{cm}^{-1}$	49
26.	ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO DE 800 a 650 $\text{cm}^{-1}$	50
27.	ESPECTROS INFRARROJOS DE DERIVADOS METILADOS DE ESTIRENO. ESTADO LIQUIDO. A. ALFA. C. BETA ESTADO SOLIDO B. ALFA D. BETA	52
28.	ESPECTRO INFRARROJO DE $\alpha$ -METILESTIRENO EN LA REGION DE 1700 a 1100 $\text{cm}^{-1}$ . A. ESTADO LIQUIDO B. ESTADO SOLIDO (CRISTAL)	53
29.	ESPECTRO INFRARROJO DE $\alpha$ -METILESTIRENO A. REGION 1000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ ESTADO LIQUIDO B. REGION 1000 a 600 $\text{cm}^{-1}$ ESTADO SOLIDO (CRISTAL)	54
30.	ESPECTRO INFRARROJO DE $\beta$ -METIL ESTIRENO EN LA REGION 1700 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ . A. ESTADO LIQUIDO B. ESTADO SOLIDO (CRISTAL)	55
31.	ESPECTRO INFRARROJO DE $\beta$ -METIL ESTIRENO A. REGION 900 a 400 $\text{cm}^{-1}$ ESTADO LIQUIDO B. REGION 900 a 600 $\text{cm}^{-1}$ ESTADO SOLIDO (CRISTAL)	56
32.	DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATOMOS Y COORDENADAS INTERNAS DEL MONOFLUOROETILENO. A. EN EL PLANO. B. FUERA DEL PLANO	89



33.	DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATOMOS Y COORDENADAS INTERNAS DEL 1,1-DIFLUOROETILENO: A. EN EL PLANO. B. FUERA DEL PLANO	99
34.	DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATOMOS Y COORDENADAS INTERNAS DE CIS-DIFLUOROETILENO A. EN EL PLANO.            B. FUERA DEL PLANO	114
35.	DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATOMOS Y COORDENADAS INTERNAS DE TRANS-DIFLUOROETILENO A. EN EL PLANO            B. FUERA DEL PLANO	127
36.	DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATOMOS Y COORDENADAS INTERNAS DE TRIFLUOROETILENO A. EN EL PLANO            B. FUERA DEL PLANO	140
37.	GRAFICO COEFICIENTES DE PARTICIPACION (C) VERSUS DISTANCIA INTERNUCLEAR ( $r$ ) PARA ALGUNOS COMPUESTOS DE CARBONO Y SILICIO	161
38.	DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATOMOS Y COORDENADAS INTERNAS EN EL PLANO MOLECULAR DE ESTIRENO; VARIACIONES DE ENLACE	171
39.	DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATOMOS Y COORDENADAS INTERNAS EN EL PLANO MOLECULAR DE ESTIRENO: VARIACIONES DE ANGULOS	172
40.	COORDENADAS INTERNAS FUERA DEL PLANO MOLECULAR PARA ESTIRENO	173
41.	EJES CARTESIANOS Y MOMENTOS DE INERCIA PRINCIPALES PARA ESTIRENO	175

42. REPRESENTACION ESQUEMATICA DE ALGUNAS CONSTANTES DE FUERZA  
DIAGONALES DE ESTIRENO

191

## RESUMEN

En la primera parte de esta tesis se calcularon las constantes de fuerza y coeficientes de participación de la serie mono-fluoro-, 1,1 - difluoro-, cis-difluoro-, trans-difluoro y trifluoroetileno. Los campos de fuerza se obtuvieron a través del método iterativo autocohérente utilizando sólo las frecuencias vibracionales de dos de sus derivados isotópicos.

Con el campo potencial se calcularon las constantes vibracionales moleculares: constantes de coriolis, de distorsión centrífuga y defectos de inercia para los difluoroetilenos; las amplitudes medias de vibración calculadas para todas las moléculas de la serie presentan valores característicos.

Las constantes vibracionales calculadas son consistentes con los datos experimentales disponibles. El valor promedio de los coeficientes de participación del enlace C-F se correlaciona muy bien con la distancia internuclear.

En la segunda parte se realiza un análisis vibracional de la molécula de estireno y de los derivados  $\alpha$ - y  $\beta$ -metilados; este contempla el registro de los espectros Raman en estado líquido e infrarrojo en gas, líquido y por primera vez los espectros en sólido (cristal).

Se calcularon sus frecuencias fundamentales y se propone una asignación de sus modos normales a través del cálculo vibracional. El campo potencial obtenido y los coeficientes de participación interpretan bien el espectro vibracional de estireno y sus derivados isotópicos y permite proponer una asignación de  $\alpha$ - y  $\beta$ -metilestireno.

CAPITULO I

INTRODUCCION

## INTRODUCCION

La espectroscopía infrarroja es una herramienta fundamental en química. En particular, los trabajos relacionados con medición, asignación, y cálculo de constantes vibracionales son de gran interés ya que es posible encontrar valores característicos para diferentes pares de átomos o grupos funcionales.

La teoría de las vibraciones características permite poner en evidencia la existencia de algunos grupos atómicos, incluso en sistemas moleculares complejos, sean estos productos de síntesis, productos naturales, productos de reacción, etc.

El análisis teórico de los datos experimentales espectroscópicos proporcionan información adicional sobre la estabilidad y reactividad de los sistemas químicos en estudio.

En química el uso de constantes de fuerza en relaciones semiempíricas se ha hecho una práctica común. Así por ejemplo el campo potencial molecular,  $F$ , es el punto de partida en el cálculo de constantes vibracionales moleculares, momentos de enlace, parámetros electroópticos y otras magnitudes espectroscópicas.

El problema fundamental es resolver el determinante secular

$$/GF - E \lambda / = 0 \quad /1/$$

donde  $G$  y  $F$  son matrices con la información cinética y potencial respectivamente,  $E$  es una matriz unitaria y  $\lambda$  es una matriz con la información de las frecuencias experimentales. Este determinante surge de la ecuación matricial en la teoría de las vibraciones moleculares: (1)

$$GFL = L \Lambda \quad /2/$$

su resolución se conoce como el problema vibracional inverso.

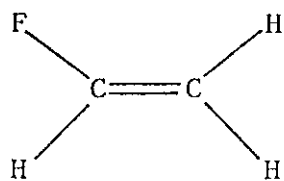
Diversas aproximaciones de cálculo para un sistema molecular determinado generan valores numéricos de constantes de fuerza similares en magnitud. Es así como el químico no especialista en esta área, se enfrenta al problema de elección adecuada de valores disponibles en la literatura. Esta es una buena razón en favor de una sistematización de dichas constantes en series de moléculas poliatómicas.

Varios métodos semiempíricos se han propuesto en la literatura para solucionar el problema vibracional inverso. Sin embargo, este número se reduce rápidamente si se pone como condición necesaria, que las constantes de fuerza obtenidas interpreten el espectro vibracional de los derivados isotópicos, como consecuencia de la aproximación de Born-Oppenheimer (1). Debería hacerse notar, que el conocido método Urey-Bradley (2) no da resultados consistentes (3) y además, existen algunas declaraciones polémicas en su formulación, como lo ha explicado Volkenstein y Col (4).

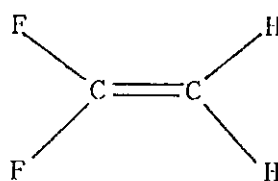
La solución semiempírica del problema vibracional inverso requiere de la asignación de las frecuencias espectrales y otros parámetros vibratoriales. Cada método de cálculo depende de los valores de frecuencias u otras constantes entregadas para realizar el cálculo, es decir, los valores de frecuencias experimentales deberán corresponder lo más fielmente a los valores de los modos normales de vibración del sistema molecular en estudio. Por esa razón, antes de enfrentar el cálculo de constantes vibratoriales es necesario disponer de un acabado trabajo experimental con el fin de determinar los valores de frecuencias vibratoriales lo más correctamente.

En la primera parte de este trabajo se investiga la consistencia de los resultados del campo potencial obtenido por el método iterativo auto-consistente propuesto por Panchenko y Col (5) en series de moléculas, para las cuales, es posible disponer de valores experimentales suplementarios a las frecuencias vibratoriales, tales como: amplitudes medias de vibración, constantes de coriolis, intensidades y constantes de distorsión

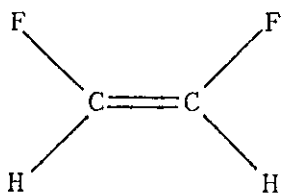
centrífuga. Para el desarrollo de esta etapa se ha elegido la serie de los derivados fluorados de etileno. En esta parte se realiza el estudio sistemático de constantes vibracionales moleculares en los siguientes compuestos:



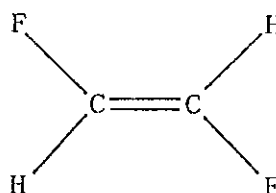
Mono-fluoroetileno



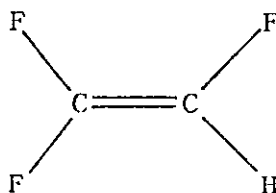
1,1-di-fluoroetileno



Cis-difluoroetileno



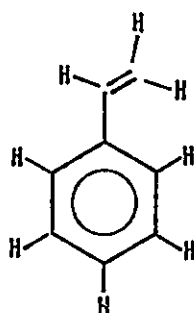
Trans-difluoroetileno



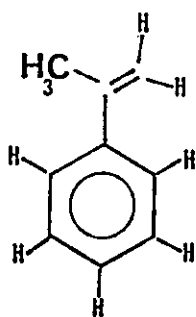
Tri-fluoroetileno



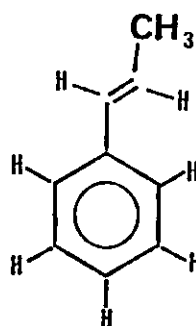
En la segunda etapa de este trabajo, se hace un estudio vibracional de un sistema molecular más complejo el cual contiene el doble enlace e tilénico conjugado al sistema aromático, el interés en esta etapa, es estudiar la transferibilidad de las constantes de potencial obtenidas en sistemas simples de tal forma de delimitar la caractericidad de los valores obtenidos para grupos análogos. Además, se estudia el efecto de la conjugación sobre los valores de dichas constantes. El sistema elegido en esta etapa fue: estireno y los derivados metilados, alfa y beta.



Estireno o Etilbenceno



$\alpha$ -Metilestireno



$\beta$ -metilestireno

Para la realización de esta etapa del trabajo, fue necesario completar el estudio experimental vibracional de estireno. Además, los resultados experimentales obtenidos en este sistema, permiten realizar una asignación vibracional de éste y el de los derivados metilados anteriormente mencionados.

Hay que hacer notar que nuestro interés en esta parte del trabajo , no fue el refinamiento de las constantes de fuerza usando los valores suplementarios, sino, por el contrario, pretendemos mostrar la eficacia del método iterativo de cálculo para entregar estas constantes, cuando no se disponga de datos experimentales suplementarios.

## CAPITULO II

### ANALISIS BIBLIOGRAFICO

1. DERIVADOS FLUORADOS DEL ETILENO
2. ESTIRENO Y SUS DERIVADOS METILADOS  $\alpha$  Y  $\beta$  .

## ANALISIS BIBLIOGRAFICO

## 1. DERIVADOS FLUORADOS DEL ETILENO

Los derivados fluorados del etileno han sido intensamente estudiados, tanto desde el punto de vista experimental como teórico. Los primeros trabajos sobre el espectro vibracional de estos compuestos datan de los años 1945 a 1960. Estos trabajos se realizaron con el objeto de proporcionar evidencia de sus frecuencias vibracionales, es decir, caracterizar sus principales regiones de absorción.

Desde el punto de vista espectroscópico, estos trabajos proporcionan información limitada, ya que, está de acuerdo a la tecnología de la época. Estos sistemas con posterioridad han sido nuevamente estudiados por otros autores, con equipos de mejor resolución y por ende, se dispone de datos vibracionales más completos.

A) Monofluoroetileno:

Los dos primeros trabajos sobre monofluoroetileno, incluyendo estudios en derivados isotópicos (deuterados), son de Back y Christensen (6) y de Pitzer y Freeman (7). En estos trabajos se proponen las asignaciones vibracionales que aparecen en la tabla 1.

Posteriormente, los trabajos experimentales de Elst y Col. (8) y Smith y Guillory (9) han contribuido a mejorar las asignaciones propuestas sobre la base de un trabajo experimental más completo, utilizando equipos de alta resolución y además, recurriendo a la técnica de matrices a baja temperatura. Sus aportes aparecen en la tabla 1.

Desde el punto de vista teórico, esta molécula ha sido el centro de trabajos relacionados con el cálculo de coordenadas normales empleando

Tabla 1. FRECUENCIAS VIBRACIONALES FUNDAMENTALES PARA EL MONOFLUOROETILENO, en  $\text{cm}^{-1}$ .

$\nu$	Ref. (6)	Ref. (8)	Ref. (9)
1	3150	3135	
2	3115	3110	
3	3080	3080	
4	1654	1650	1656.2
5	1380	1393	
6	1306	1306	1304.8
7	1156	1153	1157.3
8	929	932	922.5
9	483	483	489.8
10	(940)	930	929.1
11	863	864	863.3
12	711	715	712.7

Tabla 2. CONSTANTES DE FUERZA DIAGONALES PARA MONOFLUOROETILENO.  
Ref. (10) en  $\text{m}^2\text{dinas}/\text{A}^\circ$

INTERACCION	VALOR
F11	10.980
F22	6.694
F33	5.364
F44	5.404
F55	5.404
F66	0.315
F77	0.438
F88	0.237
F99	0.343
F10 10	0.255
F11 11	0.512
F12 12	0.267

fundamentalmente un campo de fuerza de valencia modificado (8, 10). La tabla 2 resume los valores diagonales reportados para esta molécula.

La estructura geométrica y parámetros moleculares de esta molécula, obtenidos tanto de estudios de microondas como de difracción de electrones, han sido proporcionados por Lide y Christensen (11), Laurie, (12), Carlos y Col. (13) y por Huisman y Col. (14). En la tabla 3 se resumen los parámetros moleculares reportados. En los trabajos (13 y 14) además se reportan datos de amplitudes medias de vibración.

#### B) 1,1 Difluoroetileno

El 1,1-difluoroetileno vibracionalmente ha sido estudiado por Scherer y Overend (15), Edgell y Ultee (16). Scherer y Overend incluyen por primera vez datos vibracionales de derivados isotópicos.

Con posterioridad Andrews y Guillory (17) han realizado estudios de resonancia Fermi en la región de los  $1700\text{ cm}^{-1}$ . La tabla 4 resume las frecuencias vibracionales reportadas para esta molécula. Desde el punto de vista teórico, este sistema ha sido estudiado por Freeman y Henshall (18) quienes han estimado un campo potencial para las vibraciones en el plano molecular utilizando un campo de fuerza de valencia modificado.

Jeyapandian y Savari Raj (19) calcularon algunas constantes espectroscópicas utilizando una función potencial tipo Urey-Bradley. Oskam y Elst (20) realizaron un análisis de coordenadas normales utilizando un campo de fuerza valencia modificado. En la tabla 5 se resumen las constantes de fuerza diagonales para esta molécula.

Los parámetros geométricos han sido reportados por Laurie y Col. (21) Una reinvestigación de la estructura molecular ha sido presentada por Carlos y Col. (13) y por Mijlhoff y Col. (22) utilizando difracción de electrones. La tabla 6 resume los parámetros moleculares.

Tabla 3. PARAMETROS GEOMETRICOS(\*) PARA EL MONOFLUOROETILENO

Parámetros	Ref. (11)	Ref. (13)	Ref. (12)	Ref. (14)
$r_C = c$	1.329	1.333	1.332	1.330
$r_C - F$	1.347	1.348	1.348	1.351
$r_C - H$	1.082	1.076	1.071	1.107
$r_C - H_{\text{Trans}}$	1.077	1.085	1.079	1.097
$r_C - H_{\text{Cis}}$	1.087	1.090	1.086	1.108
$\angle C=C-F$	120.8	120.9	121.2	121.5
$\angle F-C-H$	110.0	111.4	117.9	107.7
$\angle H-C-H$	120.1	114.7	120.5	120.9

(\*) Distancias en Angstroms y ángulos en grados.

Tabla 4. FRECUENCIAS VIBRACIONALES FUNDAMENTALES PARA EL 1,1-DIFLUORO-ETILENO en  $\text{cm}^{-1}$ .

$\nu$	Ref. (15)	Ref. (16)	Ref. (17)
1	3060	3060	
2	3103	3103	
3	1734	1728	1721
4	1302	1302	1289
5	926	926	
6	1359	1380	
7	955	955	
8	550	550	
9	438	438	440
10		803	
11		611	
12		714	



Tabla 5. CONSTANTES DE FUERZA DIAGONALES PARA 1,1 DIFLUOROETILENO, en mdinas/A°.

INTERACCION	Ref. (18)	Ref. (19)	Ref. (20)
F <sub>11</sub>	8.509	8.437	10.219
F <sub>22</sub> = F <sub>33</sub>	7.175	4.743	6.762
F <sub>44</sub> = F <sub>55</sub>	5.252	4.956	5.197
F <sub>66</sub>	1.552	0.048	0.752
F <sub>77</sub>	0.524	0.356	0.242
F <sub>88</sub>	0.707	0.257	0.491
F <sub>99</sub>	0.367	0.278	0.320
F <sub>10 10</sub>			0.313
F <sub>11 11</sub>			0.095
F <sub>12 12</sub>			0.092

Tabla 6. PARAMETROS GEOMETRICOS (\*) PARA EL 1,1-DIFLUOROETILENO

Parámetro	Ref. (21)	Ref. (13)	Ref. (22)	Ref. (22)
r <sub>C = C</sub>	1.315	1.316	1.321	1.340
r - C - F	1.323	1.324	1.338	1.315
r - C - H	1.079	1.075	1.090	108.8
∠ F-C-F	109.0	109.4	110.0	110.6
∠ H-C-H	121.7	119.2	120.0	122.0

(\*) Distancias en A° y ángulos en grados.



C) Cis- y Trans-difluoroetileno:

Los primeros estudios vibracionales, de Cis- y Trans-difluoroetileno corresponden a estudios con equipos de bajo poder de resolución (23, 24, 25), el trabajo más completo sobre estas dos moléculas, el cual incluye datos vibracionales de isótopos derivados, ha sido realizado por Craig y Overend (26). La tabla 7 resume las frecuencias asignadas. En este trabajo además se calcula un campo potencial tipo Urey-Bradley para las vibraciones en el plano molecular. Utilizando los datos vibracionales reportados por estos autores, Oskam y Elst (20) han realizado un análisis de coordenadas normales sobre la base de un campo de fuerza de valencia modificado. En la tabla 8 se muestran los valores diagonales reportados para estas moléculas.

La estructura molecular, ha sido reinvestigada en los últimos años por Van Schaick (27), Carlos y Col. (13) y por Spelbos y Col. (28). Un resumen de dichos parámetros aparecen en la tabla 9.

D) Trifluoro Etileno:

El trifluoroetileno ha sido estudiado experimentalmente por Mann y Col. (29); en este trabajo se realiza una asignación vibracional la cual incluye datos de isótopos derivados. En la tabla 10 se dan los valores de frecuencia reportados.

La estructura molecular ha sido reportada por Duncan y Allan (30), por Carlos y Col. (13) y más recientemente por Mom y Col. (31). La tabla 11 resume los parámetros moleculares propuestos.

Para este sistema molecular no existen datos de campo de potencial reportados en la literatura.

Tabla 7. FRECUENCIAS VIBRACIONALES FUNDAMENTALES PARA CIS- Y TRANS-  
DIFLUOROETILENO, en  $\text{cm}^{-1}$ . Ref. (26).

Cis-	$\nu$	Trans-
3136	1	3114
3122	2	3111
1716	3	1694
1374	4	1286
1263	5	1274
1130	6	1159
1015	7	1123
769	8	548
237	9	341
839	10	875
756	11	788
495	12	329

Tabla 8. CONSTANTES DE FUERZA DIAGONALES PARA CIS- Y TRANS- DIFLUORO-  
ETILENO, en  $\text{mdinas}/\text{A}^\circ$ .

INTERACCION	cis-	trans-	cis-	trans-
F <sub>11</sub>	8.00	8.00	10.266	10.087
F <sub>22</sub>	4.80	4.80	5.346	5.337
F <sub>33</sub>	5.20	5.20	6.712	6.837
F <sub>44</sub>	4.80	5.20	5.346	6.837
F <sub>55</sub>	5.20	4.80	6.712	5.337
F <sub>66</sub>	0.32	0.32	0.386	0.344
F <sub>77</sub>	0.17	0.17	0.426	0.472
F <sub>88</sub>	0.32	0.17	0.386	0.472
F <sub>99</sub>	0.17	0.32	0.426	0.344
F <sub>10 10</sub>	0.347	0.362	0.195	0.187
F <sub>11 11</sub>	0.460	0.551	0.038	0.054
F <sub>12 12</sub>	0.141	0.0534	0.148	0.157

Ref. (26)

Ref.(21)

Ref.(21)

Tabla 9. PARAMETROS GEOMETRICOS(\*) PARA CIS- Y TRANS- DIFLUOROETILENO

	cis-			trans-	
	$r_C = C$	1.311	1.331	1.330	1.320
$r_C - F$	1.332	1.335	1.342	1.338	1.344
$r_C - H$	1.100	1.084	1.099	1.088	1.080
$\angle C = C - H$	127.0	121.6	124.1	125.0	129.3
$\angle C = C - F$	125.5	123.7	122.0	119.8	119.3

Ref.(27) Ref.(13) Ref.(28) Ref.(27) Ref.(13)

(\*) Distancias en Å° y ángulos en grados

Tabla 10. FRECUENCIAS VIBRACIONALES FUNDAMENTALES PARA TRIFLUOROETILENO en  $cm^{-1}$ .

J	Ref. (29)
1	3150
2	1788
3	1362
4	1264
5	1171
6	929
7	623
8	485
9	232
10	750
11	555
12	305

Tabla 11. PARAMETROS GEOMETRICOS\* PARA EL TRIFLUOROETILENO

	Ref. (30)	Ref. (13)	Ref. (31)
$r_C = c$	1.320	1.309	1.341
$r_C - F$	1.320	1.336	1.316 1.342
$r_C - H$	1.080	1.073	1.100
$C = C - H$	122.0	118.8	123.0
$C = C - F$	124.0	125.4	124.0

\* Distancias en Å y ángulos en grados.

Los derivados fluorados del etileno, han sido estudiados desde el punto de vista mecano-cuántico, en especial los derivados con mayor simetría. Los trabajos de Kollman (32), Binkley y Pople (33), Bock y Col. (34, 35) y Meyer (36) por nombrar los más recientes, están centrados en estudios de estabilidad de estas moléculas.

En el trabajo de Bock y Col. (34) se hace un estudio del campo de fuerza armónico y de las frecuencias vibracionales para Cis- y Transdifluoroetileno a través de un cálculo "ab-Initio". Los valores reportados para las frecuencias vibracionales están dentro del 10-15% del valor experimental para los valores escalados con algunos parámetros, estos valores escalados son corregidos modificando: los valores diagonales de constantes de fuerza y también los no diagonales. Los valores no escalados sobrestiman los valores de frecuencia vibracional en un 10 a un 25% del valor experimental.

## 2. ESTIRENO Y SUS DERIVADOS METILADOS $\alpha$ Y $\beta$ .

### A) Estireno:

Los primeros trabajos relacionados con datos vibracionales datan de 1930. Lespieau y Bourgel (37,38) hacen en ese año un estudio vibracional del estireno; el aporte de estos autores fue de dar a conocer por primera vez los espectros infrarrojos y Raman para esta molécula. En este trabajo no se hizo una asignación del espectro vibracional observado.

Pitzer y Col. (39) hacen un estudio de las propiedades termodinámicas de este sistema; estos autores intentan por primera vez una asignación vibracional para este compuesto. Los datos propuestos son utilizados para calcular funciones termodinámicas, empleando mecánica estadística y se comparan los valores obtenidos con datos de mediciones termodinámicas calorimétricas.

Entre 1965 - 1968, Fateley y Col. (40, 41) enfocan el problema torsional de estirenos utilizando datos vibracionales obtenidos de estudios en el infrarrojo lejano, lo que mejora el conocimiento de su espectro vibracional.

En 1970, aparecen los primeros trabajos sobre derivados isotópicos. Sin ser un trabajo completo, los estudios de Mross y Zundel (42, 43) en estireno- $d_0$  y estireno- $d_8$ , son un buen aporte al conocimiento vibracional de este sistema.

Carreira y Towns (44), en el año 1975, estudian el espectro Raman de estireno en fase gaseosa. Basándose en un estudio de sobretonos, observados a baja energía, logran estimar una frecuencia vibracional asignable al modo torsional.

El segundo trabajo utilizando otros derivados isotópicos es reportado por Condirston y Laposa (45); en él hay información vibracional en estado líquido de estireno- $d_0$ , estireno- $d_3$ , estireno- $d_5$  y estireno- $d_8$ . Sobre la base de los espectros infrarrojo y Raman de estos compuestos presentan una asignación. Más tarde, Manzer y Col. (46), Green y Harrison (47), Gilson y Col. (48), hacen pequeños aportes al trabajo vibracional, para este sistema, con datos espectroscópicos en fase gaseosa y también con datos de otros derivados isotópicos.

Finalmente, el trabajo más reciente sobre estireno y derivados ha sido reportado por Marchand y Quintard (49); estos autores realizan un estudio experimental incluyendo derivados isotópicos no estudiados hasta ese momento. La tabla 12 resume los diferentes aportes vibracionales. Un análisis de coordenadas normales utilizando un campo de fuerza valencial y recurriendo a los datos experimentales de ocho (8) compuestos estudiados, se incluye en (49), el campo de fuerza propuestos de 87 constantes de fuerza es de tipo valencial y redinado por ajuste de cuadrados mínimos, sobre la base de las frecuencias.

TABLA 12 FRECUENCIAS VIBRACIONALES FUNDAMENTALES DE ESTIRENO, en  $\text{cm}^{-1}$ .

$\nu$ \ Ref.	39	42, 43	45	46	47	48	49
1	3080	3087	3106	3087	3091	3106	3080
2	3080	3080	3091	3080	3084	3091	3080
3	3062	3059	3084	3059	3081	3084	3063
4	3050	3045	3061	3045	3061	3061	3060
5	3050	3029	3055	3029	3057	3055	3057
6	3050	3009	3029	3009	3012	3029	3028
7	3047	3008	3009	2979	2985	3009	3010
8	3046	2978	2981	2940	2920	2981	2982
9	1640	1630	1630	1630	1634	1630	1631
10	1636	1600	1600	1576	1602	1600	1602
11	1601	1574	1575	1541	1575	1575	1577
12	1581	1494	1494	1492	1496	1494	1497
13	1495	1448	1450	1446	1451	1450	1450
14	1415	1413	1411	1413	1416	1411	1413
15	1320	1334	1334	1386	1339	1334	1333
16	1301	1318	1303	1315	1318	1301	1317
17	1280	1304	1289	1245	1304	1289	1290
18	1204	1203	1203	1182	1205	1203	1203
19	1181	1180	1181	1156	1182	1181	1180
20	1172	1155	1156	1108	1157	1156	1156
21	1155	1081	1083	1081	1083	1083	1083
22	1070	1019	1032	1032	1033	1032	1030
23	1030	998	1019	1019	1021	1019	1020
24	999	982	999		1000	999	999
25	777	909	776	776	776	776	775
26	622	776	621	620	621	621	642
27	510	620	554		559	554	618
28	442	440	442	440	443	442	435
29	240	239	241	239	238	241	237
30	990	991	992	982	992	992	990
31	988	982	985	909	982	985	988
32	940	909	970		940	970	980
33	908	838	909	838	909	909	905
34	900	772	909	772	900	909	905
35	835	698	841	698	839	841	840
36	730	679	776	679	776	776	775
37	690	554	699	554	696	699	695
38	560	500	640	500	560	640	553
39	442		433		442	433	450
40	416	338	407	338	400	407	400
41	212	215	212	213	211	212	214
42			76			43	



Los parámetros geométricos de estireno, no han sido medidos, pero en la literatura se encuentran los relacionados con estudios de microondas y difracción de electrones en derivados de este sistema. (50-52).

Desde el punto de vista de la espectroscopía electrónica el estireno ha sido bastante estudiado; un resumen de los trabajos hasta 1977 se ha presentado anteriormente (53). Con posterioridad a este resumen, han aparecido un gran número de trabajos (54-59) relacionados con el estudio de su estructura electrónica y especialmente centrados en la caracterización de los estados excitados más bajos, y también con el estudio de la rotación interna del enlace C-C.

Recientemente, Marconi (60), ha publicado un estudio sobre la naturaleza de los estados electrónicos más bajos de estireno mediante un cálculo del espectro de resonancia Raman y el de su contorno. Con el objeto de describir más apropiadamente los espectros de resonancia Raman de este sistema molecular, se hace mención en este trabajo, sobre la necesidad de realizar cálculos de campo de fuerza más exactos y cálculos teóricos con interacción de configuraciones más extensos.

#### B) Derivados metilados del estireno $\alpha$ y $\beta$ .

Los derivados de estireno han sido poco estudiados desde el punto de vista vibracional (41, 61, 62). En particular, trabajos en infrarrojo o Raman sobre los derivados metilados o halogenados en posición alfa o beta no han sido reportados.

## CAPITULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

1. REACTIVOS
2. INSTRUMENTOS
3. TECNICAS Y RESULTADOS  
EXPERIMENTALES

3

## 1. REACTIVOS:

Los compuestos utilizados en esta parte del trabajo estireno,  $\alpha$ -metil estireno y  $\beta$ -metil estireno (trans) fueron productos comerciales Aldrich. Debido a que estos reactivos contienen un inhibidor de la polimerización fue necesario purificarlos por destilación al vacío. Las principales constantes físicas para estos compuestos aparecen en la tabla 13.

Tabla 13. CONSTANTES FISICAS DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS

COMPUESTO	P <sub>f</sub> °C	P <sub>eb</sub> °C	$n_D^{20}$
ESTIRENO	- 31	145 - 146	1.5460
$\alpha$ -METILESTIRENO	- 24	166 - 168	1.5378
$\beta$ -METILESTIRENO	- 20	175	1.5497

## 2. INSTRUMENTOS

### A. INFRARROJO

En el estudio vibracional desarrollado en este trabajo, fue necesario emplear un espectrofotómetro con una buena resolución; para esto, se contó con el equipo de nuestro laboratorio, el modelo 621 de la marca Perkin-Elmer.

Las mediciones se hicieron en condiciones normales y con alta resolución desde  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ . La exactitud en la medición para el registro de los compuestos en estado líquido y cristal (líquido enfriado) fue realizada calibrando el equipo con un film de  $0.05\text{ mm}$  de poliestireno; para las medidas en fase gaseosa, la calibración fue hecha con vapor de agua, anhídrido carbónico, monóxido de carbono y amoníaco, dependiendo de la región espectral (63). También con el fin de obtener mejor exactitud en las mediciones, se expandió la escala de frecuencia en un factor 5 (cinco).

### B. RAMAN

Como complemento a la información obtenida en Infrarrojo, se dispuso de los datos obtenidos en un espectrofotómetro Raman Laser Perkin Elmer, modelo LR-3, equipado con una fuente Laser de He/Ne, modelo 5230. La línea de excitación empleada fue  $6328\text{ \AA}$  con una potencia de salida de 8 miliwatt. Se utilizó un polarizador para obtener información del grado de polarizabilidad de las líneas Raman observadas.

Las mediciones se realizaron sólo en el estado líquido.

### 3. TECNICAS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

<sup>1</sup>Estado Gaseoso. En el registro de los espectros Infrarrojo en estado gas, se emplearon celdas de  $10\text{ cm}$  de paso óptico equipadas con ventanas de bromuro de potasio. En estas condiciones experimentales se resuelven los contornos de las bandas lo que permite obtener información acerca de la simetría de los modos normales. La concentración de los compuestos en las celdas fue equivalente a su presión de vapor, a la temperatura de registro.

El llenado de las celdas fue realizado evacuando previamente la celda con una bomba rotatoria y luego conectándola a un compartimiento con el compuesto a estudiar.

En las Figs. 1 - 4, se muestran los espectros de los compuestos estudiados. Todas las mediciones, fueron hechas a temperatura ambiente.

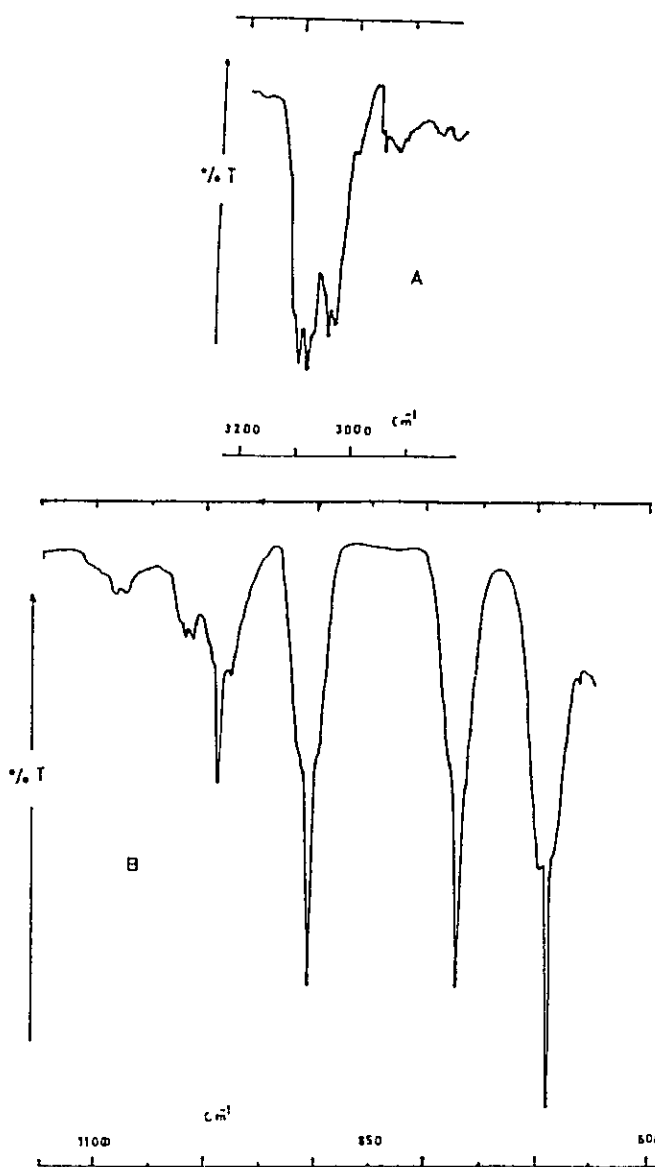


FIGURA 1. ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO GAS: A. REGION ESTIRAMIENTO C-H.  
B. REGION 1150 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

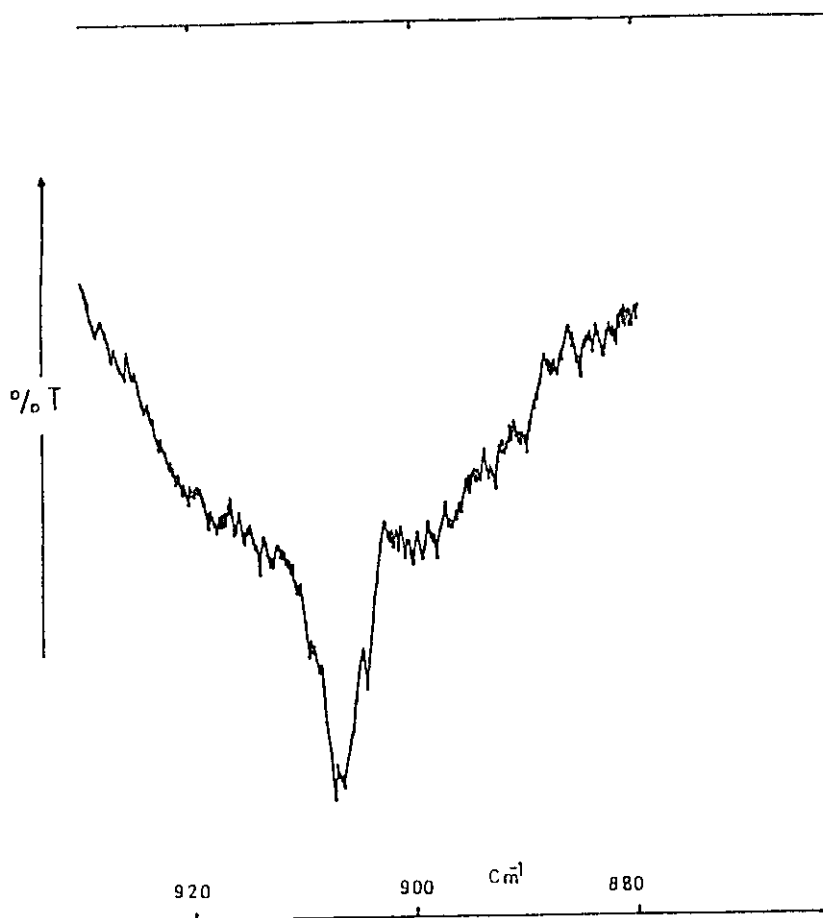


FIGURA 2. BANDA INFRARROJA DE ESTIRENO A 908 cm<sup>-1</sup>.

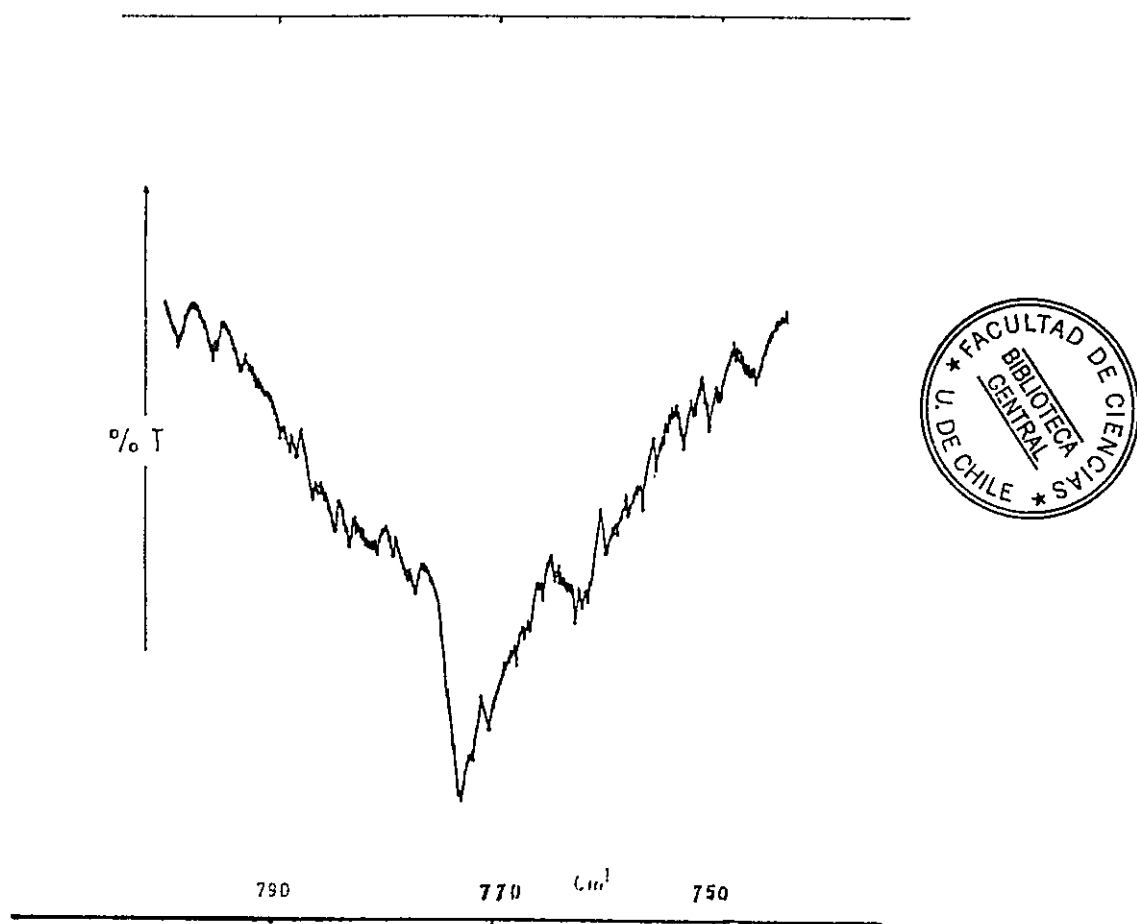


FIGURA 3. BANDA INFRARROJA DE ESTIRENO A  $773 \text{ cm}^{-1}$ .

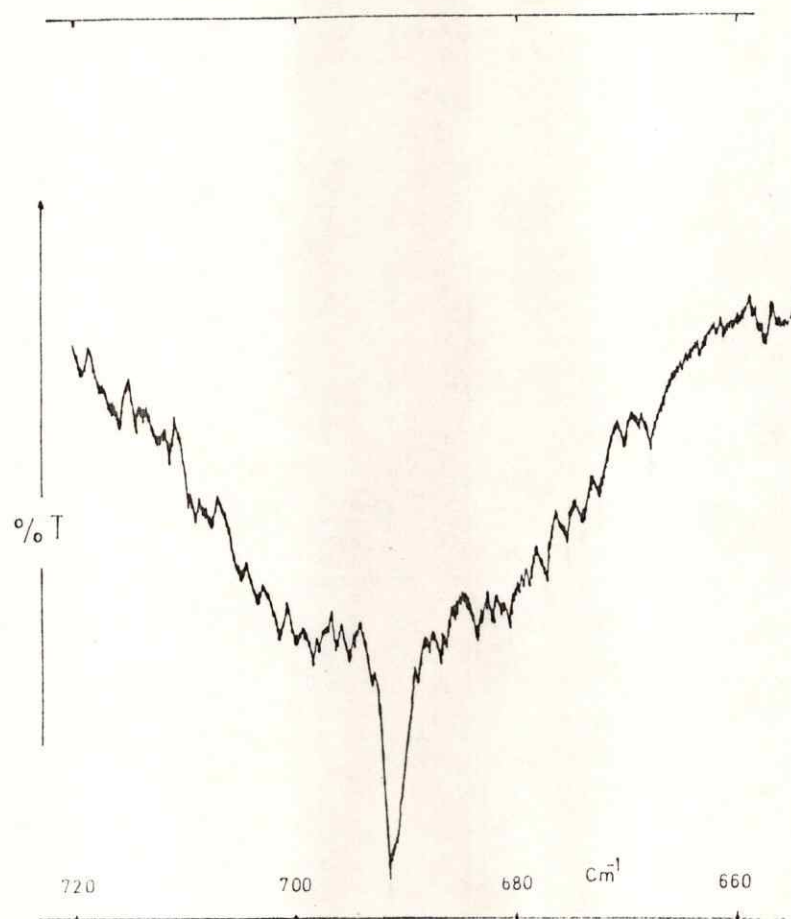


FIGURA 4. BANDA INFRARROJA DE ESTIRENO A  $693 \text{ cm}^{-1}$ .



Estado líquido. Los espectros de los compuestos en estado líquido fueron registrados en celdas de 0.025, 0.050 y 0.015 mm de espesor; se emplearon ventanas de KBr y CsI como soporte. El espectro fue expandido por zonas para tener una mejor información de la intensidad relativa de las bandas y de su máximo.

En las Figs. 5 y 6, se muestran los espectros Infrarrojo.

En las Figs. 7 y 8 se muestran los espectros Raman.

Estado sólido. Para el registro de espectros Infrarrojo a bajas temperaturas se construyó una celda enfriada por medio de aire o nitrógeno líquido. En la Fig. 9 se muestra un esquema de la celda empleada. Con esta celda fue posible registrar los espectros de los compuestos a temperaturas inferiores a la de solidificación de los compuestos. En todos los casos, se usó aire líquido como agente refrigerante.

Los espectros infrarrojos de los sólidos obtenidos por un enfriamiento lento de los líquidos, resultaron en todos los casos reproducibles.

En la Fig. 10, se compara el espectro Infrarrojo de estireno líquido y sólido en la zona de las vibraciones de estiramiento carbono-hidrógeno.

En las Figs. 11 y 12, se muestran los espectros de los compuestos estudiados en estado sólido (cristal).

La celda empleada en esta etapa, fue equipada con espaciadores de 0.015 mm de espesor.

Al comparar los espectros infrarrojos del estado líquido con los del estado sólido para el estireno, Figuras 13 al 26, se observan cambios significativos de la intensidad relativa de las bandas. Se observa también que en ciertas regiones hay desdoblamiento de bandas. Ambos fenómenos son el resultado en general del descenso poblacional al disminuir la temperatura y en particular debido a la existencia de isomería conformacional.

Para los compuestos estudiados no se han informado transiciones de fases que pudieran ocurrir a bajas temperaturas.

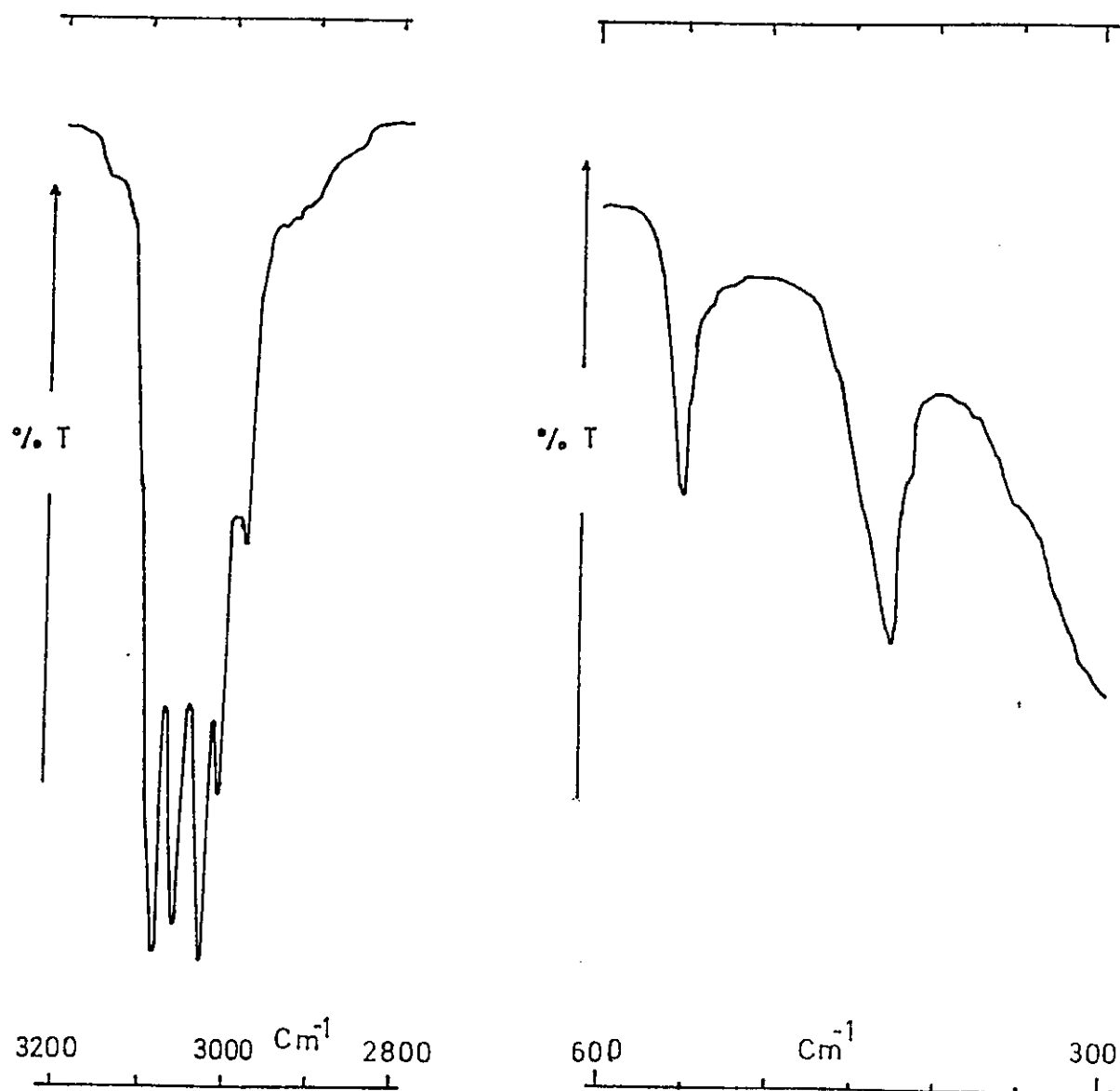


FIGURA 5. ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO EN LA REGION 3200 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  Y REGION 600 a 300  $\text{cm}^{-1}$ .

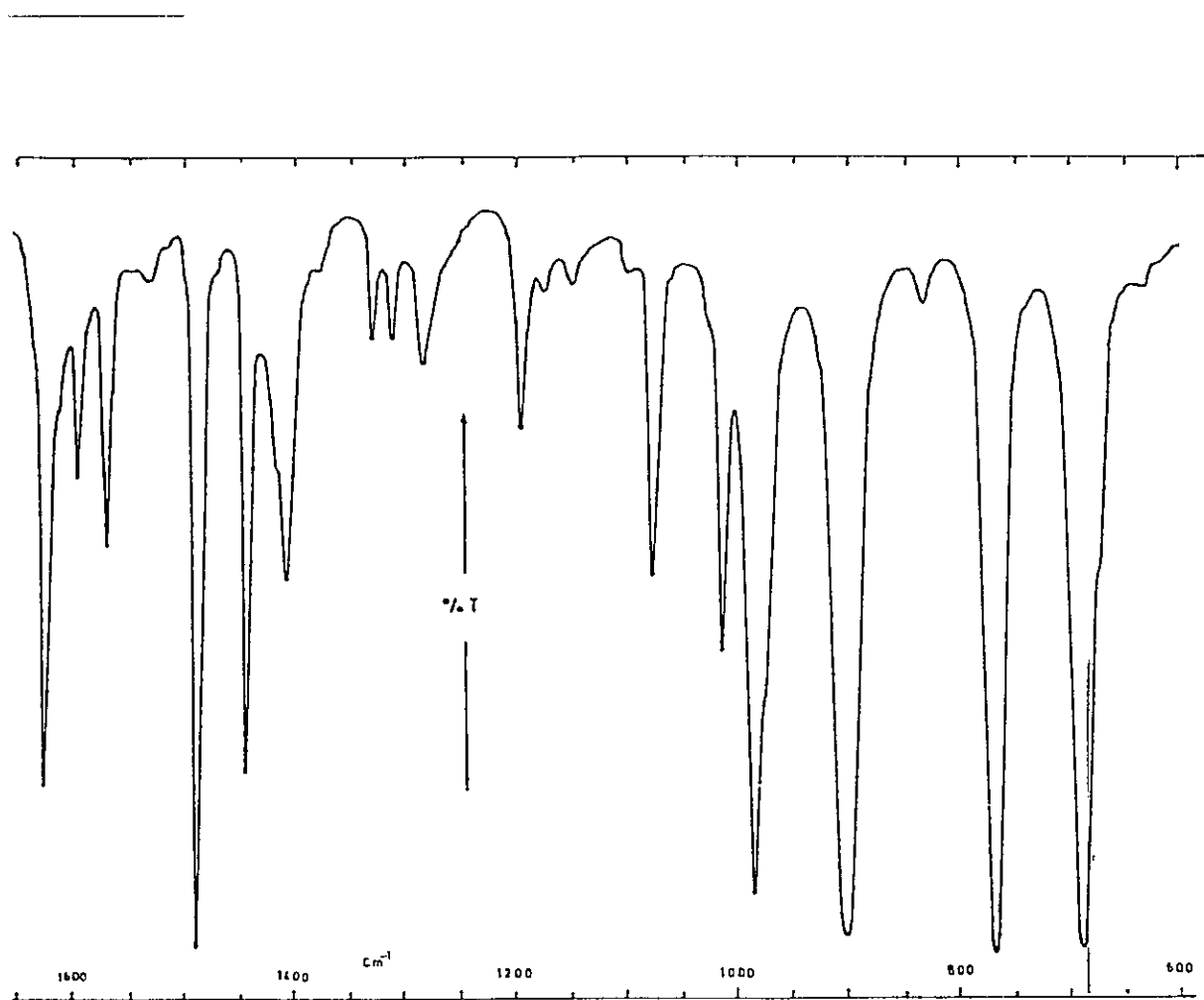


FIGURA 6. ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO DESDE 1650 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

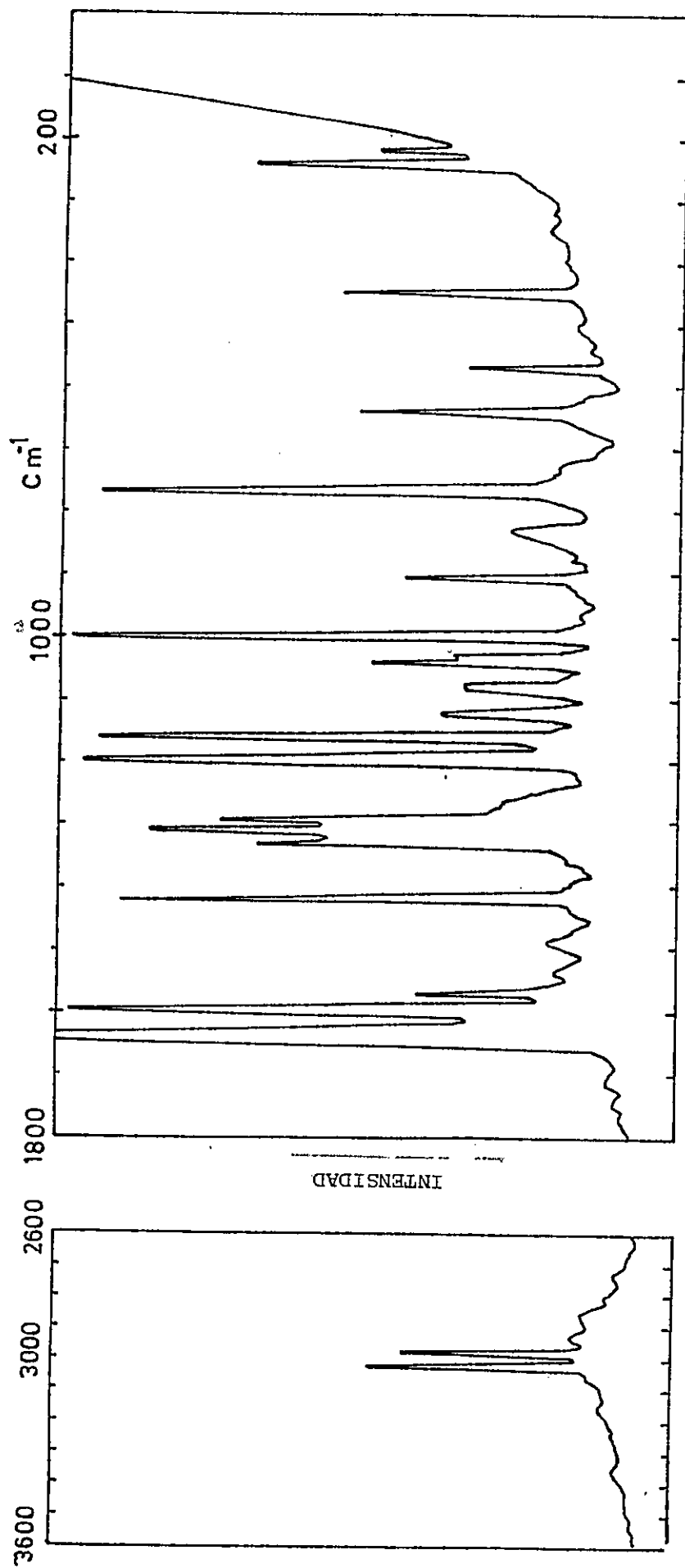


FIGURA 7. ESPECTRO RAMAN DE ESTIRENO ESTADO LIQUIDO.

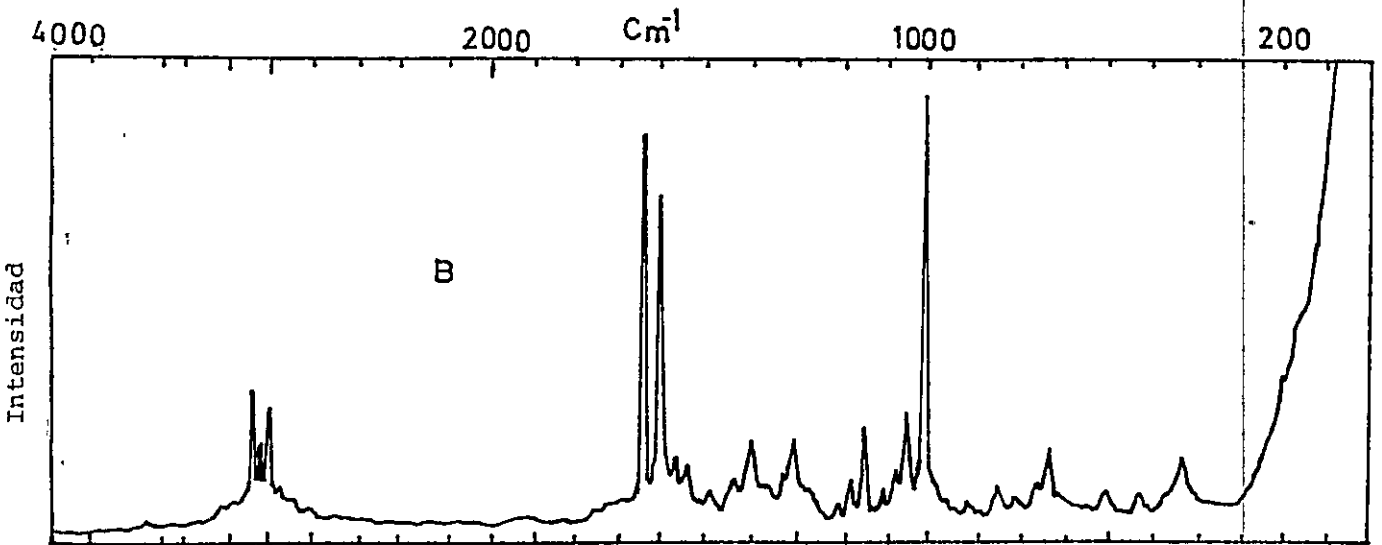
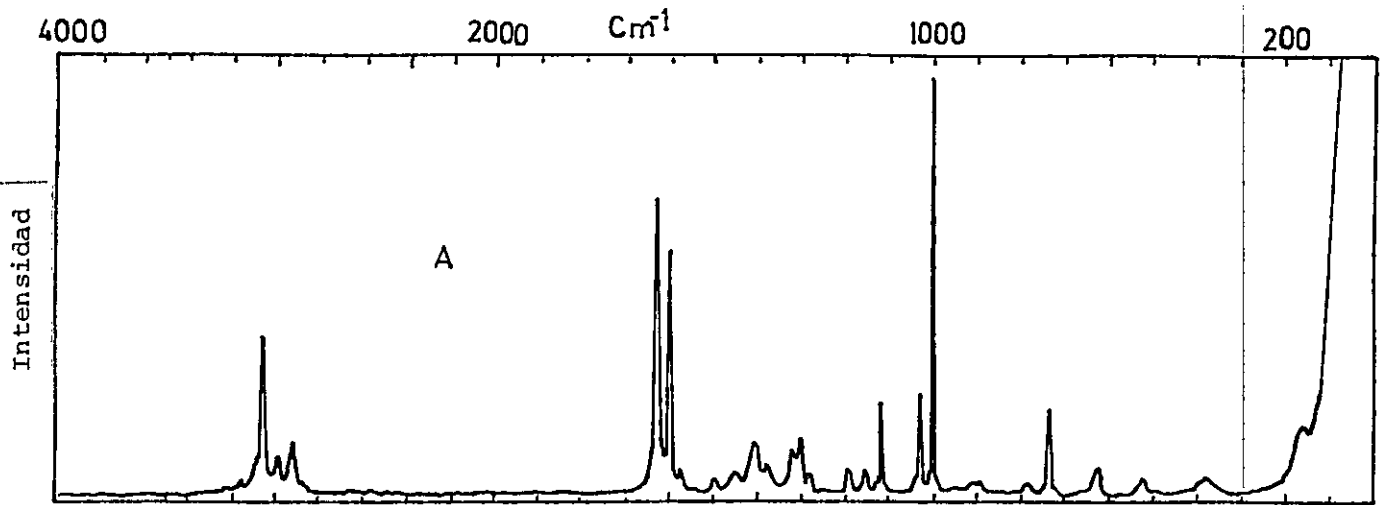


FIGURA 8. ESPECTRO RAMAN DE METILESTIRENOS EN ESTADO LIQUIDO.

A.  $\alpha$ -METILESTIRENO

B.  $\beta$ -METILESTIRENO

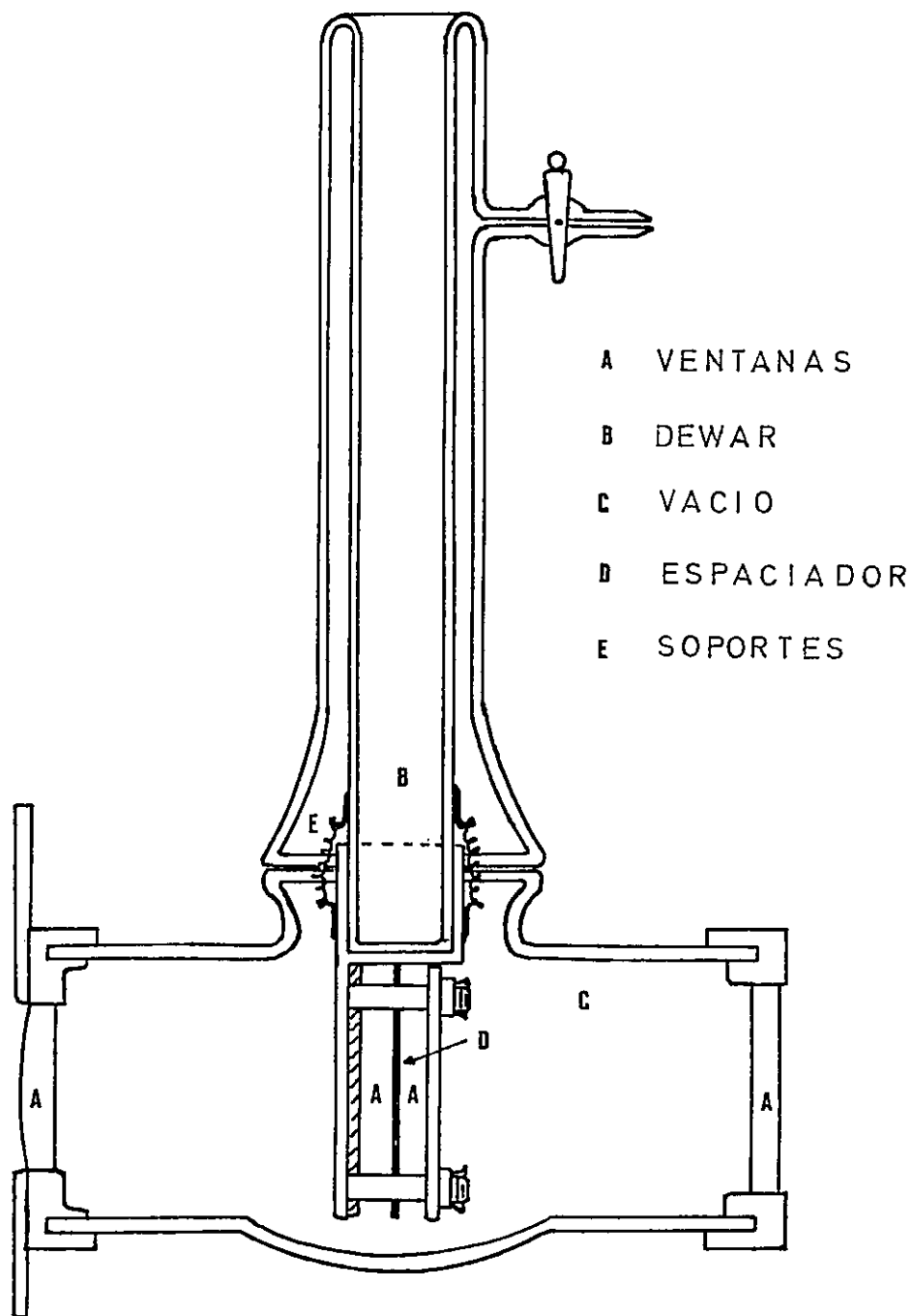


FIGURA 9. DISEÑO DE CUBETA PARA EL REGISTRO DE ESPECTROS INFRARROJOS DE LIQUIDOS A BAJAS TEMPERATURAS.

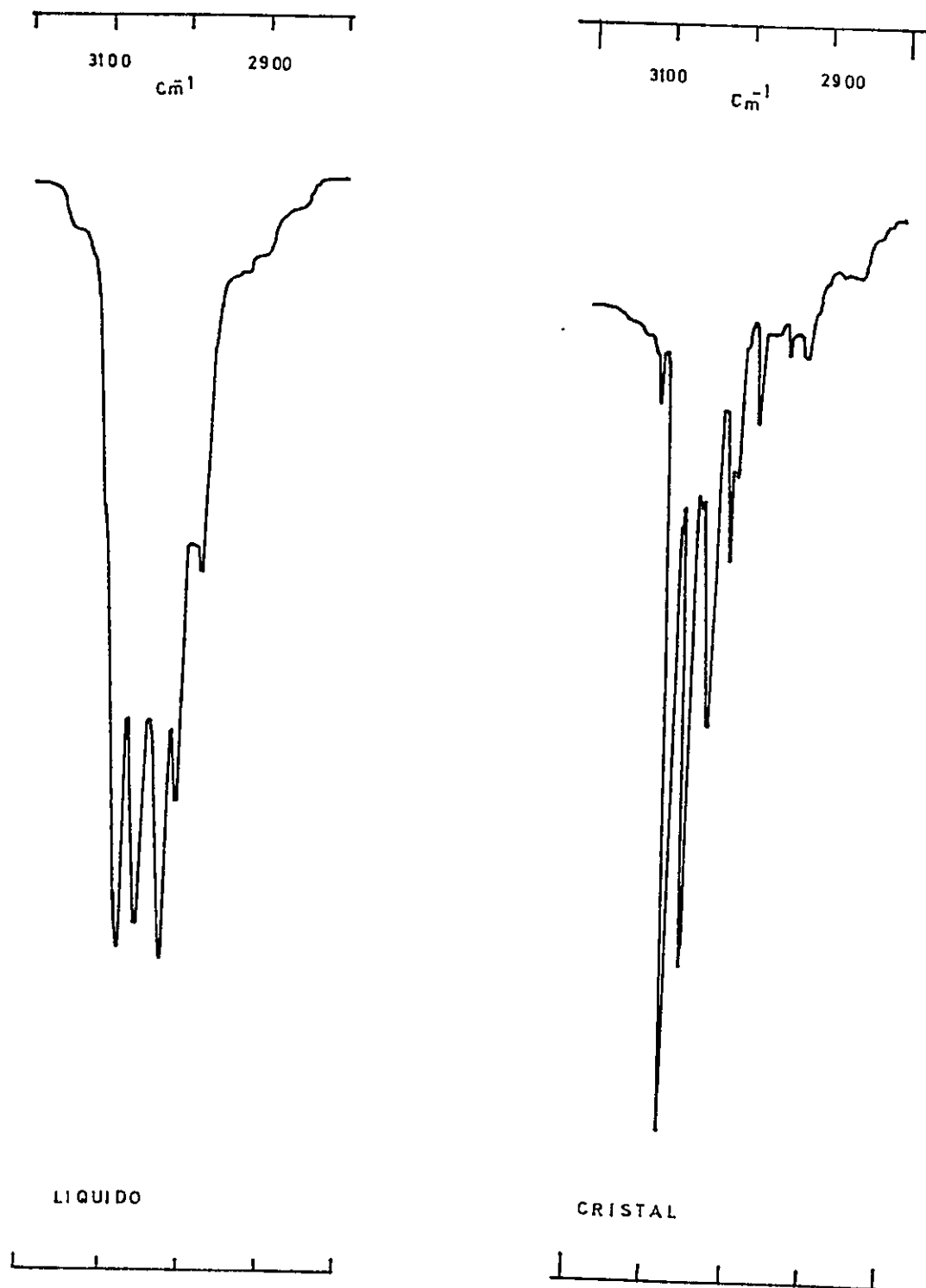


FIGURA 10. ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO  
COMPARACION DE LA ZONA 3200 - 2800  $\text{cm}^{-1}$ .

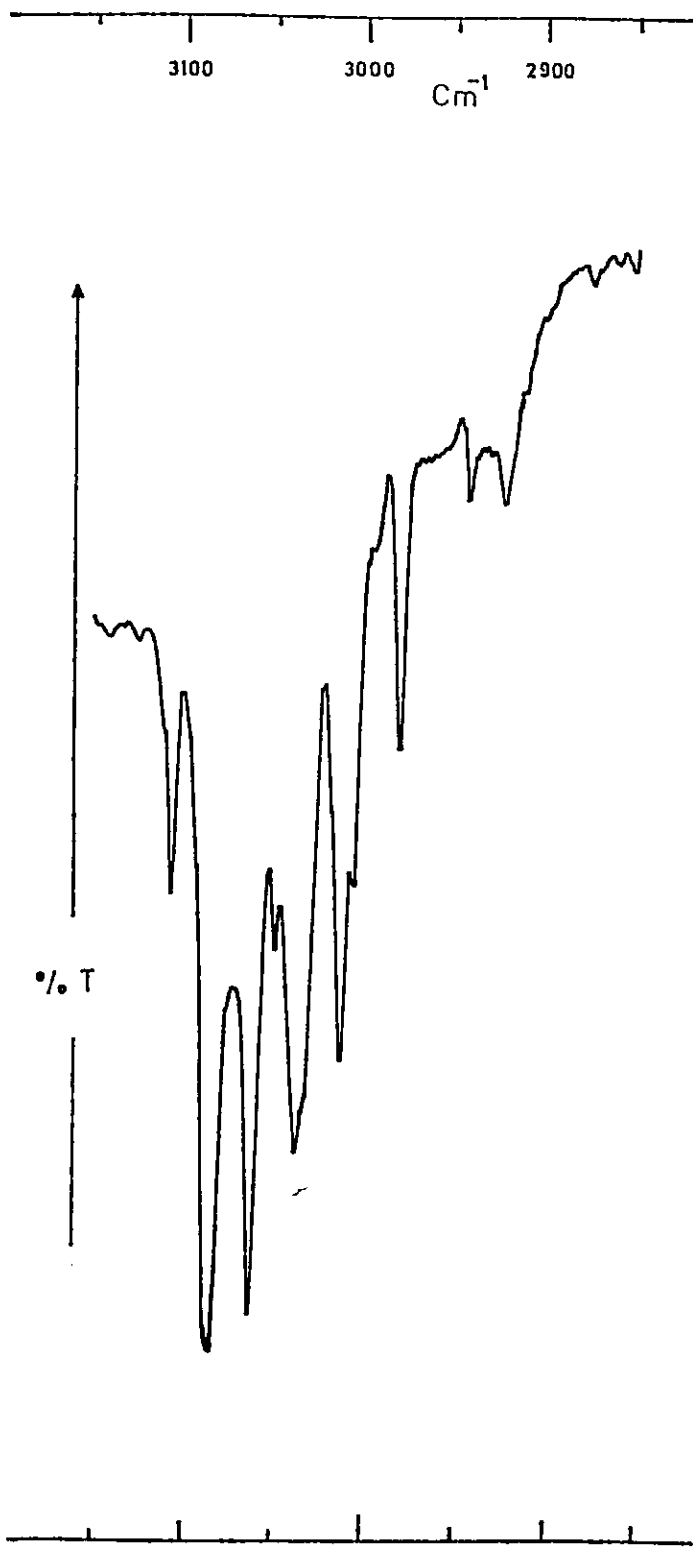


FIGURA 11. ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL ENTRE 3150 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ .



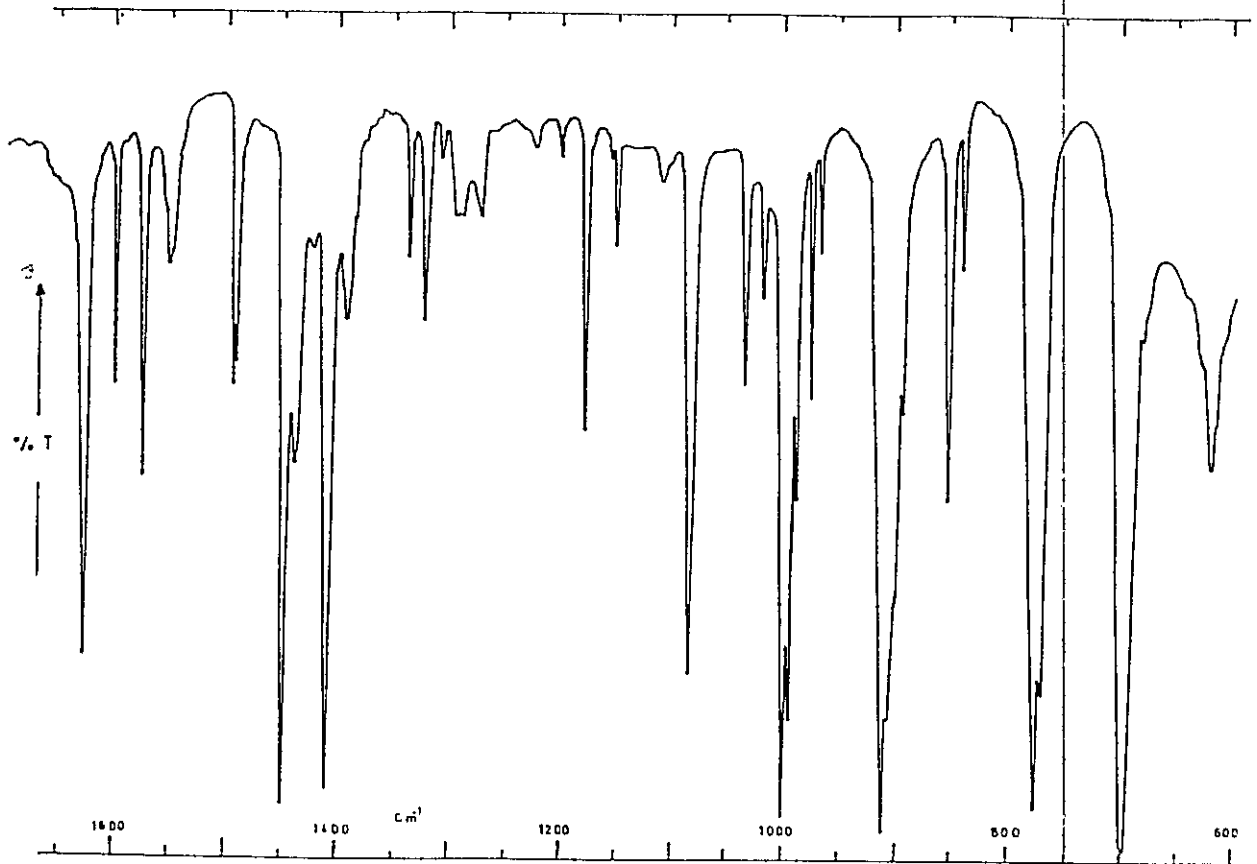


FIGURA 12. ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL DESDE 1650 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

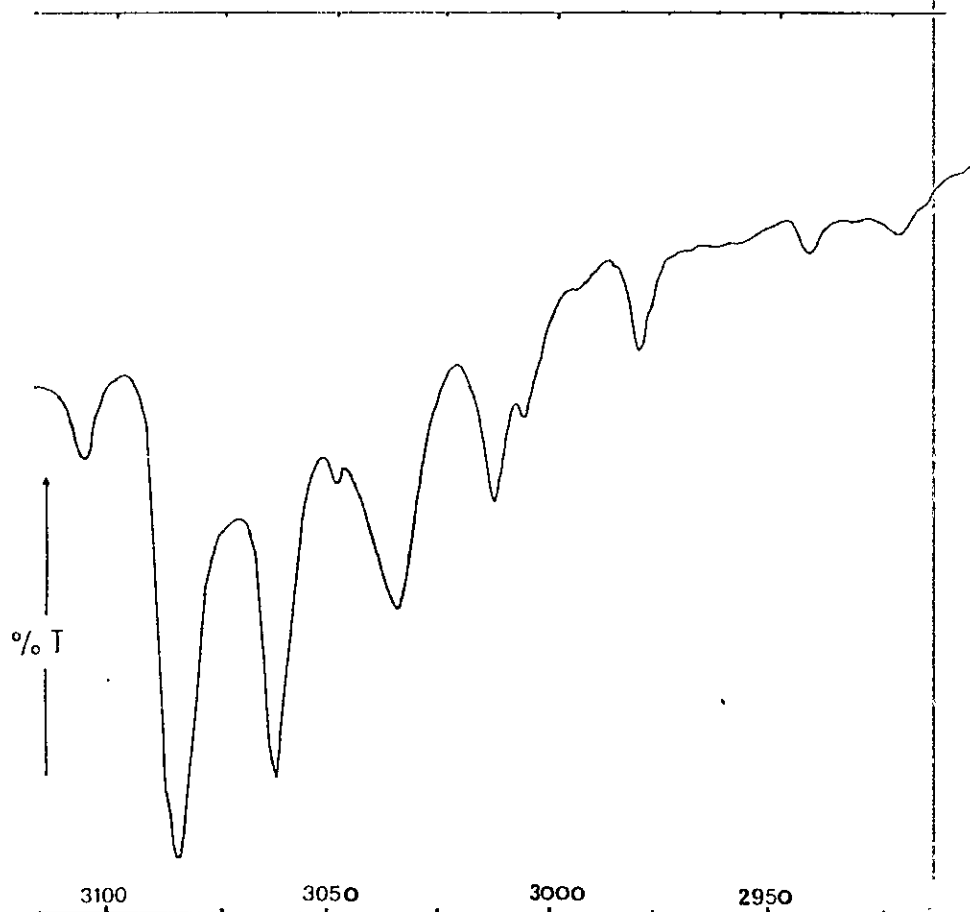


FIGURA 13 Espectro Infrarrojo de Estireno Cristal  
Region 3100 a 2925  $\text{cm}^{-1}$ .

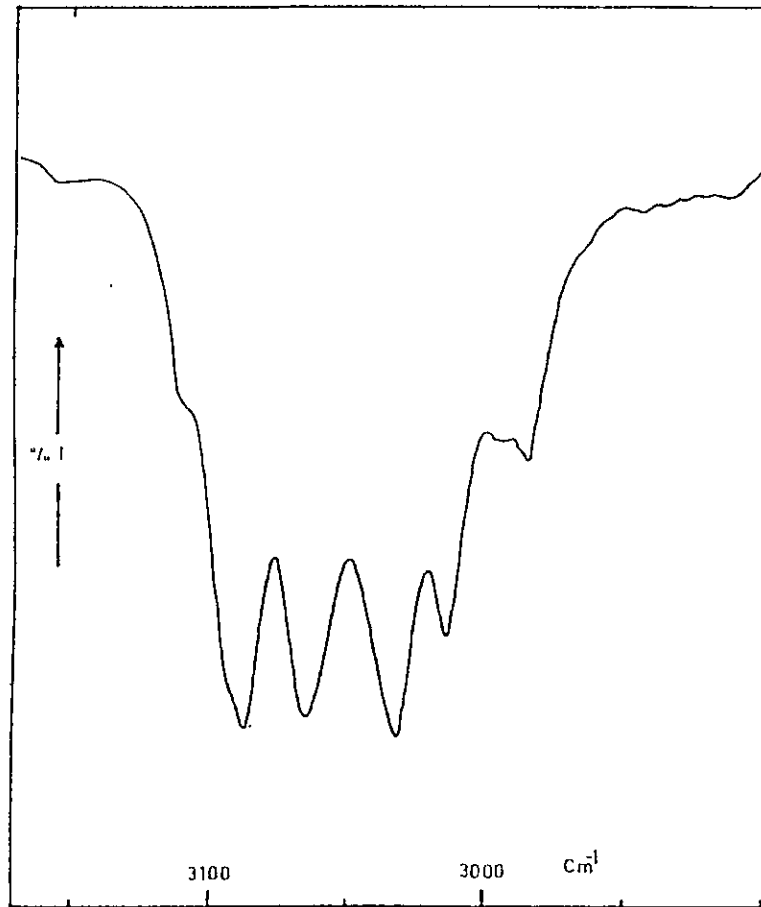


FIGURA 14 ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO ENTRE 3150 y 2900  $\text{cm}^{-1}$

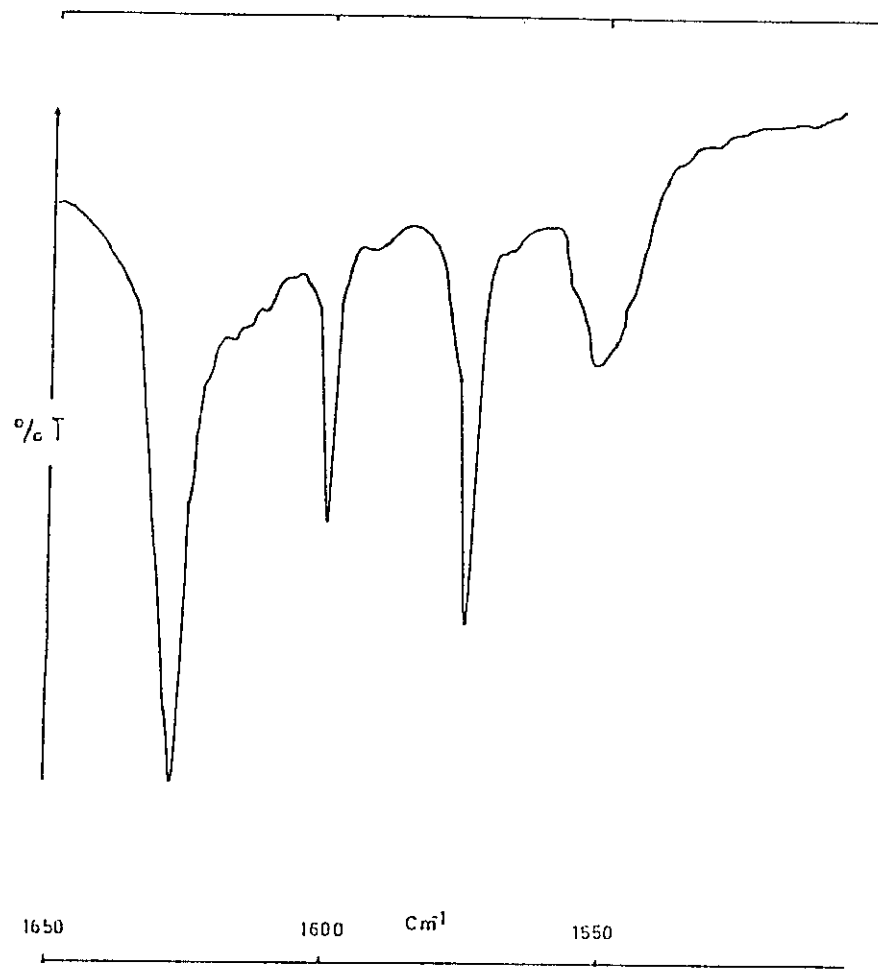


FIGURA 15 ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL DE 1650 a 1550  $\text{cm}^{-1}$

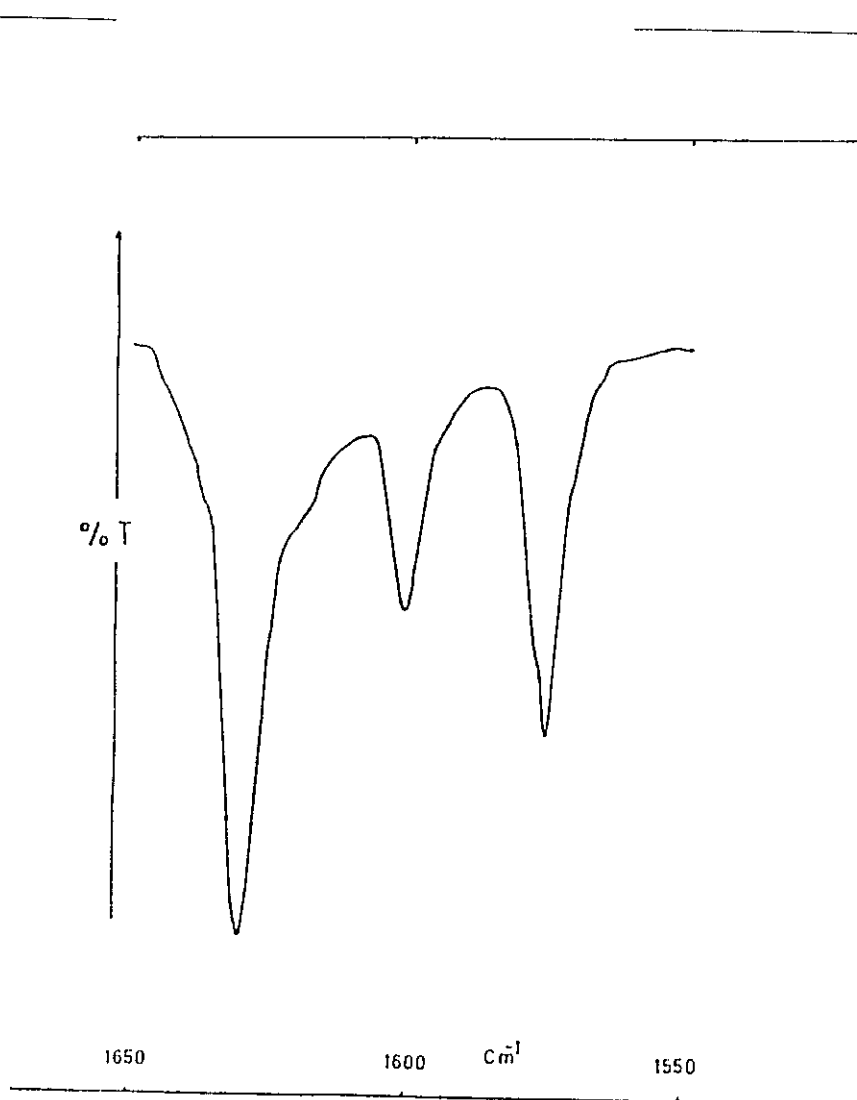


FIGURA 16 ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO DE 1650 a 1550  $\text{cm}^{-1}$

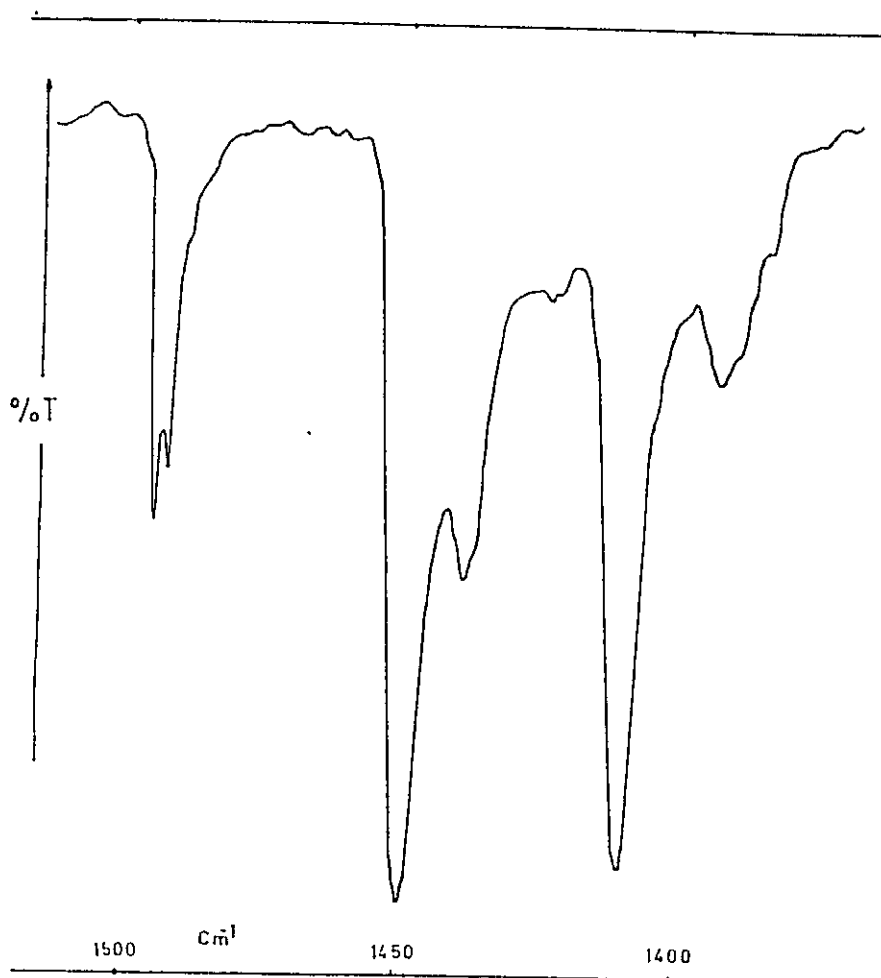


FIGURA 17 ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL DE 1500 a 1400  $\text{cm}^{-1}$

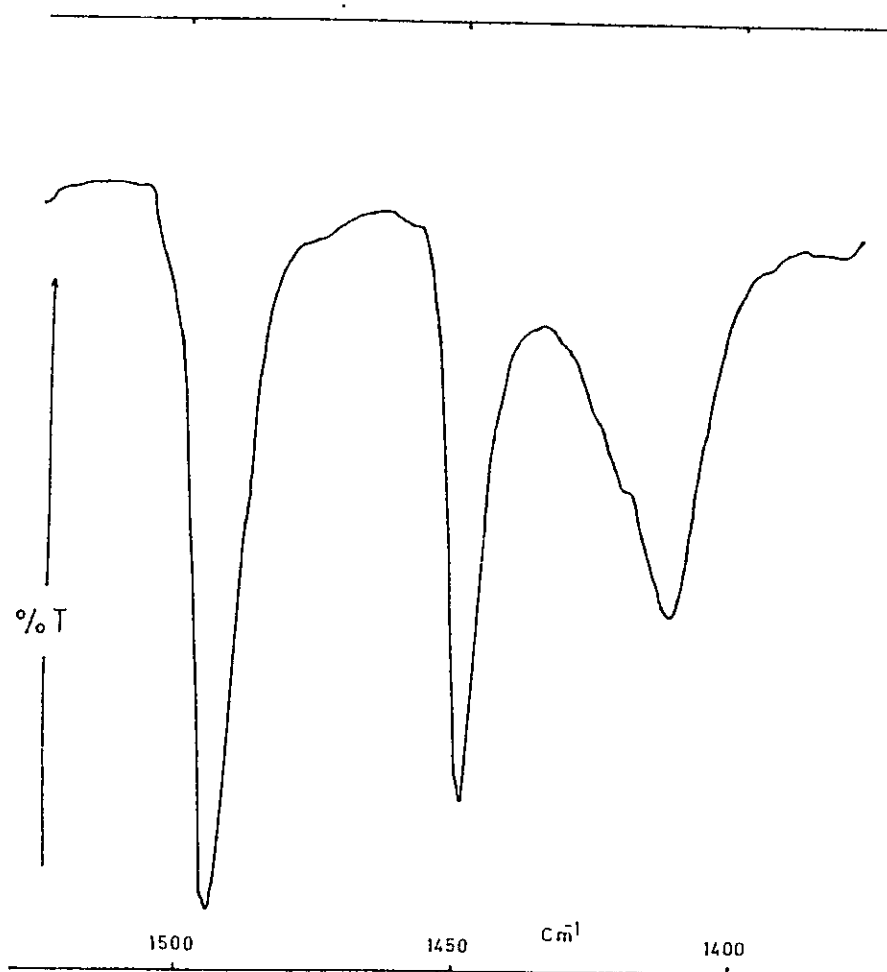


FIGURA 18 ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO DE 1500 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

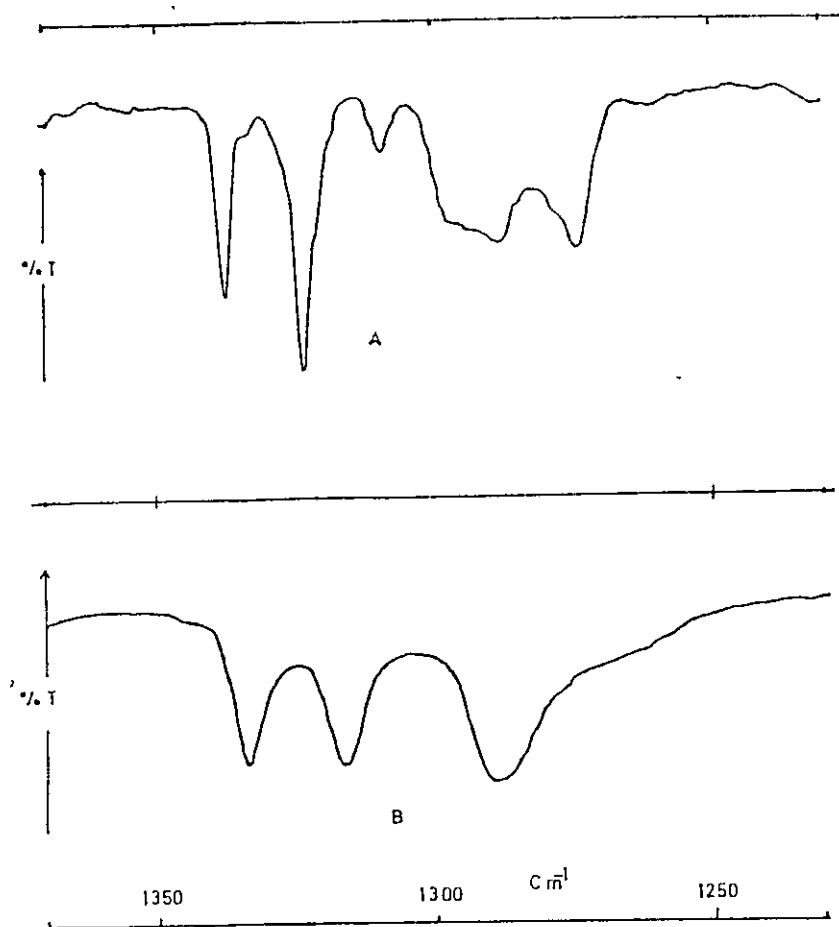


FIGURA 19 ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO DE 1350 a 1250  $\text{Cm}^{-1}$   
A.- CRISTAL B.- LIQUIDO



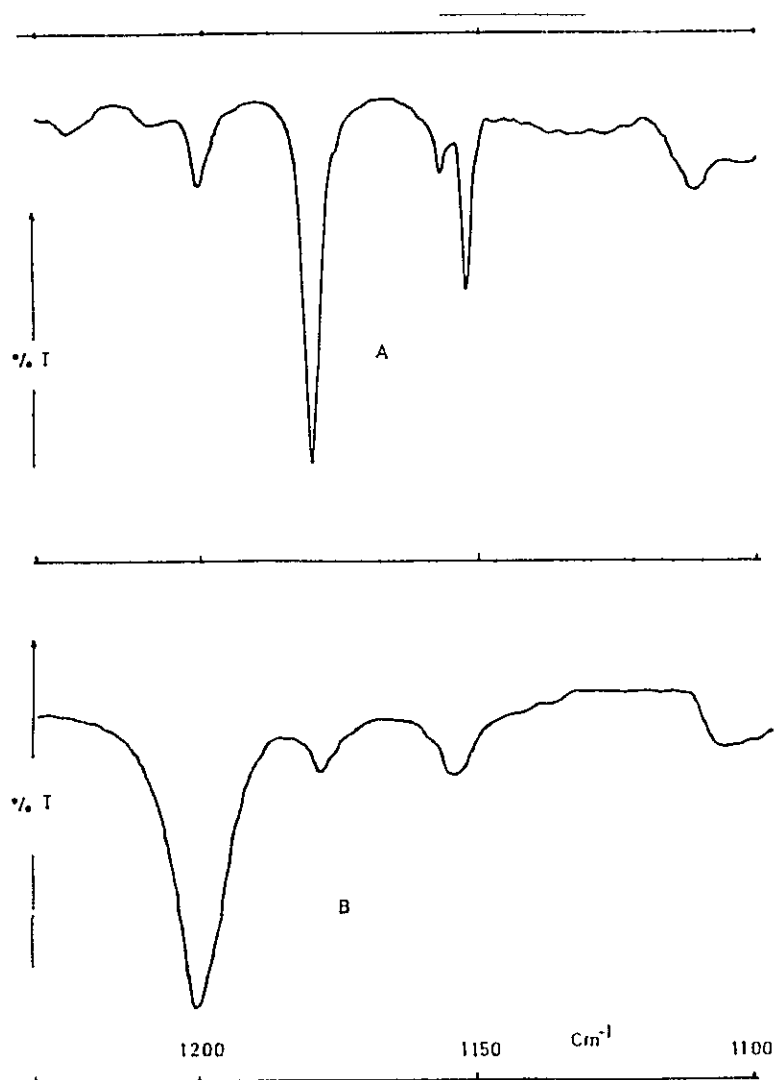


FIGURA 20 ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO DE 1250 a 1100  $\text{Cm}^{-1}$   
A.- CRISTAL B.- LIQUIDO

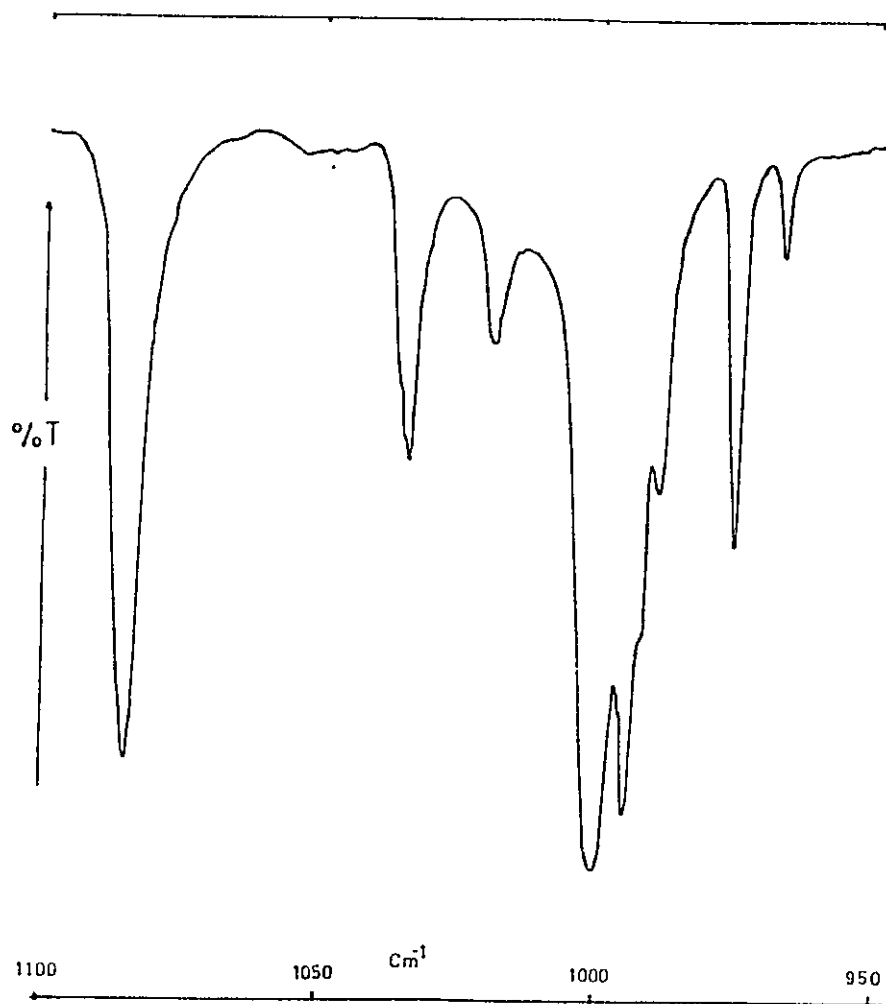


FIGURA 21 ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL DE 1100 a 950  $\text{cm}^{-1}$

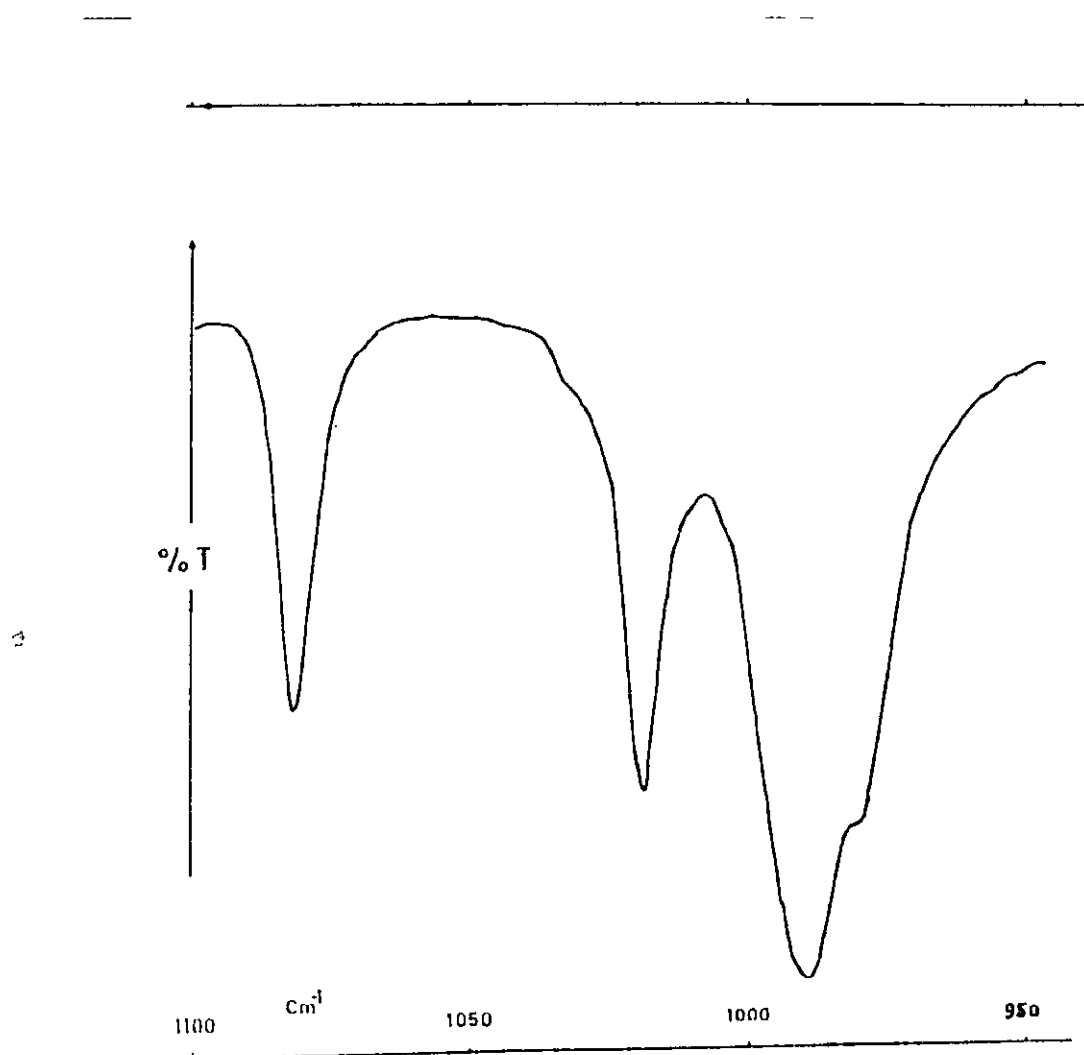


FIGURA 22 ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO DE 1100 a 950  $\text{Cm}^{-1}$

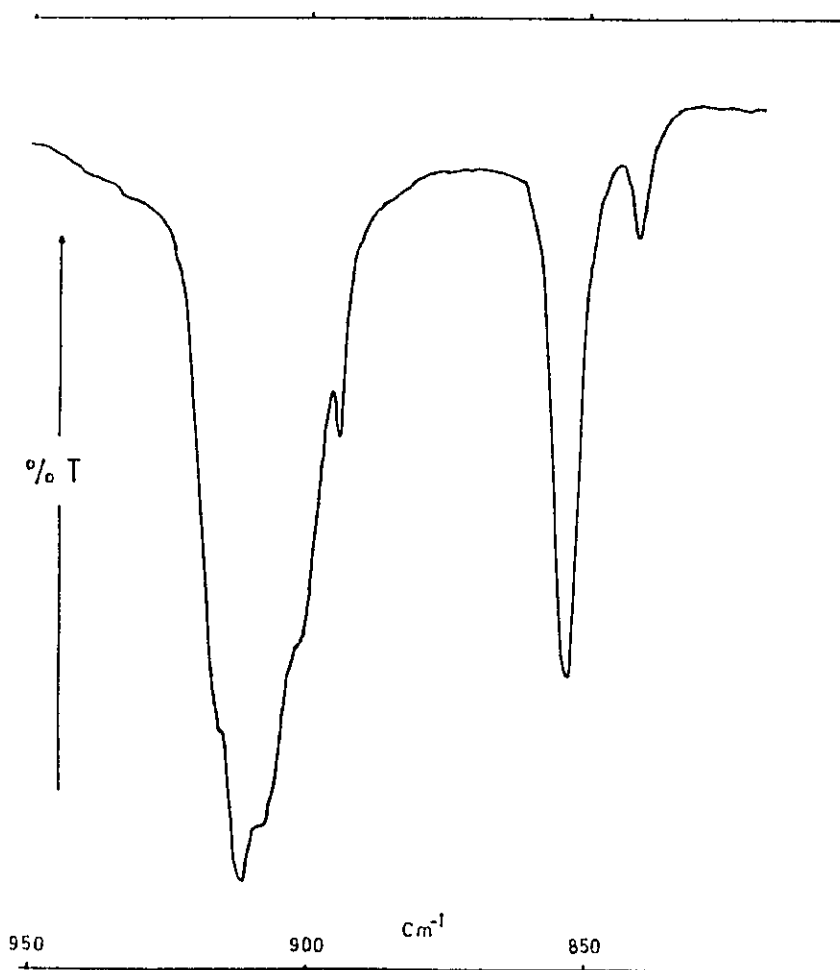


FIGURA 23 ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL DE 950 a 800 Cm.<sup>-1</sup>

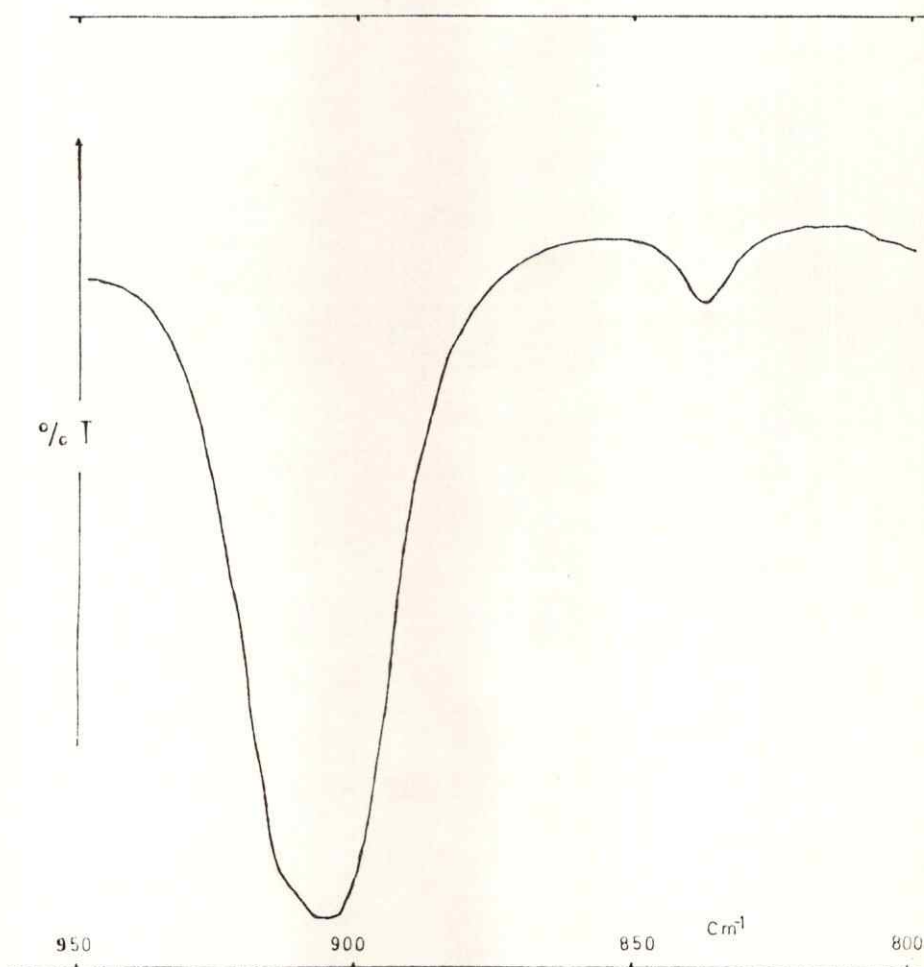


FIGURA 24 ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO DE 950 a 800 Cm.<sup>-1</sup>

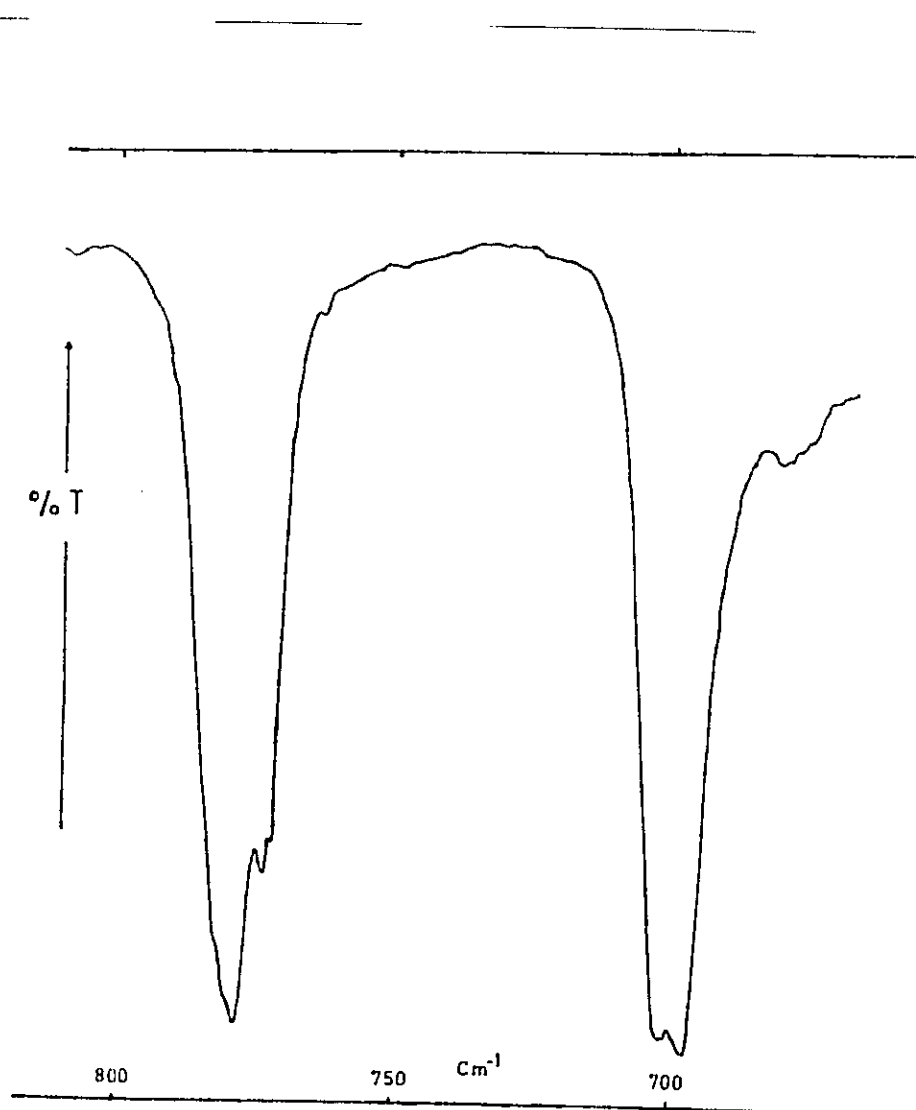


FIGURA 25 ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO CRISTAL DE 800 a 650  $\text{cm}^{-1}$

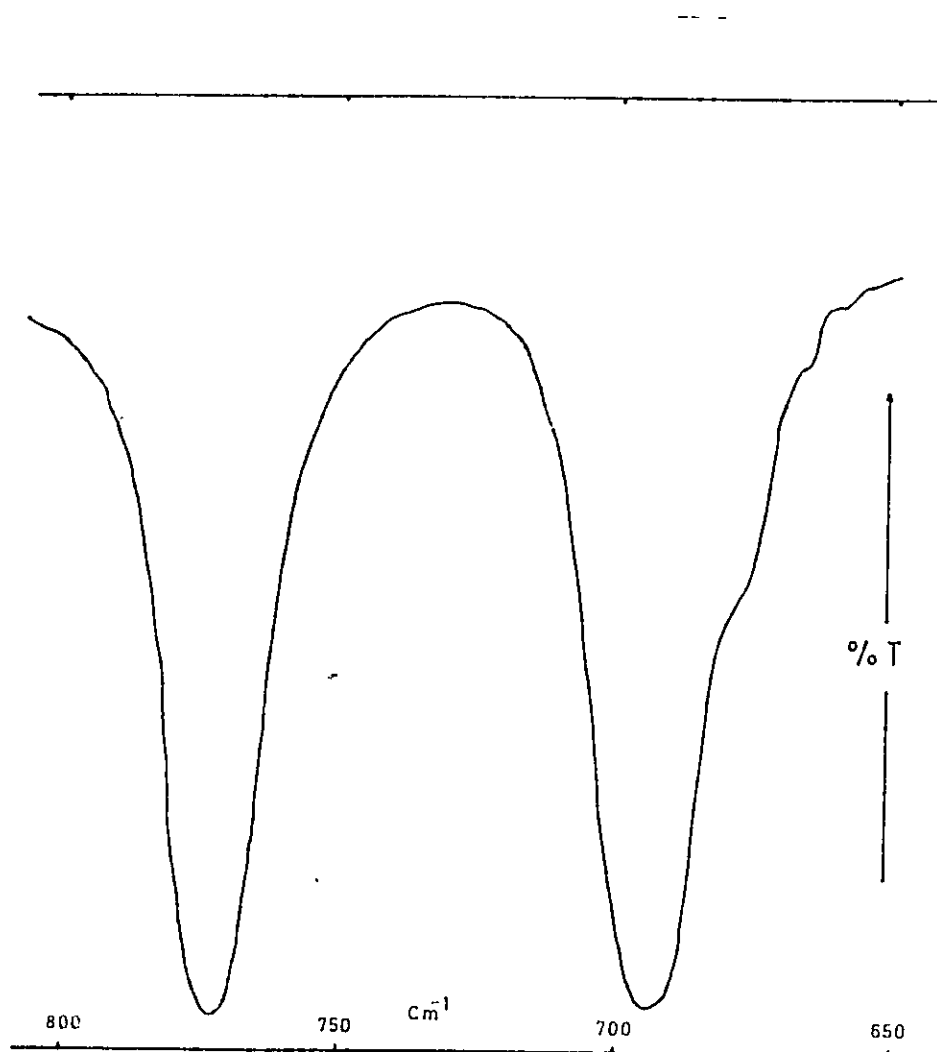


FIGURA 26 ESPECTRO INFRARROJO DE ESTIRENO LIQUIDO DE 800 a 650  $\text{Cm.}^{-1}$

Los espectros infrarrojos por zonas de los derivados metilados en estado líquido y sólido aparecen en las Figuras 27 al 31. Al igual que en el caso del estireno en ellos también se observan diferencias espectrales tanto en la intensidad relativa como en el ancho medio de las bandas entre las dos fases.



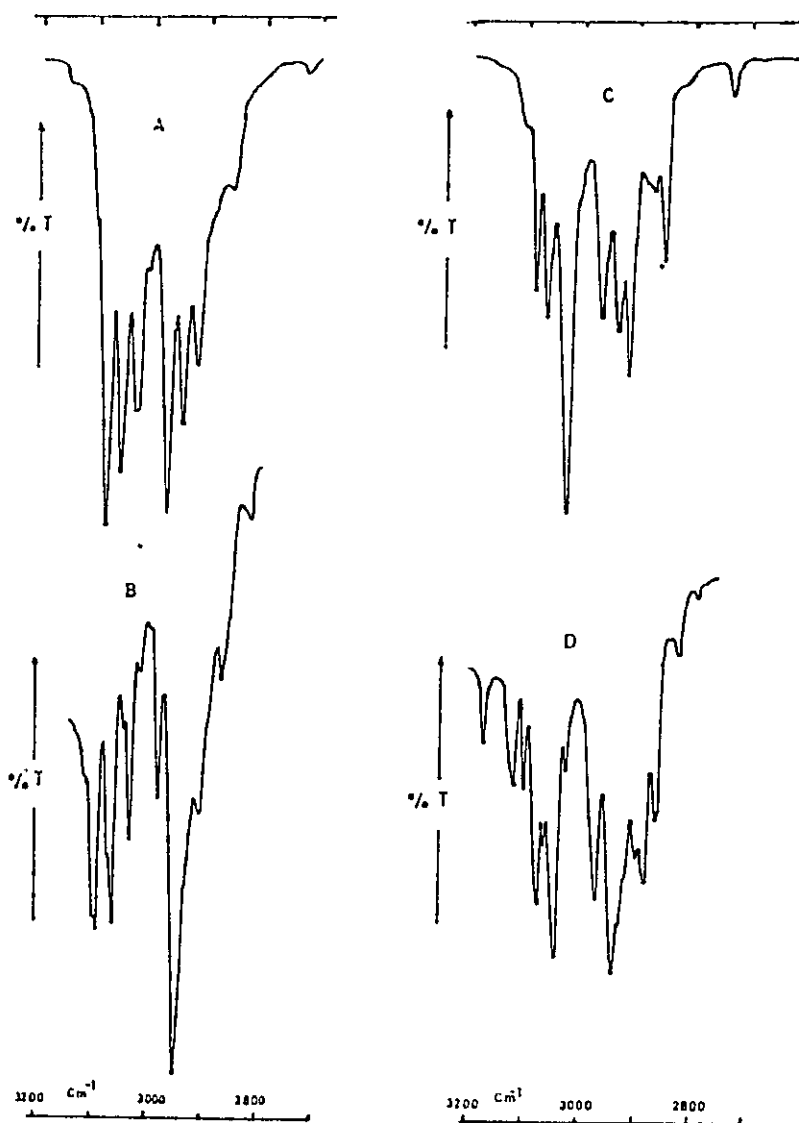


FIGURA 27 ESPECTROS INFRARROJOS DE DERIVADOS METILADOS DE ESTIRENOS.

ESTADO LIQUIDO: A.- alfa-      C.- beta-

ESTADO SOLIDO : B.- alfa-      D.- beta-

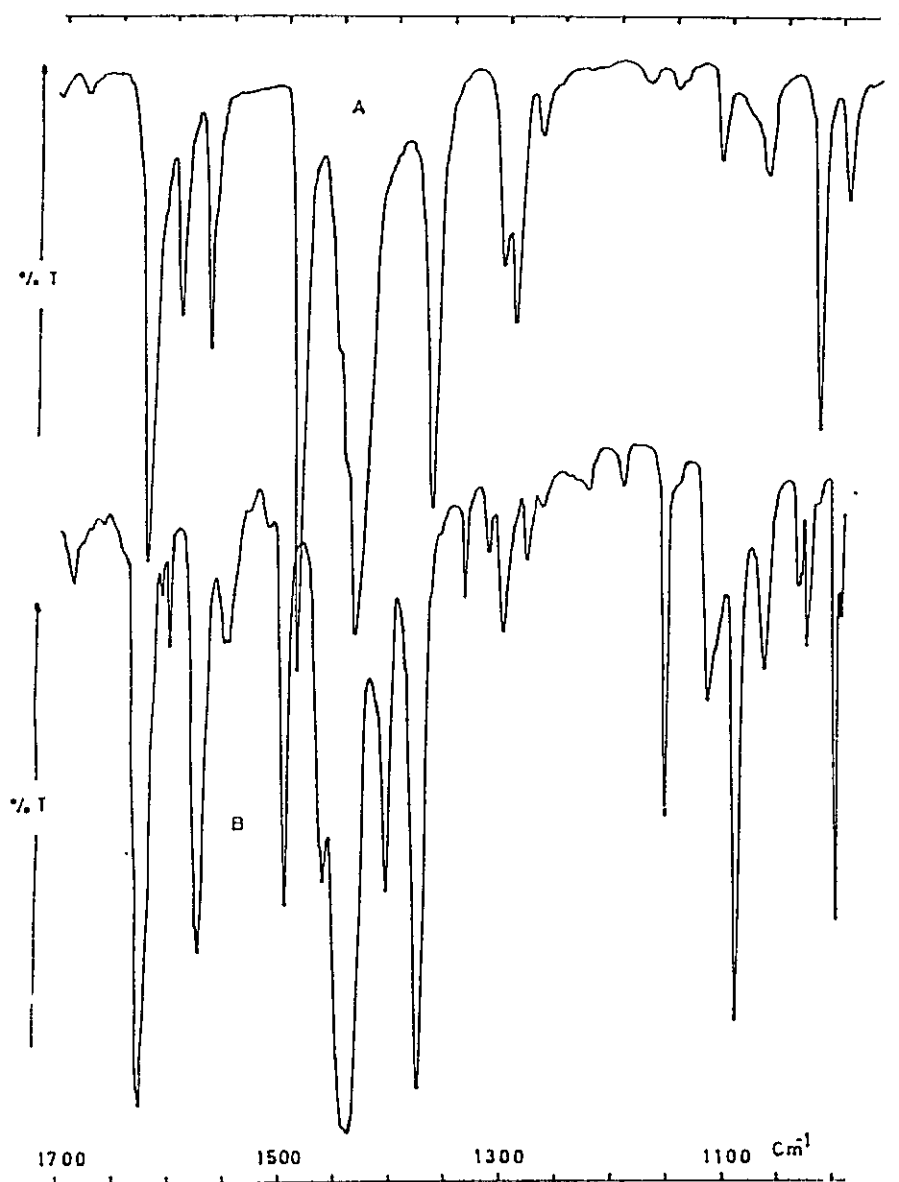


FIGURA 28 ESPECTRO INFRARROJO DE  $\alpha$ -METILESTIRENO EN LA REGION 1700 a 1000  $\text{cm}^{-1}$   
A.- ESTADO LIQUIDO B.- ESTADO SOLIDO( CRISTAL ) .

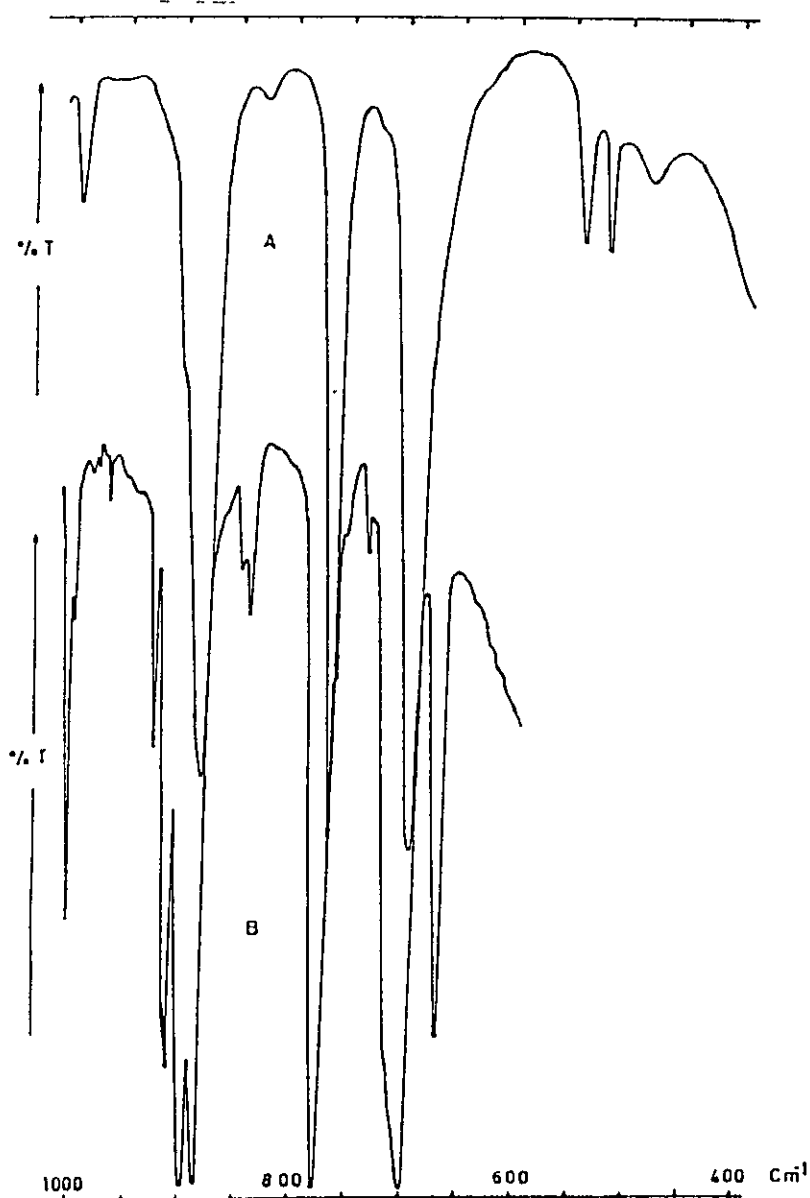


FIGURA 29 ESPECTRO INFRARROJO DE  $\alpha$ -METILESTIRENO.  
A.-REGION 1000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  Estado Líquido  
B.-REGION 1000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  Estado Sólido (Cristal).

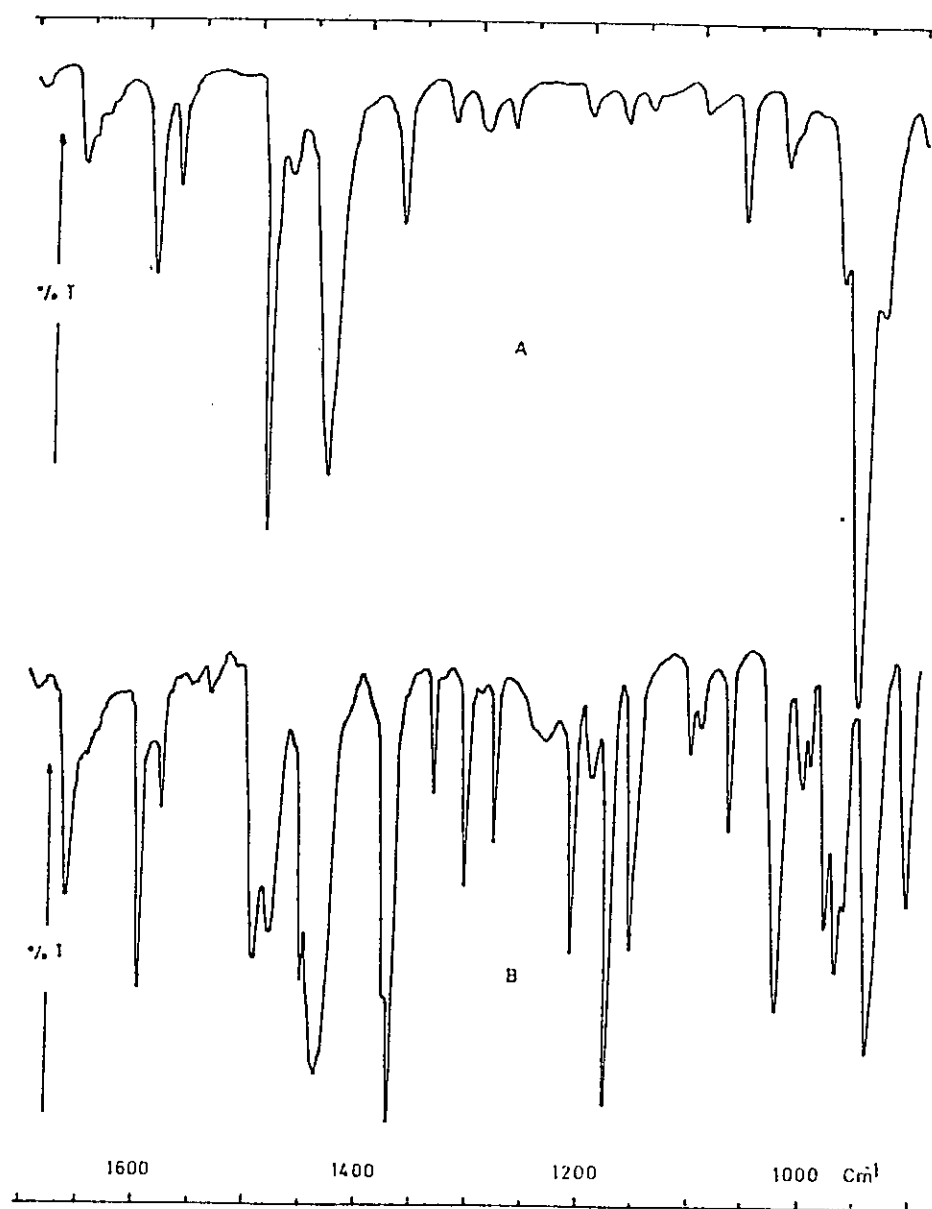


FIGURA 30 ESPECTRO INFRARROJO DE  $\beta$ -METILESTIRENO EN LA REGION 1700 a 1000  $\text{cm}^{-1}$   
A.- ESTADO LIQUIDO B.- ESTADO SOLIDO (CRISTAL).

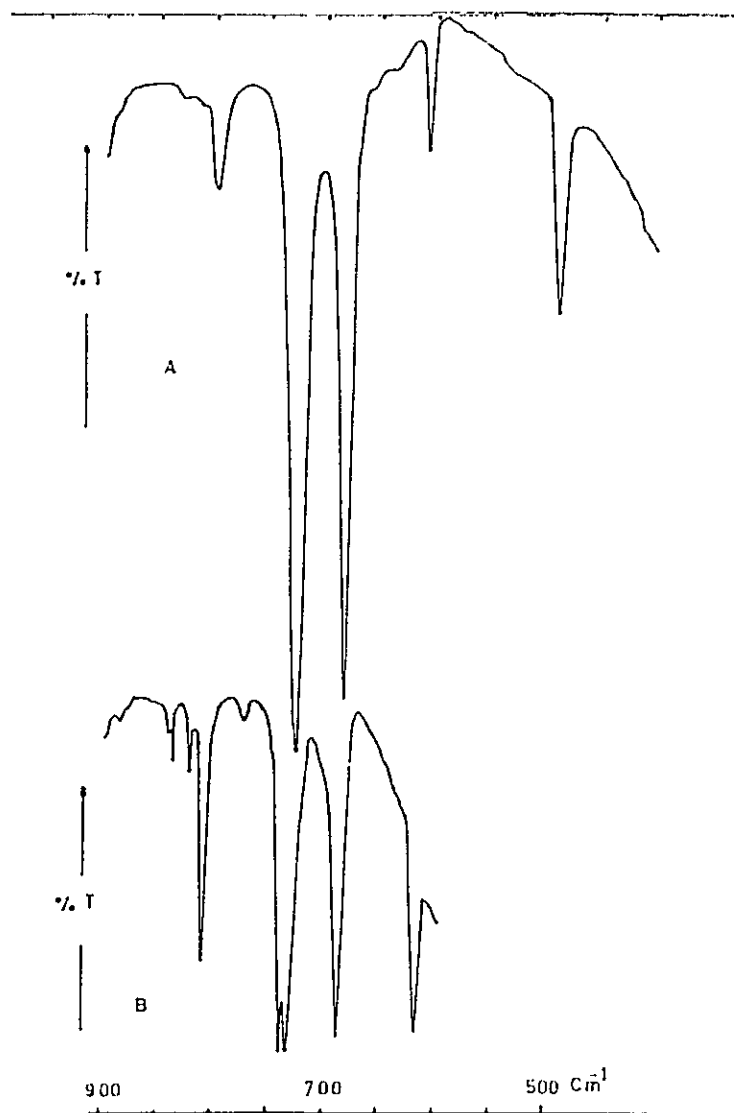


FIGURA 31 ESPECTRO INFRARROJO DE  $\beta$ -METILESTIRENO.  
A.- REGION 900 a 400  $\text{Cm.}^{-1}$  Estado Liquido.  
B.- REGION 900 a 600  $\text{Cm.}^{-1}$  Estado Sólido (Cristal).

## CAPITULO IV

### CALCULO DE CONSTANTES MOLECULARES PARA LOS FLUOROETILENOS

1. ASIGNACION DE LAS BANDAS
2. METODOS DE CALCULO :
  - A. CAMPO POTENCIAL Y ECUACION SECULAR
  - B. METODO ITERATIVO Y PROBLEMA VIBRACIONAL INVERSO
  - C. CONSTANTES VIBRACIONALES COMPLEMENTARIAS
3. PROGRAMAS PARA EL CALCULO
4. RESULTADOS NUMERICOS
5. DISCUSION DE RESULTADOS

## 1. ASIGNACION DE BANDAS

El problema de la asignación de las frecuencias consisten en principio, en seleccionar entre las numerosas bandas observadas en el espectro, las que corresponden a vibraciones fundamentales y clasificarlas en las distintas especies de simetría del grupo puntual al cual pertenece la molécula.

La primera condición para llegar a una asignación bien establecida, requiere el que se disponga de un cuadro experimental lo más completo posible, ya sea valiéndose de datos espectroscópicos propios, ya sea de datos aportados al tema y que se encuentran en la literatura.

La localización de las frecuencias en el espectro, se ve auxiliada por la orientación que proporcionan las teorías de las vibraciones moleculares, al predecir cuales serán las agrupaciones atómicas que tomarán parte en cada vibración normal y cuales serán las características espectroscópicas de las bandas correspondientes, tales como: frecuencia, contorno, vibración-rotación, grado de polarización, etc.

La asignación propuesta, deberá conducir a una interpretación satisfactoria del espectro observado, es decir, deberá explicar las bandas no fundamentales como sobretonos y combinaciones de estas, deberá conducir a la obtención de valores reales y razonables para las constantes de fuerza que definen la función potencial, la cual, a su vez, debe permitir el cálculo de las frecuencias de todas las vibraciones fundamentales, de todos los derivados isotópicos posibles.

La asignación de frecuencias es uno de los problemas donde nunca se tiene plena seguridad de que se ha resuelto en forma definitiva a excepción de moléculas simples, esta situación se debe en primer lugar a que las moléculas no vibran idealmente según los supuestos en que se basa la teoría de la asignación (armonicidad de las vibraciones, no resonancia de Fermi, separación de la vibración y de la rotación, etc.) y en segundo lugar, porque los datos obtenidos de la experimentación son a veces difíciles de interpretar o clasificar (bandas superpuestas, frecuencias inactivas, contornos dudosos, etc.)

Por otro lado, cuanto más datos experimentales se barajen para elaborar la asignación, más confianza ofrecerán los resultados que se obtengan. Esto puede ser un arma de doble filo, ya que el número de datos que hay que encajar dentro de un esquema razonable, puede escapar al poder de convergencia con que la mente es capaz de poner orden en tantos datos dispersos. Por último, deberemos admitir que la bondad de la asignación que se propone debe medirse por la concordancia o exactitud con que se cumple las reglas factibles de expresión teórica cuantitativa.

En la serie de los fluoroetilenos la cantidad de datos vibracionales disponible en la literatura fue suficiente para realizar un análisis vibracional. Se disponía de datos vibracionales para todos los compuestos de la serie incluyendo los de algún derivado isotópico.

Los datos vibracionales experimentales para el monofluoroetileno y su derivado trideuterado fueron tomados de la literatura (6-9). Estos aparecen en la tabla 14.

Para difluoroetileno se han utilizado los datos vibracionales publicados (15 -17) tanto para el compuesto sin deuterar como el totalmente deuterado. En la tabla 15 se muestran los valores de frecuencia utilizados en ambas moléculas. Los datos vibracionales experimentales de los compuestos *cis*- y *trans*-difluoroetileno y sus respectivos derivados *di*-deuterados se han tomado del trabajo de Craig y Overend (26). En las tablas 16 y 17 se dan los valores de frecuencias utilizadas en los diferentes compuestos.

Los datos vibracionales para trifluoroetileno y su derivado *deuterado* se obtuvieron del trabajo de Mann y Col. (29). En la tabla 18 aparecen los valores de frecuencias para los dos compuestos.



Tabla 14. FRECUENCIAS VIBRACIONALES SELECCIONADAS DE LA LITERATURA PARA EL MONOFLUOROETILENO Y SU DERIVADO PERDEUTERADO en  $\text{cm}^{-1}$ .

Simetría	CHF = CH <sub>2</sub>	CDF = CD <sub>2</sub>
a'	3115	2330
	3080	2273
	3052	2240
	1656	1596
	1380	1142
	1305	1001
	1157	967
	923	794
	489	410
a''	929	728
	863	675
	712	563

Tabla 15. FRECUENCIAS VIBRACIONALES SELECCIONADAS DE LA LITERATURA (15-17) PARA EL 1,1-DIFLUOROETILENO Y SU DERIVADO DEUTERADO en  $\text{cm}^{-1}$

Simetría	$\text{CF}_2 = \text{CH}_2$	$\text{CF}_2 = \text{CD}_2$
a <sub>1</sub>	3060	2274
	1728	1705
	1380	1060
	926	858
	505	543
b <sub>1</sub>	3103	2354
	1302	1284
	955	807
	438	374
b <sub>2</sub>	803	606
	611	575
a <sub>2</sub>	714	520

Tabla 16. FRECUENCIAS VIBRACIONALES SELECCIONADAS DE LA LITERATURA  
(26) PARA EL CIS-DIFLUOROETILENO Y SU DERIVADO DIDEUTERADO  
en  $\text{cm}^{-1}$ .

Simetría	CFH = CFH	CFD = CFD
a <sub>1</sub>	3122	2349
	1716	1676
	1263	1053
	1015	847
	237	234
b <sub>2</sub>	3136	2309
	1374	1221
	1134	940
	769	749
a <sub>2</sub>	839	678
	495	445
b <sub>1</sub>	756	757

Tabla 17. FRECUENCIAS VIBRACIONALES SELECCIONADAS DE LA LITERATURA (26) PARA EL TRANS-DIFLUOROETILENO Y SU DERIVADO DIDEUTE RADO en  $\text{cm}^{-1}$ .

Simetría	CFH = CHF	CFD = CDF
$a_g$	3111	2355
	1694	1642
	1286	1109
	1123	935
	548	538
$b_u$	3114	2312
	1274	1173
	1159	942
	341	332
$a_u$	875	651
	329	309
$b_g$	788	685

Tabla 18. FRECUENCIAS VIBRACIONALES SELECCIONADAS DE LA LITERATURA (29) PARA EL TRIFLUOROETILENO Y SU DERIVADO DEUTERADO en  $\text{cm}^{-1}$ .

Simetría	CFH = $\text{CF}_2$	CFD = $\text{CF}_2$
a'	3150	2347
	1788	1767
	1362	1323
	1264	1200
	1171	983
	929	855
	623	620
	485	480
	232	228
a''	750	612
	555	528
	305	291

## 2. METODOS DE CALCULO

### A. CAMPO POTENCIAL Y ECUACION SECULAR

Las frecuencias vibracionales y la forma de las vibraciones normales son claramente características de dos rasgos fundamentales de la estructura molecular:

1. de la distribución geométrica de los núcleos.
2. del campo potencial, el cual tiende a restaurar a la molécula a la configuración de equilibrio interno, durante cualquier distorsión de ésta.

Las masas atómicas y la geometría de equilibrio de una molécula, debe conocerse o suponerse antes de realizar un cálculo de su campo potencial; esta información se obtiene para las moléculas de interés a partir de datos proporcionados en estudios de dichos sistemas mediante la espectroscopía de microondas, rayos X y difracción de electrones o neutrones.

Ocasionalmente, se ha utilizado el análisis vibracional (el cálculo de campo potencial) para proporcionar información sobre la geometría molecular.

El campo potencial surge de los cambios en la energía de los electrones que unen a la molécula; en principio, esta energía puede calcularse solucionando o resolviendo la ecuación de la función de onda electrónica y luego determinando su energía en función de la configuración nuclear. Sin embargo, este enfoque mecanocuántico no permite, para los sistemas moleculares de interés en este trabajo, llegar a conocer la función de onda electrónica de dichos sistemas. Las razones de ésto, son principalmente las dificultades matemáticas involucradas en ello. Es por esto, que una estimación semi-empírica del campo potencial utilizando los datos vibracionales ha sido bastante desarrollada.

Hay que mencionar que los cálculos mecano-cuánticos, conteniendo alguna aproximación para solucionar las restricciones matemáticas, han sido bastante explorados consiguiéndose valores aceptables en sistemas poliatómicos simples.

Una razón valedera para investigar en esta área es que, la experiencia ha demostrado que los valores de constantes de fuerza son bastantes característicos de grupos de átomos; así, es posible hacer predicciones sobre los valores para sistemas moleculares más grandes, para los cuales es difícil obtener información. Es factible que con el conocimiento de sistemas más simples, se pueda realizar un estudio de sistemas más complejos y por lo tanto entender sus espectros vibracionales.

Por otro lado, es fundamental conocer la forma de las vibraciones normales, debido a que juegan un papel importante en el estudio de intensidad de bandas espectrales y en la determinación de otras constantes vibracionales moleculares, tales como, constantes de interacción, vibración-rotación, llamadas constantes de coriolis, amplitudes cuadráticas medias de vibración, defectos de inercia y constantes de distorsión centrífuga.

## F O R M U L A C I O N

La representación matemática del campo potencial puede ser desarrollada como sigue: supongamos que definimos  $3N-6$  coordenadas internas de desplazamiento  $R_i$ ,  $i = 1$  a  $3N-6$ . Estas coordenadas son suficientes para describir completamente la configuración interna del sistema en estudio. Como coordenadas por lo general, se eligen variaciones de distancias de enlace y de ángulos de enlaces. Para sistemas que presenten un plano de simetría, pueden elegirse como coordenadas internas, desplazamientos de enlace fuera del plano y movimientos torsionales.

La energía potencial total de la molécula, como función de las coordenadas  $V(R_i)$ , puede ser expandida en serie de Taylor alrededor de la configuración de equilibrio:

$$V = V_e + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial R_i} \right)_e R_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_e R_i R_j + \dots \quad /3/$$

Más términos de orden cúbicos en  $R$  ( $R^3$ ) y potencias mayores.

El primer término,  $V_e$  puede definirse arbitrariamente, para corresponder a cero en la escala de energía, los coeficientes de  $R_i$  en el segundo término, son cero, si se deriva en la posición de equilibrio, en la cual, por definición  $V$  es mínimo, con respecto a todos los  $R_i$ . Los coeficientes del tercer término, son las segundas derivadas en la configuración de equilibrio, éstas, son las constantes de fuerza armónicas y normalmente se escriben:

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_e = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R_j \partial R_i} \right)_e = F_{ij} \quad /4/$$



Esto significa, que la matriz de constantes de fuerza es simétrica. Los coeficientes de términos cúbicos y mayores en R, son las constantes de fuerzas anarmónicas y generalmente en cálculos de moléculas poliatómicas no son consideradas. Esto se debe, a que para pequeños desplazamientos de la posición de equilibrio, los términos cúbicos en R son pequeños comparados con los de orden menor y además, otra razón importante, es que la teoría general para el cálculo de constantes de fuerza incorporando términos anarmónicos, ha sido poco desarrollada.

En la práctica, la aproximación armónica en la cual, se desprecian términos cúbicos y mayores en la ecuación /3/, representa la energía potencial del sistema casi totalmente (sobre un 95%).

Las constantes de fuerza de una molécula diatómica ( $K_e$ ), están relacionadas al cuadrado de las frecuencias de vibración ( $\nu_e$ ):

$$K_e = \text{Cte. } \mu_A \nu_e^2 \quad /5/$$

La ecuación secular, reúne la información dinámica de interés para una molécula aislada, el procedimiento general para el conocimiento y resolución de ésta, se le llama, análisis de coordenadas normales.

Ya que, el movimiento de los electrones es mucho más rápido que el de los núcleos en una molécula, la energía electrónica, para una configuración nuclear fija, es mayor que la energía de los núcleos, simultáneamente, puede considerarse el potencial coulombico, como energía potencial para un determinado ordenamiento de los átomos vibrando. Esta visión permite tratar la energía vibracional interna y la translacional en forma separada de la energía electrónica de la molécula.

Además, el movimiento de los núcleos (movimientos vibracionales), pueden ser tratados independientemente por elección de un conjunto apropiado de coordenadas, que se muevan con la molécula y que satisfaga la condición de que no ocurran movimientos translacionales y rotacionales respecto a un sistema de ejes fijos en la molécula (64).

La aproximación básica en un análisis de coordenadas normales, es expresar el Hamiltoniano clásico del sistema vibrando en términos de un apropiado conjunto de coordenadas de desplazamiento. La diagonalización de la matriz Hamiltoniana, a través de una transformación apropiada, conduce a los valores propios vibracionales, los cuales están directamente relacionados con las frecuencias vibracionales observadas.

El Hamiltoniano, para un sistema de vibraciones infinitesimales (oscilaciones) armónicas, está dado por:

$$H = T + V \quad /6/$$

donde T y V representan las energía cinética y potencial respectivamente. La representación matricial de T y V es la siguiente:

$$2 T = \dot{\tilde{R}} G^{-1} \dot{R} \quad /7/$$

y

$$2 V = \tilde{R} F R \quad /8/$$

$\dot{R}$  representa la derivada de las coordenadas internas de desplazamiento respecto al tiempo y  $\tilde{R}$  es la transpuesta del vector columna R.

La matriz de energía cinética  $G^{-1}$  depende solamente de la geometría y de las masas atómicas de la molécula.

La matriz de energía potencial F, comprende una ordenación de las coordenadas y depende fundamentalmente de una determinada configuración nuclear.

Se puede demostrar, que la matriz de energía cinética G (64), está relacionada a la matriz de transformación B entre las coordenadas de desplazamiento cartesiano q y las coordenadas internas R mediante la relación:

$$G = B M^{-1} \tilde{B} \quad /9/$$



donde B se define:

$$R = B q \quad /10/$$

La cantidad M en la ecuación /9/, es una matriz diagonal con la información de las masas atómicas, la ventaja de estas expresiones para la energía cinética, es que la matriz B es fácilmente calculable o se puede evaluar fácilmente por métodos trigonométricos, a partir de una determinada configuración de equilibrio. Esto facilita enormemente los cálculos mediante el uso de computadores (65).

La frecuencia de vibración ( $\nu$ ), es definida por el parámetro  $\lambda$  donde:

$$\lambda = 4 \pi^2 c^2 \nu^2 / N \quad /11/$$

$N$  y  $c$ , representan el número de Avogadro y la velocidad de la luz respectivamente. Estrictamente  $\nu$  en la ecuación /11/ corresponde al número de onda expresado en  $\text{cm}^{-1}$ . La introducción del número de Avogadro, permite que las masas sean expresadas en unidades de masas atómicas.

Ya que las coordenadas normales  $Q$  son independientes unas de otras, la energía potencial y la cinética toman una forma diagonal en su representación matricial:

$$2T = \tilde{Q} \dot{Q} \quad /12/$$

y

$$2V = \tilde{Q} \Lambda Q \quad /13/$$

donde  $\Lambda$  es una matriz diagonal con los elementos de  $\lambda$ .

Por otra parte, las coordenadas normales, están relacionadas con las coordenadas internas, por la relación:

$$R = L Q \quad /14/$$

sustituyendo en la ecuación /7 y 8/, se obtiene:

$$2T = \tilde{Q} (\tilde{L} \tilde{G}^{-1} L) \dot{Q} \quad /15/$$

$$y \quad 2V = \tilde{Q} (\tilde{L} F L) Q \quad /16/$$

Comparando, con las ecuaciones /12/ y /13/, encontramos que:

$$\tilde{L} G^{-1} L = E \quad /17/$$

y

$$\tilde{L} F L = \Lambda \quad /18/$$

donde E, es la matriz unitaria. Estas ecuaciones conducen a la ecuación matricial clásica de la teoría vibracional, llamada ecuación matricial de Wilson o ecuación matricial vibracional.

$$G F L = L \Lambda \quad /19/$$

La ecuación secular representa matemáticamente, un conjunto simultáneo de ecuaciones lineales homogéneo y existe una solución distinta de la trivial, si el determinante de los coeficientes o el determinante secular, se hace cero, esto es:

$$/G F - E \lambda / = 0 \quad /20/$$

Así, los parámetros  $\lambda$  de frecuencias, representan las  $3N-6$  raíces o valores propios de la matriz Hamiltoniana.

Las columnas de la matriz L, llamada también matriz de los vectores propios, representan las transformaciones entre las coordenadas internas  $R_i$  y las coordenadas normales Q.

## 2-B. METODO ITERATIVO Y PROBLEMA VIBRACIONAL INVERSO.

La determinación del campo potencial de moléculas poliatómicas es un problema central en espectroscopía vibracional; éste también se conoce como el problema vibracional inverso.

Por lo general, las frecuencias vibracionales sirven de base para la determinación del campo potencial. El conjunto de constantes de fuerza es el punto de partida para posteriores cálculos de constantes vibracionales moleculares como lo son: constantes de coriolis, amplitudes medias de vibración, constantes de distorsión centrífuga, etc.

La posibilidad de transferir las constantes de fuerza, o mejor aún los coeficientes de participación a grupos estructurales análogos, permite estudiar el espectro vibracional de series de moléculas poliatómicas. Por otra parte, si se conocen valores experimentales de las constantes vibracionales moleculares nombradas anteriormente, estos valores, pueden servir para comprobar la validez del campo potencial calculado e incluso para su posterior refinamiento.

Por todas las razones dadas anteriormente, nos parece fundamental sistematizar el cálculo de constantes de fuerza y de las constantes vibracionales moleculares a través de un método que permita obtener resultados no contradictorios e independientes de la experiencia del investigador que los obtiene. En los últimos años la atención se ha centrado en métodos de cálculo en que la matriz de constantes de fuerza se determina por medio de la matriz de transformación de coordenadas.

Es común también encontrar en la literatura cálculos de constantes de fuerza por el método de los cuadrados mínimos; sin embargo, se sabe que una de las principales limitaciones en las resoluciones del problema

vibracional inverso por este método, es que la matriz de aproximación inicial llamada  $F_0$ , debe estar suficientemente cerca de la matriz final buscada. En este sentido, los métodos matriciales pueden proporcionar una matriz  $F_0$  que cumpla con este requisito y pueda ser refinada posteriormente, siempre que los diferentes valores experimentales disponibles así lo justifiquen.

Un gran éxito ha tenido en este sentido el método iterativo de cálculo propuesto por Panchenko, Koptev, Stepanov y Tatievski (5). Todas las discusiones posteriores de éste método (66 - 69), están esencialmente basadas en la misma idea matemática de determinar una matriz ortogonal, con ayuda de dos isótopos derivados. Algunas de ellas representan sólo diferentes algoritmos para realizar el cálculo. Una excelente discusión sobre la convergencia del método, ha sido presentada en el trabajo de Vaciliev y Levinskii (70).

Una interpretación geométrica de las ecuaciones usadas en el método iterativo ha sido presentada por Aroca y Col. (71).

Las ecuaciones de iteración propuesta inicialmente son:

$$(\tilde{L}_{02}^{-1} \tilde{L}_{01}^{-1} c_1 \Lambda_1^{\text{exp.}} \tilde{c}_1 \tilde{L}_{01}^{-1} L_{02}) c_2 = c_2 \Lambda_2^{\text{cal.}} \quad /21/$$

$$(\tilde{L}_{01}^{-1} \tilde{L}_{02}^{-1} c_2 \Lambda_2^{\text{exp.}} \tilde{c}_2 \tilde{L}_{02}^{-1} L_{01}) c_1 = c_1 \Lambda_1^{\text{cal.}} \quad /22/$$

$L_{01}$  y  $L_{02}$  son las matrices de los vectores propios de una solución aproximada.

$\Lambda_1$  y  $\Lambda_2$  son las matrices diagonales de los valores propios.

$\tilde{c}$  es la matriz transpuesta de la matriz ortogonal  $c$ .

Sin embargo desde el punto de vista computacional, es más práctico el uso de un proceso autoconsistente en que no aparecen explícitamente las matrices ortogonales  $\mathbf{C}_1$  y  $\mathbf{C}_2$  y que es completamente equivalente al dado por las ecuaciones /21/ y /22/. En primer lugar, se resuelve la ecuación matricial con una matriz inicial de constantes de fuerza llamada  $\mathbf{F}_0$ :

$$\mathbf{G}_1 \mathbf{F}_0 \mathbf{L}_{01} = \mathbf{L}_{01} \Lambda_{01}^{\text{cal.}} \quad /23/$$

A continuación se calcula la matriz:

$$\mathbf{F}_{11} = \tilde{\mathbf{L}}_{01}^{-1} \Lambda_{01}^{\text{exp.}} \mathbf{L}_{01}^{-1} \quad /24/$$

Luego se resuelve nuevamente la ecuación matricial para un segundo isótopo (derivado isotópico 2):

$$\mathbf{G}_2 \mathbf{F}_{11} \mathbf{L}_{12} = \mathbf{L}_{12} \Lambda_{12}^{\text{cal.}} \quad /25/$$

quedando determinada la matriz:

$$\mathbf{F}_{12} = \tilde{\mathbf{L}}_{12}^{-1} \Lambda_{12}^{\text{exp.}} \mathbf{L}_{12}^{-1} \quad /26/$$

Y así sucesivamente hasta que se cumpla con el criterio de convergencia dado para el proceso:  $\Lambda^{\text{exp.}} - \Lambda^{\text{cal.}} \simeq 0$

La matriz de constantes de fuerza inicial  $\mathbf{F}_0$ , para el proceso de iteración, puede ser determinada de dos formas:

1. De acuerdo a las asignaciones experimentales por la relación:

$$F_{ii} = \frac{\lambda_i}{G_{ii}} \quad /27/$$

en que  $\lambda_i = 0,589145 \cdot 10^6 \omega_i^2$ , donde  $\omega_i$  es la vibración fundamental en  $\text{cm}^{-1}$  y  $G_{ii}$  es el elemento diagonal iésimo de la matriz de energía cinética.

2. Colocando en la diagonal valores de constantes de fuerza característicos para las diferentes interacciones consideradas.

La matriz de constantes de fuerza final ( $F_f$ ) puede ser ocupada para resolver la ecuación secular y determinar las matrices de forma de las vibraciones, también llamada matriz de vectores propios ( $L$ ) y la matriz de valores propios ( $\Lambda$ ) para las moléculas utilizadas en el cálculo y para sus derivados isotópicos.

El disponer de la matriz de constante de fuerza y forma de las vibraciones normales permite evaluar la matriz de distribución de la energía potencial (D.E.P.), la cual es de gran ayuda en asignación vibracional de cada compuesto.

#### a.-DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL (D.E.P.)

Para conocer con qué porcentaje cada coordenada interna contribuye a la energía potencial de una coordenada normal es necesario conocer su representación gráfica.

Morino y Kuchitsu (72), propusieron que la distribución de la energía potencial de una coordenada normal  $Q_N$ , se defina por:

$$V_{(Q_N)} = \frac{1}{2} Q_N^2 \sum F_{ij} L_{iN} L_{jN} \quad /28/$$

En general los valores de  $F_{iJ} L_{iN} L_{jN}$  son mucho mayores cuando  $i = j$ . Así, los términos  $F_{ii} L_{iN}^2$  son los más importantes en la determinación de la distribución de la energía potencial. La razón de los términos  $F_{ii} L_{iN}^2$  respecto a la sumatoria, proporciona una medida de la contribución relativa de cada coordenada interna  $q_i$  a la coordenada normal  $Q_N$ .

La distribución de la energía potencial se define como:

$$D E P_{ij} = F_{ii} L_{ij}^2 / \sum_i F_{ii} L_{ij}^2 \quad /29/$$



La suma en el denominador sirve para normalizar los elementos de matriz. Con la ayuda de esta matriz, nosotros podemos determinar si todas las coordenadas internas contribuyen de igual forma a la energía potencial total de una coordenada normal o si sólo predominan unas pocas.

Si ocurre esta última situación, nosotros podemos llamar a una coordenada normal, como una clase particular de vibración. En muchas moléculas orgánicas, por ejemplo, ocurren modos que son frecuentemente llamados "estiramiento C-H", "estiramiento C-C", "deformación H-C-H", etc. Es por lo tanto, la matriz de distribución de la energía potencial, la que hace posible realizar una asignación de las bandas observadas, si los elementos apropiados de esta matriz lo permiten.

Así, la distribución de la energía potencial, obtenida a través de la matriz de forma de las vibraciones, proporciona un medio conveniente para representar las diferentes contribuciones de las coordenadas (internas, de simetría, de desplazamiento) a la energía potencial.

La distribución de la energía potencial es particularmente importante, en el entendimiento del origen de los modos llamados "frecuencias de grupo" y en clarificar los modos vibracionales acoplados de las mismas especies de simetría.

Por otra parte, hay que hacer notar, que no es la única alternativa propuesta en la literatura en apoyo al estudio de la asignación vibracional. Rytter (73) y Taylor (74), han propuesto la distribución de la energía total y la distribución de la energía cinética respectivamente.

## b. COEFICIENTES DE PARTICIPACION

La matriz de coeficientes de participación, corresponde al inverso de la matriz de constante de fuerza. La propiedad que posee esta matriz, respecto a la matriz de constante de fuerza, es que cada coeficiente de participación, es función sólo de dos coordenadas, al igual, de lo que sucede con la matriz de energía cinética. Esto permite, que los coeficientes de participación sean independientes de la elección de las coordenadas y además, son por lo tanto, mucho más fácil de transferir de una molécula a otra.

Las ventajas en el cálculo de los coeficientes de participación sobre las usuales de constantes de fuerza se conocen bien desde el trabajo de Decius (75); la simplicidad en la exclusión de fuerzas dependientes, hace que estos coeficientes sean más representativos de pares de átomos, y por lo tanto, su transferibilidad en moléculas con grupos análogos sea más correcta. Esto permite, por lo tanto, la recopilación de tablas de coeficientes de participación para elementos estructurales y simplifica la tarea en el tratamiento de moléculas con grupos estructurales análogos.

## 2-C. CONSTANTES VIBRACIONALES COMPLEMENTARIAS:

### a. AMPLITUDES CUADRATICAS MEDIAS:

Las amplitudes cuadráticas medias, pueden ser calculadas para moléculas poliatómicas a partir de datos espectroscópicos, a través de la metodología propuesta por Cyvin (76), haciendo uso de la matriz  $\Sigma$ .

La matriz de amplitudes cuadráticas medias se define en función de las coordenadas normales  $Q$  del modo:

$$\Sigma_Q = Q \tilde{Q} = \delta \quad /30/$$

Esta matriz es de forma diagonal. Ya que las coordenadas internas están relacionadas con las coordenadas normales, la ecuación /30/ se puede escribir:

$$\Sigma_R = L_R \delta \quad /31/$$

Donde los elementos  $\delta$  están dados por:

$$\delta_i = \frac{h}{8\pi^2 \nu_i} \coth. \frac{h \nu_i}{2 k T} \quad /32/$$

Sustituyendo por los valores de las constantes físicas indicadas se obtiene:

$$\delta_i = \frac{16.858039}{\nu_i} \coth \frac{0.719418}{T} \nu_i \quad /33/$$

donde  $\nu_j$  en  $\text{cm}^{-1}$  es la frecuencia de la  $j$ -ésima coordenada normal y  $T$  es la temperatura absoluta. Las amplitudes cuadráticas medias de vibración son las raíces cuadradas positivas de estos elementos diagonales. Los elementos de la matriz  $\Sigma$  tienen como unidades  $\text{Å}^2$ .

Un método particularmente útil para propósitos computacionales ha sido presentado por Aroca y Col. (77), en el cual las amplitudes medias de vibración se determinan sobre la base de un conjunto de coordenadas de desviación de distancias interatómicas para pares de átomos enlazados y no enlazados, llamada "d". Este conjunto de coordenadas "d" está relacionada con las coordenadas cartesianas a través de una matriz  $B_d$  cuyos elementos son variaciones de enlaces en pares de átomos enlazados y no enlazados.

La matriz  $\Sigma_d$  se puede derivar de una manera análoga:

$$\Sigma_d = \langle d \tilde{d} \rangle = B_d X \bar{X} \bar{B}_d \quad /34/$$

$$= B_d \bar{M}^{-1} \bar{B} (\bar{L}^{-1}) Q \bar{Q} (L^{-1}) B \bar{M}^{-1} \bar{B}_d \quad /35/$$

$$= B_d \bar{M}^{-1} \bar{B} (\bar{L}^{-1}) \Sigma_Q (L^{-1}) B \bar{M}^{-1} \bar{B}_d \quad /36/$$

obteniendo finalmente:

$$\Sigma_d = V (\bar{L}^{-1}) \Sigma_Q (L^{-1}) \bar{V} \quad /37/$$

reemplazando:

$$K = L^{-1} \quad /38/$$

se obtiene finalmente:

$$\Sigma_d = V \bar{K} \delta K \bar{V} \quad /39/$$

b. CONSTANTES DE CORIOLIS

Normalmente se emplea en el cálculo de las constantes de Coriolis  $\zeta_{jk}^{\alpha}$  la ecuación matricial de Meal y Polo (78)

$$\zeta_{jk}^{\alpha} = \tilde{L} G^{\alpha} \tilde{L}^{-1} \quad /40/$$

donde las constantes  $\zeta_{jk}^{\alpha}$  definen la interacción entre las vibraciones normales  $j$ ésima y  $k$ ésima.

$\alpha = x, y, z$ .  $L$  es la matriz de forma de las vibraciones y  $G^{\alpha}$  es una matriz cuyos elementos son:

$$G_{jk}^{\alpha} = \sum_{i=1}^N \mu_i ( [S_{ji}, S_{ki}] , \vec{e} ) \quad /41/$$

$\mu_i$  es el valor recíproco de las masas del átomo  $i$  y  $S_{ji}$  es el vector de transformación de coordenadas de desplazamiento cartesiano a coordenadas valenciales para el átomo  $i$  (64).

La matriz  $L$  está normalizada satisfaciendo la relación:

$$\tilde{L} G^{-1} L = E \quad /42/$$

donde  $E$  es la matriz unitaria y  $G$  es la matriz de energía cinética.

R. Aroca y Col. (79) han reportado las expresiones para el cálculo de los diferentes elementos de la matriz  $G^{\alpha}$ .

Las constantes de coriolis deben cumplir con la regla de la suma de Nemes (80).

### c. DEFECTOS DE INERCIA

La formulación para el cálculo del defecto de inercia ha sido presentado por Oka y Morino (81).

La fórmula general para una molécula plana es:

$$\Delta = \Delta_{\text{cent.}} + \Delta_{\text{vib.}} + \Delta_{\text{elect.}} \quad /43/$$

$\Delta_{\text{cent.}}$  = es la contribución debido a la distorsión centrífuga.

$\Delta_{\text{vib.}}$  = es la contribución debido a la interacción vibración-rotación, corresponde a la mayor contribución al defecto de inercia total.

$\Delta_{\text{elect.}}$  = es la contribución debido a las interacciones electrónicas.

La expresión general para la evaluación de la contribución vibracional ha sido presentada Jeyapandian y Savari (19) haciendo uso de las constantes de coriolis.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{Vib.}}^0 = & \frac{h}{2\pi^2c} \left\{ \sum_S \sum_{S'} (\zeta_{SS'})^2 \left[ \frac{1}{\nu_S} + \frac{1}{\nu_{S'}} - \frac{1}{\nu_S + \nu_{S'}} \right] \right\} - \frac{h}{2\pi^2c} \left\{ \sum_S \sum_t \left[ (\zeta_{st}^x)^2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + (\zeta_{st}^z)^2 \right] \left[ \frac{1}{\nu_S} - \frac{1}{\nu_S + \nu_t} \right] + \frac{1}{2} \sum_t \frac{1}{\nu_t} \right\} \quad /44/ \end{aligned}$$

donde S y S' se refieren sólo a las vibraciones en el plano molecular y t sólo a vibraciones fuera del plano.

d. CONSTANTES DE DISTORSION CENTRIFUGA

La constante de distorsión centrífuga ( $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ) es otro conjunto importante de parámetros moleculares en la teoría de los espectros vibración-rotación de moléculas. Estas constantes pueden calcularse siguiendo la metodología propuesta por Pulay y Col. (82). La ecuación básica es:

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = - \tilde{J}_{\alpha\beta} \mathbf{C} J_{\gamma\delta} \quad /45/$$

donde  $\mathbf{C} = \mathbf{F}^{-1}$  y  $J_{\alpha\beta}$  es la derivada parcial de los componentes  $\alpha\beta$  del tensor momento de inercia con respecto a una coordenada, todo esto evaluado en la posición de equilibrio, o bien haciendo uso de las relaciones que contienen a las constantes de coriolis, como lo ha propuesto Aliev (83), o siguiendo la formulación matricial establecida por Sorensen y Col. (84).

e. INTENSIDAD Y DERIVADAS DEL MOMENTO DIPOLAR

La teoría del estudio cuantitativo de la intensidad y derivadas del momento dipolar ha sido publicada por Overend (85).

Despreciando la anarmonicidad mecánica y eléctrica la relación entre las intensidades de las bandas infrarrojas,  $A_i$ , y las derivadas del momento dipolar  $\frac{\mu}{Q_i}$  es:

$$A_i = \left( \frac{\nu_i}{\omega_i} \right) \frac{N\pi}{3c^2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2 \quad /46/$$

donde  $\nu_i$  es la frecuencia de absorción observada.

$\omega_i$  es la frecuencia armónica,  $N$  es el número de Avogadro y  $c$  es la velocidad de la luz.

Una discusión más completa sobre este tema ha sido presentada últimamente por varios autores (86-89).



### 3. PROGRAMAS PARA EL CALCULO

En la realización de este trabajo fue necesario enfrentar el análisis de coordenadas normales utilizando recursos computacionales.

Para esto fue preciso readaptar y completar la infraestructura del cálculo vibracional disponible en nuestro grupo.

En un comienzo se disponía de programas para realizar el cálculo de campo potencial adaptados a un computador IBM 1130; por razones de capacidad de memoria se debió readaptar los programas disponibles al computador IBM 360 y posteriormente al IBM 370.

Este cambio permitió refundir posteriormente los diferentes programas utilizados en el cálculo, acortando de esta manera el tiempo y además, optimizando este recurso.

Para el desarrollo del estudio teórico de estireno y los derivados metilados fue necesario incorporar otros programas y readaptarlos a nuestras posibilidades computacionales. Así, fue preciso contar con un programa que evaluara o calculara la matriz de energía cinética, pues, el número de coordenadas internas en los problemas planteados, se hacía muy grande como para ser abordado sin este recurso. Además, la utilización de este programa requirió el empleo de otros programas, tales como, uno que proporcionara las coordenadas cartesianas de los átomos con respecto a algún punto (centro de masas, por ejemplo).

Así por ejemplo, la evaluación de la matriz de energía cinética, en la serie de los derivados fluorados del etileno, fue realizado utilizando las relaciones dadas en la literatura para las diferentes interacciones posibles entre las coordenadas internas. Todos estos cálculos fueron realizados utilizando una calculadora de escritorio. Como el orden de las

matrices involucradas en el cálculo no era tan grande, el ajuste del campo potencial podía hacerse por etapas. Para pasar de un programa a otro y continuar el estudio fue suficiente la entrega de un número de datos no grande, los cuales podían ser "picados" o perforados en tiempo adecuado.

Para el estudio de estireno y sus derivados metilados fue necesario recurrir al apoyo computacional para evaluar las diferentes matrices de energía cinética. Este hecho implicó invertir una cantidad considerable de tiempo en la adecuación y puesta a punto de los programas requeridos.

Gran cantidad de este esfuerzo ha servido para que en nuestro grupo se hayan podido desarrollar varios trabajos conducentes, en algunos casos a problemas de interés en tesis de licenciatura y en etapas desarrolladas en proyectos de investigación.

A continuación damos una breve descripción de los programas computacionales utilizados en el desarrollo de este trabajo.

**Programa COOCAR:** Este programa calcula las coordenadas cartesianas de los átomos de un determinado sistema molecular: utiliza como datos de entrada, las longitudes de enlace, los ángulos de enlace y los ángulos dihédricos entre grupos de átomos.

**Programa MAIN-AXES:** calcula las coordenadas cartesianas de los átomos con origen en el centro de masas del sistema molecular; entrega además, el tensor de inercia, obteniéndose así los momentos de inercia principales. Como datos de entrada utiliza las masas atómicas y las coordenadas de los átomos.

**Programa GEMAT:** este programa calcula los elementos de la matriz de energía cinética de las interacciones en el plano molecular (estiramiento y deformaciones), para un determinado sistema molecular y el de sus isótopos; puede entregar además, las matrices de energía cinética simetrizada. Los datos de entrada son las coordenadas

cartesianas de los átomos, las definiciones de las principales interacciones, las masas de los átomos y las de sus isótopos y la información de simetría molecular.

Programa MARLEN: calcula el campo potencial de un sistema molecular en base al método iterativo de Panchenko y Col. (5); además de las constantes de fuerza entrega las frecuencias calculadas para el compuesto, la distribución de la energía potencial (D.E.P.), la información sobre las formas de las vibraciones normales y los coeficientes de participación. El campo potencial que entrega es el promedio aritmético entre el campo potencial del compuesto sin deuterar y el totalmente deuterado (que por lo general, se utiliza en el estudio). Este programa requiere como datos de entrada, las matrices de energía cinética del compuesto y el de un derivado isotópico, las frecuencias experimentales del compuesto y las de su isótopo y una matriz de constantes de fuerza de aproximación cero (o inicial).

Programa CORIOLIS: este programa, calcula las constantes de coriolis de un sistema molecular: utiliza como datos de entrada la matriz  $G^{\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ ), la cual es evaluada empleando las relaciones dadas por Aroca y Col. (79).

Es necesario dar la información de las formas de las vibraciones normales.

Programa DERY: calcula las frecuencias de los derivados parcialmente deuterados utilizando la matriz de campo potencial obtenida en el programa MARLEN.

Programa AMPLI: este programa, calcula las amplitudes cuadráticas medias de vibración, los datos de entrada son las formas de las vibraciones normales y la matriz T que corresponde a la información estructural de los átomos del compuesto.

#### 4. RESULTADOS SERIE FLUOROETILENOS

##### A. MONOFLUOROETILENO

El fluoroetileno, es una molécula plana de simetría Cs (13). La suma de las representaciones irreducibles vibracionales de simetría es:

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 9a' + 3a'' \quad /47/$$

Las 9 vibraciones de simetría a', corresponden a movimientos en el plano molecular y las 3 restantes a las especies a'', es decir, a movimientos fuera del plano.

La tabla 19 contiene los parámetros moleculares del fluoroetileno utilizados para obtener la información cinética de esta molécula. Se construyeron las matrices de energía cinética (matriz G), utilizando para evaluar los diferentes elementos de matriz, las fórmulas desarrolladas por Mayants (90), para las interacciones en el plano molecular y las de Aroca y Col. (79), para las interacciones fuera del plano.

En la Fig. 32 se muestra la distribución de los átomos, la definición de las coordenadas internas utilizadas en el análisis de las vibraciones en el plano molecular, y las coordenadas internas correspondientes a las vibraciones fuera del plano.

Los datos vibracionales han sido obtenidos de la literatura (6-9).

La tabla 14 contiene los datos de frecuencias vibracionales utilizados para la determinación del campo potencial (matriz F) de esta molécula, se utilizaron los datos vibracionales del fluoroetileno y del fluoroetileno perdeuterado.

TABLA 19. PARAMETROS GEOMETRICOS UTILIZADOS EN LA SERIE FLUOROETILENOS  
DISTANCIAS EN ANGSTROMS Y ANGULOS EN GRADOS

	CHF = CH <sub>2</sub>	Cis-CHF = CHF	Trans-CHF = CFH	CF <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub> = CHF
r C-H	1.078	1.100	1.088	1.079	1.080
r C-F	1.348	1.332	1.338	1.323	1.320
r C=C	1.332	1.311	1.320	1.315	1.320
∠ CCH	120.7	127.0	125.0	119.1	122.0
∠ CCF	121.2	122.5	119.8	125.5	124.0
Ref.	(12)	(27)	(27)	(21)	(30)

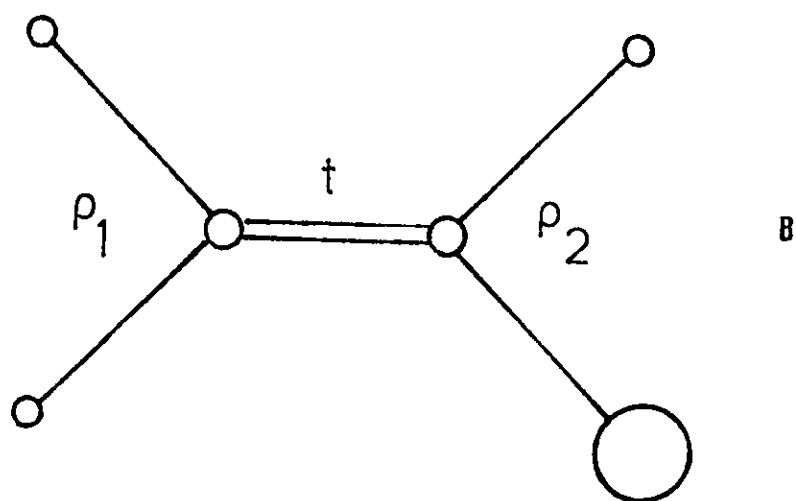
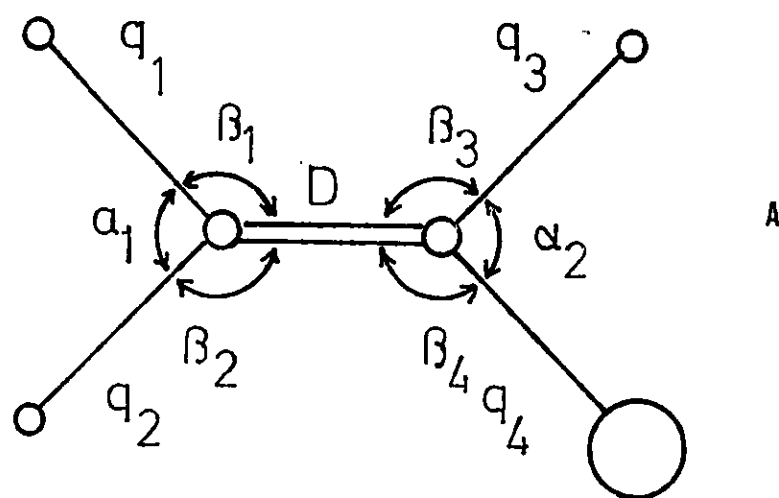


FIGURA 32 DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATOMOS Y COORDENADAS INTERNAS DEL MONOFLUORO ETILENO. A: en el plano  
B: fuera del plano

Se utilizó el método iterativo autoconsistente propuesto por Panchenko y Col. (5), para la determinación del campo potencial. La asignación final, se hizo sobre la base del análisis de la matriz de forma de las vibraciones (matriz L) y de la matriz de distribución de la energía potencial (D.E.P.).

Además, se calculó a partir de la matriz de constantes de fuerza, la matriz de coeficientes de participación (matriz C), la cual, es más apropiada para ser transferida a moléculas análogas, pues, es una matriz de coordenadas independientes (91).

Posteriormente, se calcularon las frecuencias de los isótopos parcialmente deuterados utilizando el campo potencial determinado anteriormente, a través de la matriz de coeficientes de participación.

La tabla 20, muestra la matriz de campo potencial obtenida en el cálculo después de 15 pasos de interacción.

La tabla 21, contiene la matriz de coeficiente de participación.

La tabla 22 y 23, contienen la matriz de forma de las vibraciones normales y la matriz de la distribución de la energía potencial.

En la tabla 24, se entregan las frecuencias vibracionales y la desviación de las frecuencias en valores absolutos entre el valor calculado y el experimental para el mono-fluoroetileno sin deuterar y el isótopo perdeuterado.

En la tabla 25 se dan los valores de amplitudes medias de vibración para las interacciones principales de esta molécula comparándolas con los valores experimentales disponibles.

TABLA 20. CONSTANTES DE FUERZA EN COORDENAS INTERNAS DEL MONOFLUORO ETILENO

D	q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	β <sub>1</sub>	β <sub>2</sub>	q <sub>3</sub>	q <sub>4</sub>	β <sub>3</sub>	β <sub>4</sub>
8.469	0.003	-0.073	0.325	0.031	0.086	0.011	0.029	0.075
	5.179	0.099	0.039	-0.087	-0.044	0.104	-0.003	0.027
		5.228	-0.057	0.039	-0.055	-0.075	-0.027	-0.047
			0.937	0.089	0.025	0.105	0.244	-0.031
				0.752	0.095	-0.095	-0.051	-0.233
P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	T			5.120	-0.007	0.0	0.015
0.185	0.050	0.005				5.400	-0.166	0.389
	0.270	0.098					0.730	-0.065
		0.428						1.186



TABLA 21. COEFICIENTES DE PARTICIPACION EN COORDENADAS INTERNAS PARA  
EL MONOFLUOROETILENO

D	$q_1$	$q_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$q_3$	$q_4$	$\beta_3$	$\beta_4$
0.128	0.0	0.001	-0.047	0.0	-0.002	0.002	0.020	-0.008
	0.19	-0.004	-0.012	0.024	0.001	-0.003	0.006	0.001
		0.194	0.011	-0.010	0.002	0.002	0.004	0.005
			1.215	-0.182	-0.002	-0.039	-0.432	-0.011
				1.565	-0.027	0.014	0.191	0.289
$P_1$	$P_2$	T			0.196	0.0	-0.002	-0.008
5.694	-1.128	0.193				0.181	0.053	-0.058
	4.251	-0.963					1.709	0.093
		2.558						0.975

TABLA 22. FORMA DE LAS VIBRACIONES NORMALES EN COORDENADAS INTERNAS  
DEL MONOFLUOROETILENO.

$\nu$	3111	3077	3049	1661	1387	1309	1162	927	485
D	-0.014	-0.006	-0.093	-0.353	0.054	-0.128	-0.100	-0.057	0.024
$q_1$	-0.596	0.551	0.645	-0.040	0.008	-0.003	0.0	-0.001	0.005
$q_2$	0.869	0.309	0.473	-0.031	-0.001	-0.015	-0.020	-0.004	0.001
$\beta_1$	0.142	-0.046	0.082	0.276	0.979	-0.106	0.419	-0.174	-0.071
$\beta_2$	-0.117	0.100	0.034	0.365	-0.433	-0.882	0.325	0.066	0.205
$q_3$	-0.060	-0.814	0.639	-0.020	-0.010	-0.009	-0.026	-0.012	-0.008
$q_4$	0.0	0.037	-0.020	0.191	-0.101	0.001	-0.130	-0.266	0.013
$\beta_3$	-0.088	0.075	-0.021	0.544	0.093	-0.289	-0.894	0.305	0.115
$\beta_4$	0.078	-0.111	0.072	0.029	0.147	0.265	0.167	0.100	0.325

$\nu$	935	862	710
$\beta_1$	1.483	-0.754	-0.159
$\beta_2$	0.329	0.985	0.742
$\tau$	-0.346	-0.842	0.462

TABLA 23. DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL DEL MONOFLUOROETILENO  
EN COORDENADAS INTERNAS

$\nu$	3111	3077	3049	1661	1387	1309	1162	927	485
D	0.002	0.0	0.073	1.057	0.024	0.140	0.084	0.028	0.005
$q_1$	1.839	1.570	2.152	0.008	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$q_2$	3.950	0.498	1.167	0.005	0.0	0.001	0.002	0.0	0.0
$B_1$	0.019	0.002	0.006	0.071	0.897	0.011	0.164	0.028	0.005
$B_2$	0.010	0.008	0.001	0.100	0.141	0.585	0.079	0.003	0.032
$q_3$	0.018	3.391	2.089	0.002	0.001	0.0	0.004	0.001	0.0
$q_4$	0.0	0.008	0.002	0.197	0.055	0.0	0.091	0.381	0.001
$B_3$	0.006	0.004	0.0	0.216	0.006	0.061	0.583	0.068	0.010
$B_4$	0.007	0.015	0.006	0.001	0.026	0.083	0.033	0.012	0.126

$\nu$	935	862	710
$\rho_1$	0.407	0.105	0.047
$\rho_2$	0.029	0.262	0.149
$\tau$	0.051	0.328	0.091

TABLA 24. FRECUENCIAS FUNDAMENTALES OBSERVADAS Y CALCULADAS PARA MONO-FLUOROETILENO

CHF = CH <sub>2</sub>			CDF = CD <sub>2</sub>		
$\nu^{\text{obs.}}$	$\nu^{\text{cal.}}$	$\Delta \nu$	$\nu^{\text{obs.}}$	$\nu^{\text{cal.}}$	$\Delta \nu$
3115	3111	4	2330	2324	-6
3080	3077	3	2273	2270	3
3052	3049	3	2240	2238	2
1656	1661	-5	1596	1601	-5
1380	1387	-7	1142	1149	-7
1305	1309	-4	1001	1006	-5
1157	1162	-5	967	971	-4
929	935	-6	794	798	-4
923	927	-4	728	731	-3
863	862	1	675	671	4
712	710	2	563	560	3
489	485	4	410	407	3

$$\nu = \text{en cm}^{-1}$$

$$\Delta \nu = \nu^{\text{obs.}} - \nu^{\text{cal.}}$$

TABLA 25. AMPLITUDES DE VIBRACION DEL MONOFLUOROETILENO, en A° a 25°C.

	$l_{\text{obs.}}$		$l_{\text{Calc.}}$
C=C	0.043	0.0423	0.043
C-H	0.083	0.0768	0.077
C-F	0.044	0.0442	0.045
H...H <sub>cis</sub>	-	0.1634	0.153
H...H <sub>trans</sub>	-	0.1143	0.122
H...F <sub>cis</sub>	0.060	0.1357	0.147
H...F <sub>trans</sub>	0.098	0.1088	0.095
C...H	0.087	0.0962	0.099
Ref.	(13)	(14)	*

\* Este trabajo.

## DIFLUOROETILENOS:

La mayor simetría de estos sistemas moleculares permite, mediante el empleo de la teoría de grupo, realizar el análisis de coordenadas normales utilizando coordenadas de simetría; para ello es necesario recurrir a la matriz de transformación  $U$  entre las coordenadas internas y las de simetría (69).

Sólo se entregan los resultados en coordenadas de simetría para el 1,1-difluoroetileno. Para cis- y trans-difluoroetileno se entrega la información básica para el tratamiento en coordenadas de simetría, la razón fundamental para no incluir todos estos datos, es que la discusión de los valores sólo tiene sentido realizarlos en coordenadas internas pues se dispone de datos para toda la serie en estas condiciones.

## B. 1,1 - DIFLUOROETILENO

El 1,1-difluoroetileno es una molécula plana con simetría  $c_{2v}$ , la suma de las representaciones irreducibles vibracionales de simetría es:

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 5a_1 + 4b_1 + 2a_2 + b_2 \quad /48/$$

cuando se considera a la molécula ubicada en el plano XZ con el eje Y perpendicular al plano molecular.

Los datos geométricos, de esta molécula, han sido tomados del trabajo de Laurie y Col. (21). Tabla 19.

En la Fig. 33 se muestra las coordenadas internas utilizadas, como así también la distribución de los átomos, tanto para las vibraciones en el plano molecular, como fuera de él.

Al igual que en los compuestos cis y trans, fue posible realizar el análisis de coordenadas normales en coordenadas de simetría. En la tabla 26 y 27 se da la definición de las coordenadas de simetría y la matriz U de simetría empleada.

La tabla 28 entrega los valores de constantes de fuerza para las vibraciones en el plano molecular, es decir, para las especies de simetría  $a_1$  y  $b_1$ . En la tabla 29 se entregan las matrices de coeficientes de participación para las especies de simetría  $a_1$  y  $b_1$ .

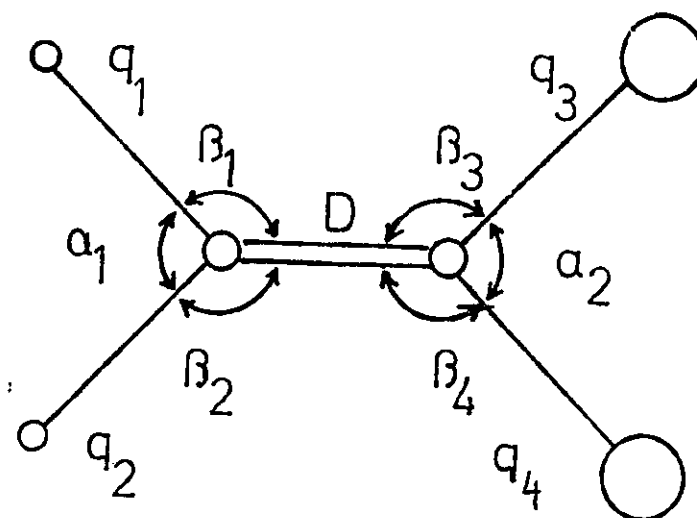
Los resultados para las interacciones en el plano molecular respecto a la forma de las vibraciones y distribución de la energía potencial aparecen respectivamente en las tablas 30 y 31.

Los datos vibracionales, para esta molécula como también los datos para sus isótopos deuterados fueron tomados del trabajo de Scherer y Overend, y, Edgell y Ultee (15, 16) y aparecen en la tabla 15.

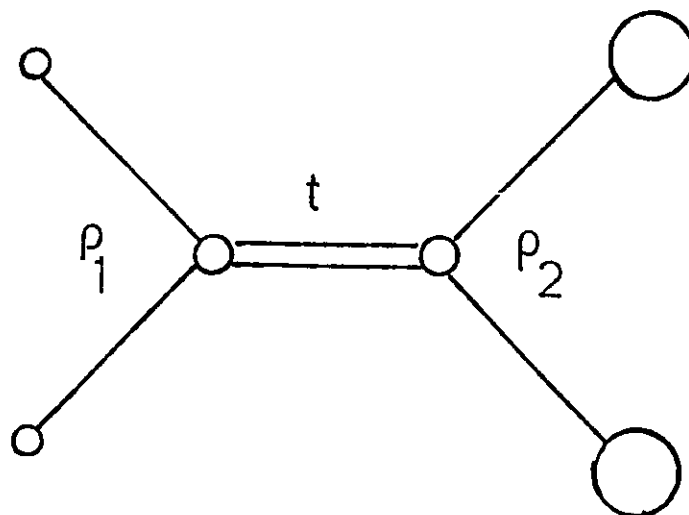
Las respectivas matrices de constantes de fuerza, coeficientes de participación, formas de las vibraciones y distribución de la energía potencial en coordenadas internas, para las interacciones en el plano aparecen en las tablas 32, 33, 34 y 35 respectivamente.

Las frecuencias vibracionales para esta molécula, como también, el resultado del cálculo de frecuencias del derivado dideuterado, se entrega en la tabla 36, además se incluye en ésta, la desviación de las frecuencias calculadas en valores absolutos, respecto del valor experimental.

Los datos de amplitudes cuadráticas medias y las constantes de coriolis, se entregan en las tablas 37 y 38 respectivamente.



A



B

FIGURA 33 DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATOMOS Y COORDENADAS INTERNAS DEL 1,1-DIFLUOROETILENO: A: en el plano  
B. fuera del plano



2

TABLA 26. DEFINICION DE LAS COORDENADAS DE SIMETRIA DEL 1,1 DIFLUORO ETILENO

$$\begin{aligned} S_1 &= D \\ S_2 &= A (q_1 + q_2) \\ S_3 &= A (q_3 + q_4) \\ S_4 &= A (\beta_1 + \beta_2) \\ S_5 &= A (\beta_3 + \beta_4) \\ S_6 &= A (q_1 - q_2) \\ S_7 &= A (q_3 - q_4) \\ S_8 &= A (\beta_1 - \beta_2) \\ S_9 &= A (\beta_3 - \beta_4) \end{aligned}$$

---

$$A = \sqrt{2} / 2 = 0.707107$$

TABLA 27. MATRIZ **U** DE SIMETRIA DEL 1,1-DIFLUOROETILENO

	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>6</sub>	S <sub>7</sub>	S <sub>8</sub>	S <sub>9</sub>
D	1.0								
q <sub>1</sub>		A				A			
q <sub>2</sub>		A				-A			
B <sub>1</sub>				A				A	
B <sub>2</sub>				A				-A	
q <sub>3</sub>			A				A		
q <sub>4</sub>			A				-A		
B <sub>3</sub>					A				A
B <sub>4</sub>					A				-A

$$A = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0.707107$$

TABLA 28. CONSTANTES DE FUERZA EN COORDENADAS DE SIMETRIA DEL 1,1-DI-  
FLUOROETILENO

$a_1$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$
	9.237	-0.208	0.409	0.637	0.293
		5.304	0.075	-0.140	-0.038
			1.016	0.074	0.004
				7.364	-0.186
					3.285

$b_1$	$S_6$	$S_7$	$S_8$	$S_9$
	5.091	0.023	0.004	0.015
		0.378	-0.205	-0.137
			4.948	0.255
				0.861

TABLA 29. COEFICIENTES DE PARTICIPACION EN COORDENADAS DE SIMETRIA DEL  
1,1-DIFLUOROETILENO

$a_1$	$s_1$	$s_2$	$s_3$	$s_4$	$s_5$
	0.116	0.005	-0.044	-0.009	-0.010
		0.189	-0.016	0.003	0.002
			1.004	-0.007	0.002
				0.137	0.009
					0.306

$b_1$	$s_6$	$s_7$	$s_8$	$s_9$
	0.197	-0.014	-0.001	-0.006
		2.853	0.096	0.426
			0.209	-0.047
				1.243

TABLA 30. FORMA DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL 1,1-DIFLUOROETILENO  
EN COORDENADAS DE SIMETRIA

$a_1$	3060	1735	1379	925	550
$S_1$	-0.085	0.383	-0.009	0.112	0.022
$S_2$	1.013	0.067	-0.035	0.022	0.003
$S_3$	0.121	-0.245	1.035	0.073	0.017
$S_4$	0.009	-0.238	0.072	0.212	-0.045
$S_5$	0.011	-0.237	-0.066	0.065	0.0216

$b_1$	3103	1305	955	438
$S_6$	1.058	0.022	0.015	-0.006
$S_7$	-0.208	0.709	0.0884	0.317
$S_8$	-0.005	0.359	-0.179	0.048
$S_9$	0.128	-0.562	-0.048	0.322

TABLA 31. DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL DE 1,1-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS DE SIMETRIA

$a_1$	3060	1735	1379	925	550
$S_1$	0.067	1.355	0.001	0.116	0.004
$S_2$	5.443	0.355	0.006	0.003	0.0
$S_3$	0.015	0.061	1.088	0.005	0.0
$S_4$	0.001	0.417	0.038	0.331	0.015
$S_5$	0.0	0.185	0.014	0.014	0.153

$b_1$	3103	1305	955	438
$S_6$	5.699	0.002	0.001	0.0
$S_7$	0.016	0.190	0.295	0.038
$S_8$	0.0	0.638	0.159	0.011
$S_9$	0.014	0.272	0.02	0.089

TABLA 32. CONSTANTES DE FUERZA DEL 1,1-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS

D	$q_1$	$q_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$q_3$	$q_4$	$\beta_3$	$\beta_4$
9.237	-0.147	-0.147	0.289	0.289	0.451	0.451	0.207	0.207
	5.198	0.016	0.049	0.026	-0.068	-0.072	-0.012	-0.027
		5.198	0.026	0.049	-0.072	-0.068	-0.027	-0.012
			0.698	0.319	-0.065	0.139	-0.067	0.070
				0.698	0.139	-0.065	0.070	-0.067
$P_1$	$P_2$	T			6.156	1.208	0.035	-0.220
0.138	0.059	0.0				6.156	-0.220	0.035
	0.447	0.0					2.073	1.212
		0.440						2.073

TABLA 33. COEFICIENTES DE PARTICIPACION DEL 1,1-DIFLUOROETILENO EN  
COORDENADAS INTERNAS

D	$q_1$	$q_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$q_3$	$q_4$	$\beta_3$	$\beta_4$
0.116	0.003	0.003	-0.027	-0.027	-0.006	0.006	0.009	0.009
	0.193	-0.004	-0.002	-0.010	0.0	0.003	0.002	0.0
		0.193	-0.010	-0.002	0.003	0.0	0.0	0.002
			1.928	-0.646	0.014	-0.024	0.154	-0.159
				1.641	-0.024	0.014	-0.159	0.154
$P_1$	$P_2$	T			0.173	-0.041	-0.021	0.033
4.016	-1.019	0.0				0.173	0.033	-0.021
	2.272	0.0					0.775	-0.554
		2.665						0.775



TABLA 34. FORMA DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL 1,1-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS

$\nu$	3103	3060	1735	1379	1305	955	925	550	438
D	0.0	-0.085	-0.383	-0.009	0.0	0.0	0.112	-0.022	0.0
$q_1$	0.748	0.716	-0.048	-0.025	0.015	0.011	0.016	-0.002	0.004
$q_2$	-0.748	0.716	-0.048	-0.025	-0.015	-0.011	0.016	-0.002	-0.004
$B_1$	-0.147	0.086	0.173	0.732	0.501	0.625	0.052	-0.012	-0.224
$B_2$	0.147	0.086	0.173	0.732	-0.501	-0.625	0.052	-0.012	0.224
$q_3$	-0.003	0.006	0.168	-0.051	0.254	-0.126	0.150	0.032	-0.034
$q_4$	0.003	0.006	0.168	-0.051	-0.254	0.126	0.150	0.032	0.034
$B_3$	0.091	0.008	0.168	-0.046	-0.397	-0.034	0.045	-0.153	-0.228
$B_4$	-0.091	0.008	0.168	-0.046	0.397	0.034	0.045	-0.153	-0.228

sim.  $b_1$   $a_1$   $a_1$   $a_1$   $b_1$   $b_1$   $a_1$   $a_1$   $b_1$

$\nu$	803	714	611
$\rho_1$	1.709	0.0	-0.055
$\rho_2$	-0.187	0.0	0.708
T	0.0	0.834	0.0

sim  $b_2$   $a_2$   $b_2$

TABLA 35. DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL DEL 1,1-DIFLUOROETILENO

$\nu$	3103	3060	1735	1379	1305	955	925	550	438
D	0.0	0.066	1.352	0.002	0.0	0.0	0.116	0.004	0.0
$q_1$	2.903	2.663	0.012	0.002	0.002	0.001	0.001	0.0	0.0
$q_2$	2.903	2.663	0.012	0.002	0.002	0.001	0.001	0.0	0.0
$\beta_1$	0.018	0.005	0.034	0.392	0.239	0.238	0.002	0.0	0.017
$\beta_2$	0.018	0.005	0.034	0.392	0.239	0.238	0.002	0.0	0.017
$q_3$	0.0	0.0	0.164	0.022	0.341	0.146	0.136	0.005	0.006
$q_4$	0.0	0.0	0.164	0.022	0.341	0.146	0.136	0.005	0.006
$\beta_3$	0.016	0.0	0.053	0.006	0.293	0.002	0.004	0.048	0.123
$\beta_4$	0.016	0.0	0.053	0.006	0.293	0.002	0.004	0.048	0.123

$\nu$	803	714	611
$P_1$	0.403	0.0	0.005
$P_2$	0.002	0.0	0.224
T	0.0	0.278	0.0

TABLA 36. FRECUENCIAS FUNDAMENTALES OBSERVADAS Y CALCULADAS PARA  
1,1-DIFLUOROETILENO

CF <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>			CF <sub>2</sub> =CD <sub>2</sub>		
$\nu$ Obs.	$\nu$ Cal.	$\Delta \nu$	$\nu$ Obs.	$\nu$ Cal.	$\Delta \nu$
3103	3113	-10	2354	2363	-9
3060	3069	-9	2274	2282	-8
1728	1735	-7	1705	1710	-5
1380	1379	1	1284	1282	2
1302	1305	-3	1060	1065	-5
955	955	0	858	857	1
926	925	1	807	807	0
803	802	1	660	662	-2
714	720	-6	575	579	-4
611	610	1	543	541	2
550	550	0	520	522	-2
438	437	1	374	373	1

$\nu$  = en cm<sup>-1</sup>

$$\Delta \nu = \nu \text{ obs.} - \nu \text{ cal.}$$

TABLA 37. AMPLITUDES MEDIAS DE VIBRACION DEL 1,1-DIFLUOROETILENO,  
en Å a 25°C

	<i>l</i> <sub>OBS.</sub>		<i>l</i> <sub>CAL.</sub>
C = C	0.041	0.041	0.041
C - H	0.102	0.096	0.077
C - F	0.044	0.044	0.044
H...F <sub>cis</sub>	0.120	0.150	0.144
H...F <sub>trans</sub>	0.093	0.096	0.095
C...H	0.087	0.100	0.101
Ref.	(13)	(22)	*

\* Este trabajo.

TABLA 38. CONSTANTES DE CORIOLIS PARA 1,1-DIFLUOROETILENO

		$\zeta^x$			$\zeta^y$	
$A_1 \times B_1$	16	-0.129	$A_1 \times B_2$	1 11	0.545	
	17	0.365		1 12	0.024	
	18	0.786		2 11	0.312	
	19	-0.468		2 12	-0.905	
	26	-0.243		3 11	0.779	
	27	0.746		3 12	0.319	
	28	-0.187		4 11	0.008	
	29	0.315		4 12	-0.140	
	36	-0.960		5 11	0.003	
	37	-0.235		5 12	0.243	
	38	-0.016		$B_1 \times A_2$	6 10	0.437
	39	0.041			7 10	0.315
	46	-0.061			8 10	0.627
	47	-0.030			9 10	-0.563
	48	-0.455				
	49	-0.136				
	56	-0.019				
	57	0.503				
	58	0.375				
59	0.813					
		$\zeta^z$				
$A_1 \times A_2$	1 10	0.814				
	2 10	-0.197				
	3 10	-0.508				
	4 10	-0.126				
	5 10	-0.157				
$B_1 \times B_2$	6 11	0.887				
	6 12	0.101				
	7 11	-0.248				
	7 12	0.912				
	8 11	-0.363				
	8 12	-0.255				
	9 11	0.145				
	9 12	0.304				

### C. CIS-DIFLUOROETILENO

La estructura molecular de este compuesto ha sido estudiada en fase gaseosa por Van Schaick y Col. (27); es un sistema plano, por lo tanto, pertenece al grupo puntual de simetría  $c_{2v}$ . La suma de las representaciones irreducibles vibracionales de simetría, considerando el sistema molecular ubicado en un sistema cartesiano con el eje  $X$  perpendicular al plano molecular  $XY$  es:

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 5 a_1 + 4 b_2 + 2 a_2 + b_1 \quad /49/$$

Las 9 vibraciones en el plano molecular están distribuidas en 5 vibraciones correspondientes a las especies de simetría  $a_1$  y 4 correspondientes a las especies de simetría  $b_2$ , ambas activas en infrarrojo y Raman. Las vibraciones fuera del plano molecular están distribuidas en 2 correspondientes a las especies de simetría  $a_2$ , con actividad sólo en Raman y una correspondiente a la especie de simetría  $b_1$ , con actividad en infrarrojo y Raman.

Los parámetros geométricos del cis-difluoroetileno aparecen en la tabla 19. En la Fig. 34 se da la información relacionada con la descripción de las coordenadas internas utilizadas en el cálculo tanto para las vibraciones en el plano como las fuera de él.

En la tabla 39 se dan las definiciones para las coordenadas de simetría utilizadas y la matriz  $U$  se entrega en la tabla 40.

Los datos vibracionales para el cis-difluoroetileno, se han tomado del trabajo de Craig y Col. (26) y aparecen en la tabla 16; en ésta misma tabla se dan, además, los datos vibracionales del compuesto perdeuterado, los que fueron utilizados en el cálculo.

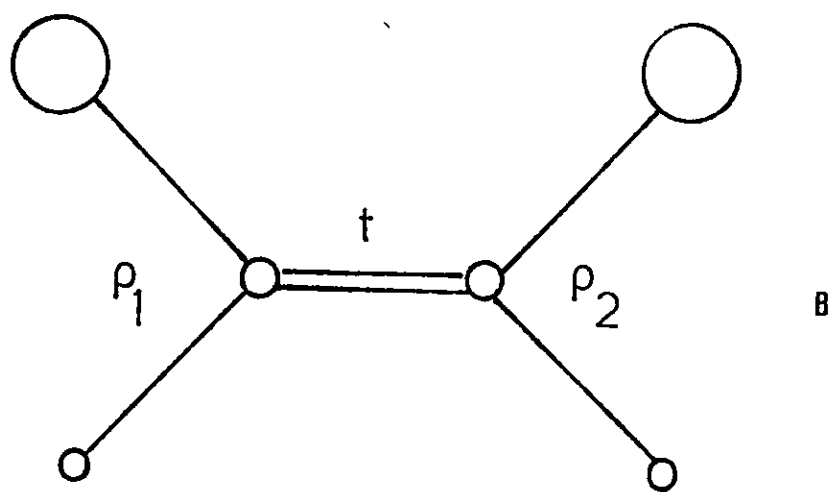
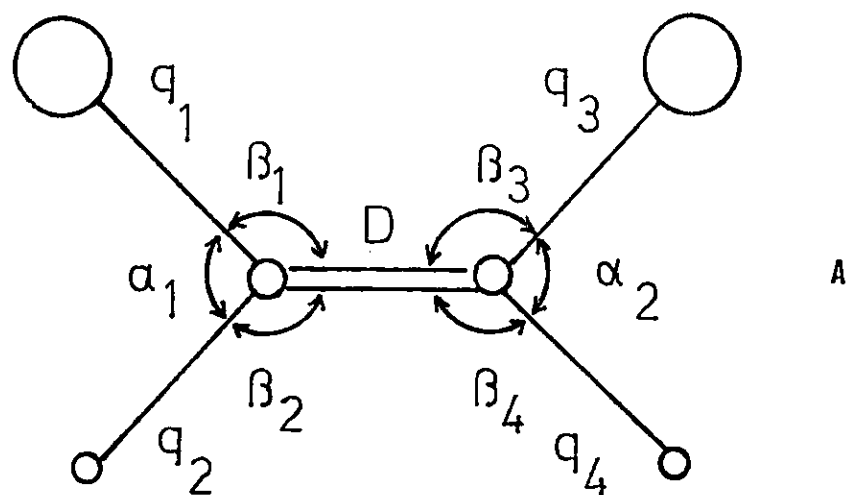


FIGURA 34 DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATÓMOS Y COORDENADAS INTERNAS DE CIS-DIFLUORO ETILENO. A: en el plano  
B: fuera del plano

TABLA 39. DEFINICION DE LAS COORDENADAS DE SIMETRIA DEL CIS-DIFLUORO-ETILENO

$$\begin{aligned} S_1 &= D \\ S_2 &= A (q_1 + q_3) \\ S_3 &= A (q_2 + q_4) \\ S_4 &= A (\beta_1 + \beta_3) \\ S_5 &= A (\beta_2 + \beta_4) \\ S_6 &= A (q_1 - q_3) \\ S_7 &= A (q_2 - q_4) \\ S_8 &= A (\beta_1 - \beta_3) \\ S_9 &= A (\beta_2 - \beta_4) \end{aligned}$$

---

$$A = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0.707107$$



TABLA 40. MATRIZ U DE SIMETRIA DEL CIS-DIFLUOROETILENO

	$s_1$	$s_2$	$s_3$	$s_4$	$s_5$	$s_6$	$s_7$	$s_8$	$s_9$
D	1.0								
$q_1$		A				A			
$q_2$			A				A		
$\beta_1$				A				A	
$\beta_2$					A				A
$q_3$		A				-A			
$q_4$			A				-A		
$\beta_3$				A				-A	
$\beta_4$					A				-A

$$A = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0.707107$$

En las tablas 41 y 42 se entregan las matrices de constantes de fuerza y coeficientes de participación en coordenadas internas. La información relacionada con la forma de las vibraciones y distribución de la energía potencial se muestra en las tablas 43 y 44 respectivamente. Todos estos resultados fueron obtenidos como resultado del proceso iterativo después de 15 pasos.

En la tabla 45 se entrega el resultado del cálculo de frecuencias vibracionales del cis-difluoroetileno y del derivado isotópico dideuterado, también se entrega la desviación en valores absolutos respecto del valor experimental.

Mediante la relación de Cyvin (76), se calcularon las amplitudes cuadráticas medias de vibración; éstas aparecen en la tabla 46. En la tabla 47 se entregan las constantes de coriolis obtenidas para cis-difluoroetileno y su derivado dideuterado.

TABLA 41. CONSTANTES DE FUERZA DEL CIS-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS

$\epsilon$	D	$q_1$	$q_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$q_3$	$q_4$	$\beta_3$	$\beta_4$
	10.080	0.170	-0.084	0.180	0.062	0.170	-0.084	0.180	0.062
		7.111	-0.095	0.236	-0.398	0.090	0.029	-0.380	0.043
			5.306	-0.033	-0.070	0.029	0.005	0.042	0.028
				1.228	0.523	-0.387	0.042	-0.214	-0.052
					0.942	0.043	0.028	-0.052	-0.001
	$P_1$	$P_2$	T			7.111	-0.095	0.236	-0.398
	0.271	0.057	-0.058				5.306	-0.033	-0.070
		0.271	0.058					1.228	0.523
			0.460						0.942

TABLA 42. COEFICIENTES DE PARTICIPACION DEL CIS-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS

D	$q_1$	$q_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$q_3$	$q_4$	$\beta_3$	$\beta_4$
0.104	-0.003	0.002	-0.022	0.002	0.003	0.002	-0.022	0.002
	0.153	0.004	-0.070	0.108	-0.011	-0.001	0.065	-0.051
		0.189	-0.005	0.018	-0.001	0.0	-0.004	-0.005
			1.161	-0.669	0.065	-0.004	0.135	0.020
				1.484	-0.051	-0.005	0.020	-0.074
$P_1$	$P_2$	T			0.153	0.004	-0.070	0.108
4.028	-0.977	0.633				0.189	-0.005	0.018
	4.028	-0.633					1.161	-0.669
		0.460						1.484

TABLA 43. FORMA DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL CIS-DIFLUOROETILENO  
EN COORDENADAS INTERNAS

$\nu$	3136	3122	1716	1374	1263	1130	1015	769	237
D	-0.091	0.0	0.368	-0.001	0.034	-0.001	0.149	0.0	0.006
$q_1$	0.017	-0.027	-0.178	0.128	-0.114	-0.225	0.154	-0.003	0.004
$q_2$	-0.732	0.733	0.034	0.023	-0.002	-0.011	0.026	0.011	-0.001
$B_1$	-0.053	0.131	-0.107	-0.084	0.021	0.202	-0.103	-0.398	0.143
$B_2$	0.008	0.105	-0.340	0.809	0.580	0.034	0.272	0.258	-0.072
$q_3$	-0.017	-0.027	-0.178	-0.128	-0.114	0.225	0.154	0.003	0.004
$q_4$	0.732	0.733	0.034	-0.023	-0.002	0.011	0.026	-0.011	-0.001
$B_3$	0.053	0.131	-0.107	0.084	0.021	-0.202	-0.103	-0.398	0.143
$B_4$	-0.008	0.105	-0.340	-0.809	0.580	-0.034	0.272	0.258	-0.072
sim	$b_1$	$a_1$	$a_1$	$b_1$	$a_1$	$b_1$	$a_1$	$b_1$	$a_1$
$\nu$	839	756	495						
$P_1$	0.900	0.719	0.166						
$P_2$	0.900	-0.719	0.166						
T	-0.642	-0.009	0.486						
sim.	$a_2$	$b_2$	$a_2$						

TABLA 44. DISTRIBUCION DEL LA ENERGIA POTENCIAL DEL CIS-DIFLUOROETELINO  
EN COORDENADAS INTERNAS

$\nu$	3136	3122	1716	1374	1263	1130	1015	769	237
$D$	0.070	0.0	1.153	0.0	0.010	0.0	0.180	0.0	0.0
$q_1$	0.002	0.005	0.226	0.118	0.075	0.376	0.180	0.0	0.0
$q_2$	2.850	2.856	0.006	0.003	0.0	0.001	0.004	0.0	0.0
$\beta_1$	0.003	0.021	0.014	0.009	0.0	0.049	0.012	0.194	0.026
$\beta_2$	0.0	0.010	0.109	0.625	0.322	0.001	0.068	0.062	0.004
$q_3$	0.002	0.005	0.226	0.118	0.075	0.376	0.180	0.0	0.0
$q_4$	2.850	2.856	0.006	0.003	0.0	0.001	0.004	0.0	0.0
$\beta_3$	0.003	0.021	0.014	0.009	0.0	0.049	0.012	0.194	0.026
$\beta_4$	0.0	0.010	0.109	0.625	0.322	0.001	0.068	0.062	0.004

	839	756	495
$P_1$	0.220	0.140	0.007
$P_2$	0.220	0.140	0.007
$T$	0.190	0.0	0.109

TABLA 45. FRECUENCIAS FUNDAMENTALES OBSERVADAS Y CALCULADAS PARA CIS-DIFLUOROETILENO

CHF = CHF			CDF = CDF		
$\nu$ obs.	$\nu$ cal.	$\Delta \nu$	$\nu$ obs.	$\nu$ cal.	$\Delta \nu$
3136	3144	8	2349	2340	9
3122	3132	-10	2309	2315	-6
1716	1722	-6	1676	1669	7
1374	1376	-2	1221	1219	2
1263	1260	3	1053	1056	-3
1130	1132	-2	940	938	2
1015	1012	3	847	849	-2
839	840	-1	749	747	2
769	707	-1	678	677	1
756	758	-2	596	595	1
495	496	-1	445	444	1
237	236	1	234	235	-1

$$\nu = \text{en cm}^{-1}$$

$$\Delta \nu = \nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{cal.}}$$

TABLA 46. AMPLITUDES MEDIAS DE VIBRACION PARA CIS-DIFLUOROETILENO,  
en A° a 25°C

	$l_{OBS.}$		$l_{CAL.}$	
C = C	0.042	0.052	0.042	0.041
C - H	0.081	0.048	0.083	0.076
C - F	0.045	0.055	0.045	0.045
C...H	0.091	0.13	0.100	0.094
C...F	0.059	0.067	0.059	0.059
H...F <sub>cis</sub>	0.120	0.10	0.100	0.101
H...F <sub>trans</sub>	0.096	0.16	0.090	0.092
H...H	--	0.13 <sup>a</sup>	0.162	0.150
F...F	0.100	0.107	0.102	0.114
Ref.	(13)	(27)	(28)	*

a = asumida

\* Este trabajo.



TABLA 47. CONSTANTES DE CORIOLIS PARA CIS-DIFLUOROETILENO

		<u>CIS-CFH = CHF</u>	<u>CIS-CDF = CDF</u>
$\zeta^x$	$a_1 \times b_2$		
	19	-0.021	-0.087
	110	0.944	0.690
	111	0.303	0.690
	112	-0.046	-0.171
	29	0.522	0.515
	210	-0.204	-0.426
	211	0.674	0.569
	212	0.449	0.436
	39	-0.803	-0.394
	310	-0.189	-0.355
	311	0.396	0.101
	312	0.106	-0.363
	49	0.276	-0.751
	410	-0.123	-0.133
	411	0.043	0.211
	412	-0.691	0.576
59	0.073	0.089	
510	0.126	0.446	
511	-0.544	-0.381	
512	0.554	0.563	
$\zeta^y$	$a_1 \times b_1$		
	18	0.773	0.731
	28	0.351	0.429
	38	-0.509	-0.415
	48	-0.050	-0.287
	58	0.129	0.165
	$b_2 \times a_2$		
	96	0.793	0.759
	106	-0.595	-0.582
	116	-0.059	-0.191
126	0.115	0.219	
97	0.125	0.280	
107	0.207	0.548	
117	-0.930	-0.777	
127	-0.276	-0.183	
$\zeta^z$	$a_1 \times a_2$		
	16	0.602	0.637
	26	-0.548	-0.626
	36	0.536	0.191
	46	-0.210	0.407
	56	-0.079	-0.004
	17	0.077	0.144
	27	0.728	0.605
	37	0.537	0.316
	47	-0.160	0.550
57	-0.388	-0.459	

TABLA 47. Continuación

$\int_{b_2}^{b_1} z$	98	0.572	0.551
	108	0.777	0.580
	118	0.197	0.583
	128	0.175	0.141

#### D. TRANS-DIFLUOROETILENO

El trans-difluoroetileno, es una molécula plana, su estructura molecular ha sido determinada por Van Schaick y Col. (27), y por lo tanto, pertenece al grupo puntual de simetría  $C_{2h}$ . La suma de las representaciones vibracionales de las especies de simetría es:

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 5 a_g + 4 b_u + 2 a_u + b_g \quad /50/$$

Esta representación resulta de considerar el eje Z perpendicular al plano molecular XY. Los modos de simetría  $a_g$  y  $b_g$  son sólo activas de Raman, mientras que las correspondientes a los modos  $a_u$  y  $b_u$  son sólo activas en infrarrojo.

Los parámetros moleculares fueron tomados del trabajo de Van Schaick y Col. (27), éstos aparecen en la tabla 19. En la Fig. 35, se muestra la distribución de los átomos y la definición de las coordenadas internas utilizadas en el análisis de coordenadas normales, tanto para las vibraciones en el plano, como para las vibraciones fuera de él.

Los datos vibracionales, para esta molécula, tanto del compuesto perhidrogenado, como el perdeuterado, fueron tomadas del trabajo de Craig y Col. (26). Tabla 17.

Al igual que para cis-difluoroetileno y 1,1-difluoroetileno, el análisis de coordenadas normales se realizó en coordenadas de simetría e internas.

La definición de las coordenadas de simetría y la matriz U aparecen en las tablas 48 y 49 respectivamente.

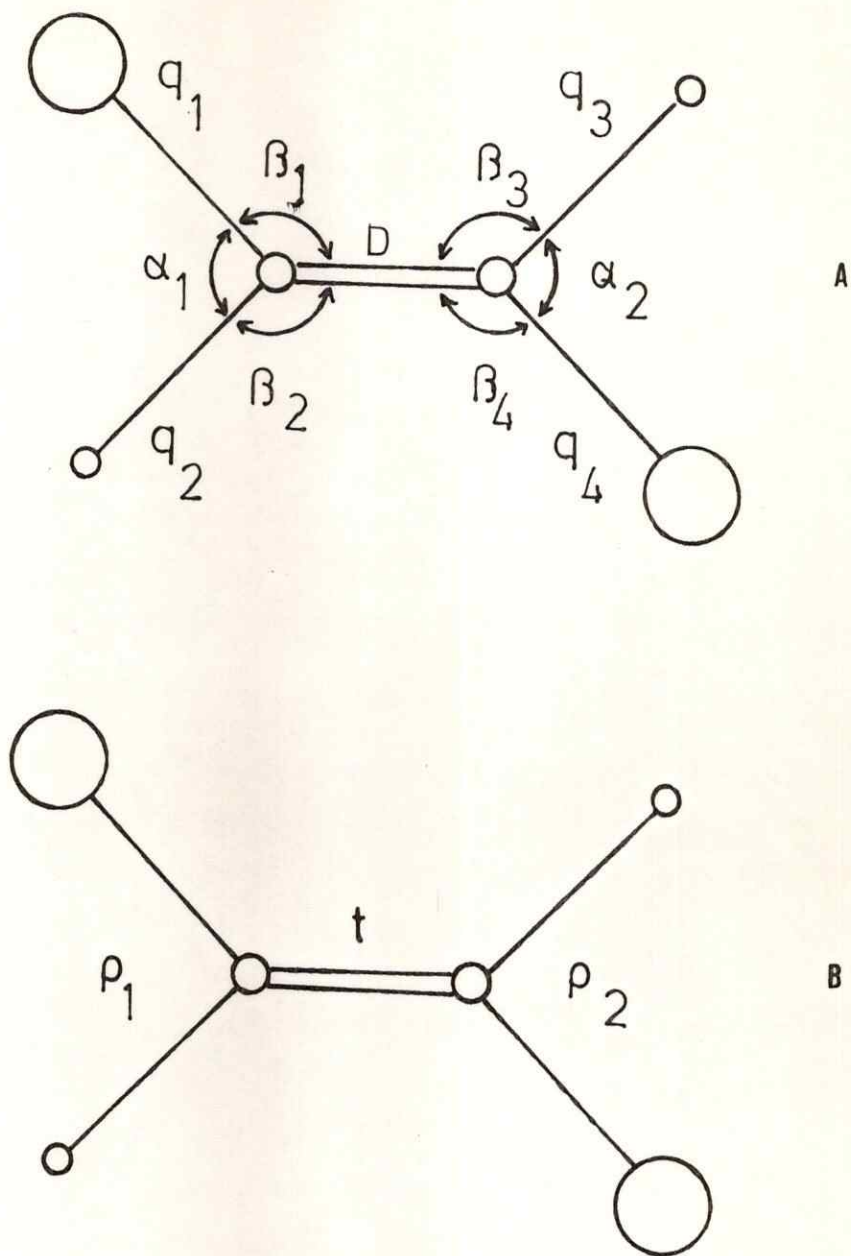


FIGURA 35 DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATOMOS Y COORDENADAS INTERNAS DE TRANS-DIFLUORO ETILENO. A: en el plano  
B: fuera del plano

TABLA 48. DEFINICION DE LAS COORDENADAS DE SIMETRIA DEL TRANS-DIFLUORO  
ETILENO

$$\begin{aligned}S_1 &= D \\S_2 &= A (q_1 + q_4) \\S_3 &= A (q_2 + q_3) \\S_4 &= A (\beta_1 + \beta_4) \\S_5 &= A (\beta_2 + \beta_3) \\S_6 &= A (q_1 - q_4) \\S_7 &= A (q_2 - q_3) \\S_8 &= A (\beta_1 - \beta_4) \\S_9 &= A (\beta_2 - \beta_3)\end{aligned}$$

---

$$A = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0.707107$$

TABLA 49. MATRIZ U DE SIMETRIA PARA EL TRANS-DIFLUOROETILENO

	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>6</sub>	S <sub>7</sub>	S <sub>8</sub>	S <sub>9</sub>
D	1.0								
q <sub>1</sub>		A				A			
q <sub>2</sub>			A				A		
β <sub>1</sub>				A				A	
β <sub>2</sub>					A				A
q <sub>3</sub>			A				-A		
q <sub>4</sub>		A				-A			
β <sub>3</sub>					A				-A
β <sub>4</sub>				A				-A	

$$A = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0.707107$$

La matriz de constantes de fuerza en coordenadas internas obtenida después de 15 pasos de iteración se entrega en la tabla 50.

La matriz de coeficientes de participación para esta molécula aparece en la tabla 51.

La información sobre forma de las vibraciones normales y distribución de la energía potencial aparecen en las tablas 52 y 53 respectivamente.

El resultado del cálculo de frecuencias vibracionales para trans-difluoroetileno sin deuterar y el derivado dideuterado se entrega en la tabla 54, también se incluye la desviación en valor absoluto entre los valores calculados y los experimentales para ambas moléculas.

La matriz de amplitudes cuadráticas medias de vibración y constantes de coriolis para el trans-difluoroetileno e isótopo dideuterado aparecen en la tabla 55 y 56 respectivamente.

TABLA 50. CONSTANTES DE FUERZA DEL TRANS-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS

D	$q_1$	$q_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$q_3$	$q_4$	$\beta_3$	$\beta_4$
8.966	0.831	-0.048	0.445	0.174	-0.048	0.831	0.174	0.445
	6.694	-0.017	0.134	-0.348	0.030	0.508	0.057	0.318
		5.291	-0.028	-0.030	-0.057	0.030	-0.048	0.040
			1.149	0.441	0.040	0.318	0.126	0.211
				0.948	-0.048	0.057	0.060	0.126
$P_1$	$P_2$	T			5.291	-0.017	-0.030	-0.028
0.285	0.091	0.084				6.694	-0.348	0.134
	0.285	0.084					0.948	0.441
		0.361						1.149



TABLA 51. COEFICIENTES DE PARTICIPACION DEL TRANS-DIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS

D	$\bar{q}_1$	$q_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$q_3$	$q_4$	$\beta_3$	$\beta_4$
0.115	-0.012	0.001	-0.032	-0.005	0.001	-0.012	-0.005	-0.032
	0.159	0.001	-0.036	0.083	0.0	-0.008	0.010	-0.045
		0.189	0.003	0.006	0.002	0.0	0.015	-0.014
			1.121	-0.510	-0.014	-0.045	-0.083	-0.091
				1.334	0.015	0.010	0.022	-0.083
$P_1$	$P_2$	T			0.189	0.001	0.006	0.003
4.050	-1.105	-0.699				0.159	0.083	-0.036
	4.050	-0.699					1.334	-0.510
		3.087						1.121

TABLA 52. FORMA DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL TRANS-DIFLUOROETILENO  
EN COORDENADAS INTERNAS

$\nu$	3114	3111	1694	1286	1274	1159	1129	548	341
D	0.01	-0.085	-0.352	-0.174	0.0	0.0	-0.072	0.023	0.0
$q_1$	0.029	-0.027	0.163	0.008	-0.061	0.252	-0.199	0.034	0.001
$q_2$	-0.733	0.732	-0.018	-0.036	0.004	-0.015	-0.026	-0.005	0.001
$\beta_1$	-0.042	0.140	0.003	0.159	-0.043	0.007	0.334	0.244	0.205
$\beta_2$	-0.005	-0.099	0.545	-0.642	-0.732	0.026	-0.078	-0.113	-0.083
$q_3$	0.733	0.732	-0.018	-0.036	-0.004	0.015	-0.026	-0.005	-0.001
$q_4$	-0.029	-0.027	0.163	0.008	0.061	0.252	-0.199	0.034	-0.001
$\beta_3$	0.005	-0.099	0.545	-0.642	0.732	-0.026	-0.078	-0.113	0.083
$\beta_4$	0.042	0.140	0.033	0.159	0.043	-0.043	0.034	0.244	-0.205
sim.	$b_u$	$a_g$	$a_g$	$a_g$	$b_u$	$b_u$	$a_g$	$a_g$	$b_u$

$\nu$	875	788	329
$P_1$	0.802	-0.973	0.100
$P_2$	0.802	0.973	0.100
T	-0.715	-0.027	0.350
sim.	$a_u$	$b_g$	$a_u$

TABLA 53. DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL DEL TRANS-DIFLUORO  
ETILENO EN COORDENADAS INTERNAS

$\nu$	3114	3111	1694	1286	1274	1159	1123	548	341
D	0.0	0.066	1.128	0.275	0.0	0.0	0.047	0.005	0.0
$q_1$	0.006	0.005	0.178	0.001	0.025	0.425	0.265	0.008	0.0
$q_2$	2.849	2.838	0.002	0.007	0.0	0.001	0.004	0.0	0.0
$\beta_1$	0.002	0.023	0.0	0.029	0.002	0.0	0.128	0.069	0.049
$\beta_2$	0.0	0.009	0.281	0.392	0.509	0.001	0.006	0.012	0.006
$q_3$	2.849	2.838	0.002	0.007	0.0	0.001	0.004	0.0	0.0
$q_4$	0.006	0.005	0.178	0.001	0.025	0.425	0.265	0.008	0.0
$\beta_3$	0.0	0.009	0.281	0.392	0.509	0.001	0.006	0.012	0.006
$\beta_4$	0.002	0.023	0.0	0.029	0.002	0.0	0.128	0.069	0.049

$\nu$	875	788	329
$P_1$	0.184	0.270	0.003
$P_2$	0.184	0.270	0.003
T	0.185	0.0	0.044

TABLA 54. FRECUENCIAS FUNDAMENTALES OBSERVADAS Y CALCULADAS PARA  
TRANS-DIFLUORO ETILENO

CHF = CHF			CDF = CDF		
$\nu^{\text{obs.}}$	$\nu^{\text{cal.}}$	$\Delta\nu$	$\nu^{\text{obs.}}$	$\nu^{\text{cal.}}$	$\Delta\nu$
3114	3126	-12	2355	2349	6
3111	3119	- 8	2312	2302	10
1694	1697	-3	1642	1639	3
1286	1287	-1	1173	1167	6
1274	1281	-7	1109	1108	1
1159	1165	-6	942	937	5
1123	1124	-1	935	934	1
875	876	-1	685	686	-1
788	787	1	651	651	0
548	548	0	538	538	0
341	344	-3	332	329	3
329	329	0	309	300	9

$\nu$  = en  $\text{cm}^{-1}$

$$\Delta\nu = \nu^{\text{obs.}} - \nu^{\text{cal.}}$$

TABLA 55. AMPLITUDES MEDIAS DE VIBRACION DEL TRANS-DIFLUOROETILENO,  
en A° a 25°C

	$l_{OBS.}$		$l_{CAL.}$
C = C	0.041	0.056	0.042
C - H	0.077	0.050	0.076
C - F	0.044	0.057	0.044
C...H	0.100	0.14	0.096
C...F	0.057	0.069	0.059
H...F <sub>cis</sub>	0.108	0.08	0.099
H...F <sub>trans</sub>	-----	0.17	0.134
H...H	-----	0.13 <sup>a</sup>	0.119
F...F	0.060	0.074	0.056
Ref.	(13)	(27)	*

a = asumida

\* Este trabajo.

TABLA 56. CONSTANTES DE CORIOLIS PARA TRANS-DIFLUOROETILENO

		<u>Trans-CHF = CHF</u>	<u>Trans-CDF = CDF</u>	
$\zeta^x$	$a_g \times b_g$	18	-0.027	0.037
		28	0.902	0.880
		38	0.430	-0.282
		48	-0.024	0.381
		58	0.002	0.025
$b_u \times a_u$		96	-0.045	-0.049
		106	0.991	0.452
		116	0.029	0.877
		126	-0.124	-0.156
		97	-0.008	-0.028
		107	0.024	0.826
		117	0.913	-0.349
		127	0.408	0.442
$\zeta^y$	$a_g \times b_g$	18	0.894	0.903
		28	0.124	0.054
		38	-0.185	0.379
		48	0.350	0.055
		58	0.166	0.190
$b_u \times a_u$		96	0.998	0.995
		106	0.049	0.018
		116	-0.004	0.060
		126	0.026	0.077
		97	-0.031	-0.081
		107	0.123	-0.337
		117	-0.408	0.326
		127	0.904	0.880
$\zeta^z$	$a_g \times a_g$	12	-0.653	-0.613
		13	-0.720	0.320
		14	-0.205	-0.713
		15	-0.047	-0.061
		23	-0.215	0.611
		24	0.624	0.222
		25	0.357	0.435
		34	-0.509	0.444
		35	-0.378	0.082
		45	-0.213	-0.440

TABLA 56. Continuación

$b_u \times b_u$		<u>Trans-CHF = CHF</u>	<u>Trans-CDF = CDF</u>
	910	-0.992	-0.374
	911	0.003	-0.913
	912	0.128	0.162
	1011	-0.128	0.162
	1012	0.003	0.913
	1112	0.992	-0.374

## E. TRIFLUOROETILENO

El trifluoroetileno, es una molécula plana de simetría  $C_{2v}$ . La suma de las representaciones irreducibles vibracionales de simetría es:

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 9 a' + 3 a'' \quad /51/$$

Al igual que el monofluoroetileno, la pérdida de simetría de esta molécula sólo permite el cálculo en coordenadas internas en el plano molecular y fuera del plano.

Los parámetros geométricos han sido tomados del trabajo de Duncan y Col. (30); éstos aparecen en la tabla 19. En la Fig. 36, se da la distribución de los átomos y las coordenadas internas elegidas en el cálculo.

Los datos vibracionales para esta molécula se han tomado del trabajo de Mann y Col. (29); éstos aparecen en la tabla 18 donde también se incluyen los datos vibracionales del compuesto deuterado.

El resultado del cálculo vibracional, campo de fuerza y coeficientes de participación, se dan en las tablas 57 y 58 respectivamente. En ambos casos, los valores informados corresponden a los obtenidos después de 15 pasos de iteración.

La matriz de forma de las vibraciones normales y distribución de la energía potencial aparece en las tablas 59 y 60 respectivamente.

Las frecuencias vibracionales calculadas para trifluoroetileno aparece en la tabla 61 donde también se dan las desviaciones de las frecuencias en valores absolutos respecto del valor experimental, tanto para el compuesto sin deuterar como el deuterado.



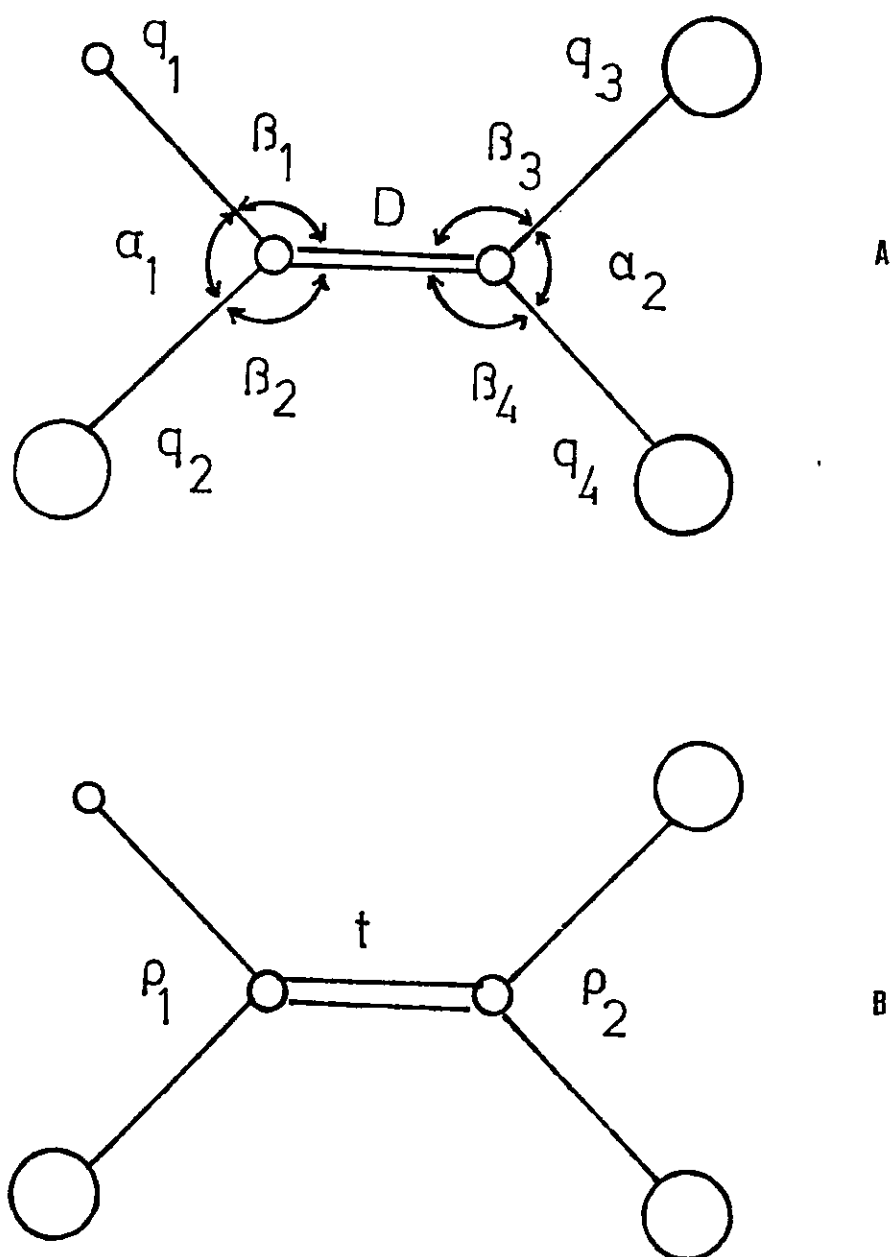


FIGURA 36 DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATOMOS Y COORDENADAS INTERNAS DE TRIFLUORO ETILENO. A: en el plano  
B. fuera del plano

TABLA 57. CONSTANTES DE FUERZA PARA EL TRIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS

D	$q_1$	$q_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$q_3$	$q_4$	$\beta_3$	$\beta_4$
8.840	-0.058	0.066	-0.074	-0.233	0.175	0.610	0.126	-0.515
	5.321	0.053	-0.054	-0.005	-0.072	0.258	0.066	-0.015
		6.104	-0.383	-0.226	-0.093	0.268	0.053	-0.218
			0.875	0.162	-0.110	-0.031	0.083	-0.137
				1.565	0.241	-0.376	-0.350	-0.418
$P_1$	$P_2$	T			5.538	0.442	0.229	-0.103
0.180	0.074	-0.045				5.570	-0.495	0.213
	0.367	-0.039					1.909	-0.011
		0.488						1.239

TABLA 58. COEFICIENTES DE PARTICIPACION DEL TRIFLUOROETILENO EN COORDE  
NADAS INTERNAS

'D	$q_1$	$q_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$q_3$	$q_4$	$\beta_3$	$\beta_4$
0.119	0.002	0.004	0.016	0.029	-0.002	-0.014	-0.007	0.064
	0.189	0.0	0.015	-0.005	0.004	-0.011	-0.012	0.005
		0.172	0.080	0.027	0.005	-0.009	-0.006	0.052
			1.232	-0.110	0.038	-0.022	-0.087	0.126
				0.785	-0.044	0.057	0.168	0.258
$P_1$	$P_2$	T			0.187	-0.022	-0.038	0.009
6.143	-1.182	0.471				0.194	0.066	-0.026
	2.973	0.126					0.581	0.034
		2.103						0.949

TABLA 59. FORMAS DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL TRIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS

$\nu$	3150	1788	1362	1264	1171	929	623	485	232
D	-0.060	0.377	0.124	0.003	0.019	-0.054	0.042	-0.004	0.021
$q_1$	1.035	0.024	0.067	-0.008	0.012	-0.007	-0.001	-0.001	0.0
$q_2$	-0.038	-0.183	0.109	0.079	0.269	0.051	0.088	-0.015	0.015
$\beta_1$	-0.085	-0.457	0.708	0.676	-0.289	-0.180	0.041	-0.022	0.008
$\beta_2$	0.146	0.007	-0.359	0.148	-0.161	0.199	0.110	0.100	0.113
$q_3$	-0.004	-0.176	0.115	-0.235	-0.128	-0.065	0.126	0.001	-0.008
$q_4$	0.017	-0.076	-0.251	0.098	0.066	-0.225	0.009	0.049	0.006
$\beta_3$	0.087	-0.010	-0.436	0.125	-0.088	-0.059	0.051	-0.209	0.038
$\beta_4$	-0.073	-0.267	0.297	-0.237	0.025	-0.095	-0.141	-0.021	0.144

$\nu$	750	555	305
$\rho_1$	1.144	-0.188	-0.332
$\rho_2$	-0.180	0.726	-0.028
T	0.592	0.142	0.226

3

7

TABLA 60. DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL DEL TRIFLUOROETILENO EN COORDENADAS INTERNAS

$\nu$	3150	1788	1362	1264	1171	929	623	485	232
D	0.032	1.258	0.136	0.0	0.003	0.025	0.015	0.0	0.004
$q_1$	5.694	0.003	0.024	0.0	0.001	0.0	0.0	0.0	0.0
$q_2$	0.009	0.204	0.072	0.037	0.440	0.016	0.047	0.001	0.001
$\beta_1$	0.006	0.182	0.439	0.400	0.073	0.028	0.001	0.0	0.0
$\beta_2$	0.033	0.0	0.201	0.034	0.040	0.062	0.018	0.016	0.019
$q_3$	0.0	0.172	0.073	0.305	0.090	0.023	0.089	0.0	0.0
$q_4$	0.002	0.031	0.0349	0.053	0.024	0.283	0.0	0.014	0.0
$\beta_3$	0.014	0.0	0.362	0.030	0.015	0.006	0.005	0.084	0.002
$\beta_4$	0.007	0.088	0.109	0.069	0.0	0.011	0.024	0.001	0.026

$\nu$	750	555	305
$P_1$	0.236	0.006	0.019
$P_2$	0.012	0.194	0.0
T	0.171	0.009	0.025

TABLA 61. FRECUENCIAS FUNDAMENTALES OBSERVADAS Y CALCULADAS PARA TRIFLUOROETILENO

CHF = CF <sub>2</sub>			CDF = CF <sub>2</sub>		
$\nu$ obs.	$\nu$ cal.	$\Delta \nu$	$\nu$ obs.	$\nu$ calc.	$\Delta \nu$
3150	3141	9	2347	2340	7
1788	1784	4	1767	1769	-2
1362	1364	-2	1323	1320	3
1264	1266	-2	1200	1204	-4
1171	1173	-2	983	985	-2
929	931	-2	855	858	-3
750	755	-5	620	616	4
623	624	-1	612	608	4
555	558	-3	528	525	3
485	484	1	480	483	-3
305	301	4	291	290	1
232	230	2	228	231	-3

$\nu =$  en  $\text{cm}^{-1}$

$\Delta \nu = \nu^{\text{obs}} - \nu^{\text{cal.}}$

Finalmente, las amplitudes cuadráticas medias se muestran en la tabla 62 y se comparan con los valores experimentales reportados en la literatura.

TABLA 62. AMPLITUDES MEDIAS DE VIBRACION PARA EL TRIFLUOROETILENO,  
en A° a 25°C.

	<i>l</i> <sub>Obs.</sub>		<i>l</i> <sub>Cal.</sub>
C = C	0.041	0.045	0.041
C - H	0.085	0.077	0.077
C - F	0.044	0.099 <sup>a</sup>	0.044
H...F <sub>cis</sub>	0.125	0.130 <sup>a</sup>	0.140
H...F <sub>trans</sub>	0.094	0.097 <sup>a</sup>	0.093
F...F <sub>cis</sub>	0.110	0.100	0.103
F...F <sub>trans</sub>	0.076	0.080	0.077
C...H	0.092	0.098 <sup>a</sup>	0.095
C...F	0.057	0.071	0.062
	(13)	(31)	*

a calculadas.

\* Este trabajo.



## 5. DISCUSION DE RESULTADOS.

En los últimos años, la estructura molecular de los derivados fluorados del etileno, ha sido estudiada en fase gas por varios autores (12, 14, 21, 22, 27, 28, 31). De particular interés son los valores obtenidos por Van Schaick y Col. (27) para las amplitudes medias de vibración del enlace carbono hidrógeno C-H ( $\ell_{C-H} = 0.048 \text{ \AA}$  para la molécula Cis- y  $\ell_{C-H} = 0.050 \text{ \AA}$  para la molécula Trans-) y las del enlace carbono fluor C-F ( $\ell_{C-F} = 0.055 \text{ \AA}$ , para Cis- y  $\ell_{C-F} = 0.057 \text{ \AA}$  para Trans-difluoroetileno). Estos valores se desvían considerablemente de los valores de amplitudes medias consideradas características para los enlaces carbono hidrógeno  $\ell_{C-H} = 0.075 \text{ \AA}$  y el enlace carbono fluor  $\ell_{C-F} = 0.043 \text{ \AA}$  (92). Considerando que las frecuencias vibracionales asignadas a los enlaces carbono-hidrógeno y enlace carbono-fluor son básicamente características, la desviación de los valores de las amplitudes medias debería ser explicada ya sea en términos de una característica especial del campo de fuerza o como una consecuencia de las suposiciones que se hicieron en el refinamiento del cálculo de los datos de difracción de electrones.

Se ha propuesto un campo de fuerza para cis- y trans-difluoroetileno el que fue determinado a través del método Urey-Bradley (26); las limitaciones de este método de cálculo hacen necesario reinvestigar el campo potencial de ambas moléculas. Para ello se ha utilizado el método iterativo de Panchenko y Col (5).

La confianza de las constantes de fuerza resultantes dadas por este método han sido probadas en varios sistemas moleculares poliatómicos (93, 94).

El valor medio aritmético de las constantes  $F_{iJ}^H$  y  $F_{iJ}^D$  se presenta en las tablas 20, 32, 41, 50 y 57 para mono-, 1,1-difluoro, cis- trans- y trifluoroetileno respectivamente.

Los resultados del cálculo iterativo concuerdan con las constantes de fuerza elíptica (96) para las especies de simetría  $a_2$  y  $a_u$  de cis- y trans-difluoroetileno calculadas por Aroca y Col. (71). Los valores calculados son consistentes con uno de los puntos de intersección de cada par de elipses de las especies  $a_2$ . Sin embargo, tanto los resultados de las constantes de fuerza elíptica como las del método iterativo no son satisfactorias para las especies  $a_u$  del trans-difluoroetileno. Para este caso no se encuentra ningún punto en común al graficar  $F_{11}$  y  $F_{22}$  en función de  $F_{12}$  para ambos derivados isotópicos. Se espera una pequeña desviación para términos con alta anarmonicidad en la frecuencias involucradas, pero esto no parece ser el caso para las vibraciones  $\nu_8$  y  $\nu_{12}$  de trans-difluoroetileno (tabla 54). También al aplicar la regla del producto isotópico para el modo  $a_u$  no fue tan exacto como el encontrado para las especies de simetría  $a_2$  del cis-difluoroetileno. Asumiendo que la incerteza se ubica en los valores experimentales de  $\nu_{12}$  del derivado dideuterado, se encuentra una desviación de  $9 \text{ cm}^{-1}$  (3% del valor) al aplicar la regla del producto isotópico. Con este valor calculado ( $318 \text{ cm}^{-1}$ ) se obtuvo una exacta constante de fuerza elipse. Como es bien conocido, existen dos soluciones en el caso dimensional que corresponden a asignaciones alternativas de las frecuencias fundamentales de los 2 modos normales. Particularmente, la solución presentada en la tabla 63 corresponde a una asignación en la cual la vibración de torsión en el trans-difluoroetileno tiene el valor más pequeño propuesto por Craig y Overend (26). Sin embargo Pootts y Nyquist (23) han argumentado en favor de un valor más alto para esta vibración de torsión. Al usar este valor se obtiene la solución dada en paréntesis en la tabla 63. Ambas soluciones interpretan las frecuencias del trans-difluoroetileno mono-deuterado con la misma exactitud, mostrando que esta molécula no da información adicional en este punto. Valores experimentales de otro derivado isotópico de la misma simetría se requiere para solucionar esta ambigüedad.

Craig y Overend (26) realizaron un cálculo de coordenadas normales para Cis- y Trans-difluoroetileno utilizando una asignación completa.

TABLA 63. CONSTANTES DE FUERZA<sup>(1)</sup> EN COORDENADAS DE SIMETRIA, PARA CIS-  
Y TRANS-DIFLUOROETILENO. ESPECIES  $a_2$  y  $a_u$

		CIS-DIFLUOROETILENO		TRANS-DIFLUOROETILENO
$a_2$	$F_{11}$	0.215	$a_u$	0.322 (0.199)
	$F_{12}$	-0.082		0.091 (0.343)
	$F_{22}$	0.460		0.416 (1.224)

(1) Las unidades son milidinas.  $A^\circ^{-1}$

Se citan en su informe cálculos previos con asignaciones incompletas, utilizan en su trabajo un campo de fuerza Urey-Bradley modificado para los modos en el plano y aplicando el mismo conjunto de constantes de fuerza a los dos isómeros. Por esta razón en la mayoría de los casos la diferencia entre los valores observados y calculados es de alrededor del 1,6%. El campo potencial presentado y obtenido por el método iterativo reproduce el espectro vibracional con una desviación menor del 1,0% en todos los casos.

Una situación similar se observa para el resto de los compuestos ya que sólo los de mayor simetría han tenido intentos de análisis de coordenadas normales.

El campo potencial obtenido para cada uno de los derivados fluorados estudiados utilizando los datos vibracionales del compuesto sin deuterar y del totalmente deuterado interpreta los espectros vibracionales de los derivados parcialmente deuterados de estas moléculas.

La tabla 64 muestra la desviación entre las frecuencias observadas y calculadas para los derivados isotópicos fluorados del etileno, sólo en tres moléculas isotópicas del monofluoroetileno se encuentra una desviación promedio mayor de  $10 \text{ cm}^{-1}$ . La razón de esto se debe probablemente a una asignación defectuosa de algunas frecuencias fundamentales en estas moléculas producto de la dificultad de separar completamente los diferentes derivados isotópicos, realizando el análisis vibracional con mezclas de ellos.

Esto último se ve ratificado al analizar la desviación promedio en las moléculas donde la asignación vibracional de los derivados isotópicos es más segura.

Estos resultados obtenidos demuestran de una manera directa las bondades del campo de fuerza que se obtiene por el método iterativo.

En la asignación de frecuencias vibracionales fundamentales se realizó con la información de la forma de las vibraciones normales y de la distribución de la energía potencial para cada uno de los derivados isotópicos estudiados.

TABLA 64. DESVIACION PROMEDIO ENTRE FRECUENCIAS OBSERVADAS Y CALCULADAS PARA LOS FLUOROETILENOS

MOLECULA	$\bar{\Delta\nu}$ en $\text{cm}^{-1}$
Monofluoroetileno - $d_0$	4.0
Monofluoroetileno -2- $d_1$	8.8
Monofluoroetileno -3- $d_1$	15.4
Monofluoroetileno -4- $d_1$	9.7
Monofluoroetileno -2,3- $d_2$	12.3
Monofluoroetileno -2,4- $d_2$	7.4
Monofluoroetileno -3,4- $d_2$	12.9
Monofluoroetileno - $d_3$	4.1
1,1-difluoroetileno - $d_0$	3.3
1,1-difluoroetileno -3- $d_1$	5.7
1,1-difluoroetileno - $d_2$	3.4
cis-difluoroetileno - $d_0$	3.3
cis-difluoroetileno -2- $d_1$	6.1
cis-difluoroetileno - $d_2$	3.1
trans-difluoroetileno - $d_0$	3.6
trans-difluoroetileno -2- $d_1$	5.8
trans-difluoroetileno - $d_2$	3.8
tri-fluoroetileno - $d_0$	3.1
tri-fluoroetileno - $d_1$	3.3

Las constantes de fuerza de estas moléculas son diferentes sin embargo los coeficientes de participación son muy parecidos ya que ellos son algo más propio de los grupos estructurales. Para ilustrar este punto en la tabla 65 y 66 se dan algunos valores diagonales de constantes de fuerza y de coeficientes de participación para la serie de fluoroetilenos estudiados.

Es interesante notar al respecto que los valores de coeficientes de participación en la serie son bastante característicos para cis- y trans-difluoroetileno, Craig y Overend (26) reportan un campo de fuerza de valencia general para los modos fuera del plano. Estas soluciones están próximas a las soluciones de las constantes de fuerza elipses presentadas en paréntesis en la tabla 63.

Los valores obtenidos y presentados en este estudio dan un valor mayor para las constantes de fuerza torsional y  $F_{C=C}$  del compuesto Cis-, el cual debería correlacionarse con la menor energía electrónica de este isómero.

Es importante comparar los valores de amplitudes cuadráticas medias en la serie de los fluoroetilenos. Los resultados se dan anteriormente. Los valores "observados" y "calculados" están en buen acuerdo en la mayoría de los casos, sin olvidar que los valores observados son realmente los resultados del refinamiento del cálculo de los datos experimentales. Los valores obtenidos por Van Schaick y Col. (27) para cis- y trans-difluoroetileno son de particular interés puesto que se desvían considerablemente de los valores característicos para grupos análogos.

Muller y Col. (92) han puntualizado que "los valores de  $l_{x-y}$  son característicos si las correspondientes frecuencias de estiramiento  $\nu_{(x-y)}$  también son características". Al respecto, los resultados obtenidos para Cis-difluoroetileno,  $l_{C-H} = 0.076A^\circ$  y  $l_{C-F} = 0.045A^\circ$ , y para Trans-difluoroetileno,  $l_{C-H} = 0.076A^\circ$  y  $l_{C-F} = 0.044A^\circ$ , concuerdan con los valores característicos  $l_{C-H} = 0.075A^\circ$  para el enlace carbono-hidrógeno dado por Muller y Col. (92), como también con los valores de  $l_{C-H} = 0.076A^\circ$  reportados para la molécula de etileno y los valores de  $l_{C-H} = 0.077A^\circ$  obtenidos para las moléculas  $CHX_3$  ( $X = F, Cl, Br$ ) (93). Al mismo tiempo los

TABLA 65. CONSTANTES DE FUERZA DIAGONALES PARA LA SERIE DE LOS DERIVADOS FLUORADOS DEL ETILENO, en mdinas/A°

Coordenada	CH <sub>2</sub> =CHF	CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	CHF=CHF <sup>a</sup>	CHF=CHF <sup>b</sup>	CHF=CF <sub>2</sub>
Dc = c	8.469	9.237	10.080	8.966	8.840
q <sub>c</sub> - H	5.176*	5.198	5.306	5.291	5.321
q <sub>c</sub> - F	5.400	6.156	7.111	6.694	5.737*
β-C-H	0.806*	0.698	0.942	0.948	0.875
β-C-F	1.186	2.073	1.228	1.149	1.571*
ρ	0.228	0.293*	0.271	0.285	0.274*
T	0.428	0.440	0.460	0.361	0.488

a = cis-

b = trans-

\* valores promedios

TABLA 66. COEFICIENTES DE PARTICIPACION DIAGONALES PARA LA SERIE DE LOS FLUOROETILENOS EN  $\text{mdinas}^{-1}$ ;  $\text{A}^\circ$ .

Coordenada	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	$\text{CHF}=\text{CHF}^1$	$\text{CHF}=\text{CFH}^2$	$\text{CHF}=\text{CF}_2$
C=C	0.128	0.116	0.104	0.116	0.116
C-H	(0.194)*	0.193	0.187	0.189	0.189
C-F	0.181	0.173	0.179	0.161	(0.184)*
C-C-H	(1.496)*	1.928	1.338	1.355	1.232
C=C-F	0.975	0.775	1.048	1.077	(0.772)*
$\rho$	(4.973)*	(3.144)*	4.028	4.240	(4.558)*
T	2.558	2.665	2.333	2.562	2.103

1. cis-

2. trans-

\*. valores promedios



valores reportados por Muller y Col. de amplitudes medias para el enlace carbono-fluor de  $0.043\text{\AA}$  y las amplitudes medias calculadas para este enlace en las moléculas  $\text{CHF}_3$  y  $\text{CH}_2\text{F}_2$  de  $0.045\text{\AA}$  concuerdan con los valores reportados anteriormente.

Por esto, parece no haber razón para un cambio drástico en los valores de amplitudes medias de vibración de los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-fluor en la serie de los fluoro etilenos con respecto a grupos análogos, como lo ha reportado Van Schaick y Col (27).

En la tabla 67 se resumen los valores de amplitudes medias de vibración obtenidas para la serie de los fluorados del etileno.

Es interesante observar que la mayoría de las amplitudes medias presentan valores similares en la serie de los fluoroetilenos. Así por ejemplo los valores de  $\lambda_{\text{C=C}} = 0.041 - 0.043\text{\AA}$  están en buen acuerdo con el valor reportado de  $0.043\text{\AA}$  para la molécula de etileno por Cyvin y Col. (76), pero este valor es bastante diferente del valor obtenido por difracción de electrones de  $0.052$  para Cis- y  $0.056 \text{\AA}$  para Trans-difluoroetileno. Podría decirse que en la serie de los fluoroetilenos cualquiera de los valores de amplitudes medias de vibración pueden ser transferidas sin cometer un error significativo.

Las amplitudes medias calculadas y presentadas en la tabla 67 apoyan la idea de que las desviaciones observadas en los valores de difracción de electrones (de amplitudes medias de vibración obtenidas de los datos de difracción de electrones) son principalmente una consecuencia de las suposiciones hechas en el refinamiento del cálculo. Con posterioridad Carlo y Col. (13) han realizado una reinvestigación experimental de la serie encontrando valores de amplitudes medias de vibración más característicos y en acuerdo con los reportados en este trabajo, también reinvestigaciones posteriores del mismo grupo de Van Schaick y Col. han informado valores de amplitudes medias de vibración más de acuerdo a los valores reportados como característicos.

Las constantes de acoplamiento coriolis de las moléculas difluoradas y las de sus derivados isotópicos aparecen en las tablas 38, 47 y 56.

TABLA 67. AMPLITUDES MEDIAS DE VIBRACION PARA LOS FLUOROETILENOS<sup>1</sup>

(T = 25°C)

	C=C	C-H	C-F	H..H (cis)	H..F (trans)	H..F (cis)	H..F (trans)
Monofluoro	0.043	0.077	0.045	0.153	0.122	0.147	0.095
t,1-difluoro	0.041	0.077	0.044	--	--	0.144	0.095
cis-difluoro	0.041	0.076	0.045	0.150	--	--	0.092
trans-difluoro	0.042	0.076	0.044	--	0.119	0.134	--
trifluoro	0.041	0.077	0.044	--	--	0.140	0.093

1 - Unidades en Å<sup>2</sup>2  
1

Las constantes de distorsión centrífugas se presentan en la tabla 68. Los cálculos se realizaron como se ha explicado previamente y se confirmaron verificando la regla de la suma y las relaciones específicas (trompo asimétricas) como las dadas por Dowling (97). La tabla 69 muestra los valores de defecto de inercia, al respecto hasta el momento hay pocos datos experimentales en la literatura con los cuales hacer una comparación.

Sin embargo los valores obtenidos para estas constantes de interacción vibración rotación están en buen acuerdo con los valores experimentales disponibles en la literatura para algunas moléculas, también estos valores se comparan satisfactoriamente con los obtenidos en sistemas moleculares análogos (98).

Finalmente, es de interés correlacionar los coeficientes de participación para un grupo estructural particular en series de moléculas, utilizando la misma metodología, con las correspondientes distancias internucleares.

Un gráfico de los coeficientes de participación versus la distancia internuclear para el enlace C-X y Si - X ( $X = F, Cl, Br$ ) se presenta en la figura 37. Se obtienen dos líneas rectas paralelas. Varios investigadores han realizado esfuerzos para correlacionar  $K_e$  y  $r_e$  en moléculas poliatómicas (99-103). Los coeficientes de participación se espera que correlacionen mejor con  $r_e$  que las constantes de fuerza ya que ellas representan más adecuadamente un rasgo de cada enlace.

Así, utilizando un modelo parecido al de una molécula diatómica y considerando enlaces químicos de un cierto tipo en términos de un esquema de aditividad (94) una extensión de los resultados presentados debería expresarse como sigue:

La relación entre las distancias internucleares y los coeficientes de participación de un determinado enlace químico hacen que un elemento A de la  $i$ ésima columna y uno en la columna  $K$ ésima de la tabla periódica, pueda ser representadas analíticamente por una línea recta. El resultado obtenido proporciona una evidencia complementaria de los coeficientes de participación, en el sentido que sean un rasgo característico del enlace

TABLA 68. CONSTANTES DE DISTORSION CENTRIFUGA, en  $\text{KH}_2$ 

	$D_J$	$D_K$	$D_{JK}$
CIS-CHF = CHF	7.39	157.01	-48.27
CIS-CDF = CDF	5.98	86.07	-31.18
TRANS-CHF = CHF	0.74	671.91	-13.09
TRANS-CHF = CHF	0.70	215.81	-3.79

TABLA 69. DEFECTOS DE INERCIA PARA LOS DIFLUOROETILENOS, en u.m.a.  $\text{Å}^2$ 

MOLECULA	$\Delta$ CAL.	$\Delta$ EXP.	REF.
1,1-Difluoroetileno -d <sub>0</sub>	0.1450	0.1527	(21)
1,1-difluoroetileno -d <sub>2</sub>	0.1552		
cis-difluoroetileno -d <sub>0</sub>	0.1427	0.1687	(28)
cis-difluoroetileno -d <sub>2</sub>	0.1519	0.1635	(28)
trans-difluoroetileno -d <sub>0</sub>	0.0459		
trans-difluoroetileno -d <sub>2</sub>	0.0561		

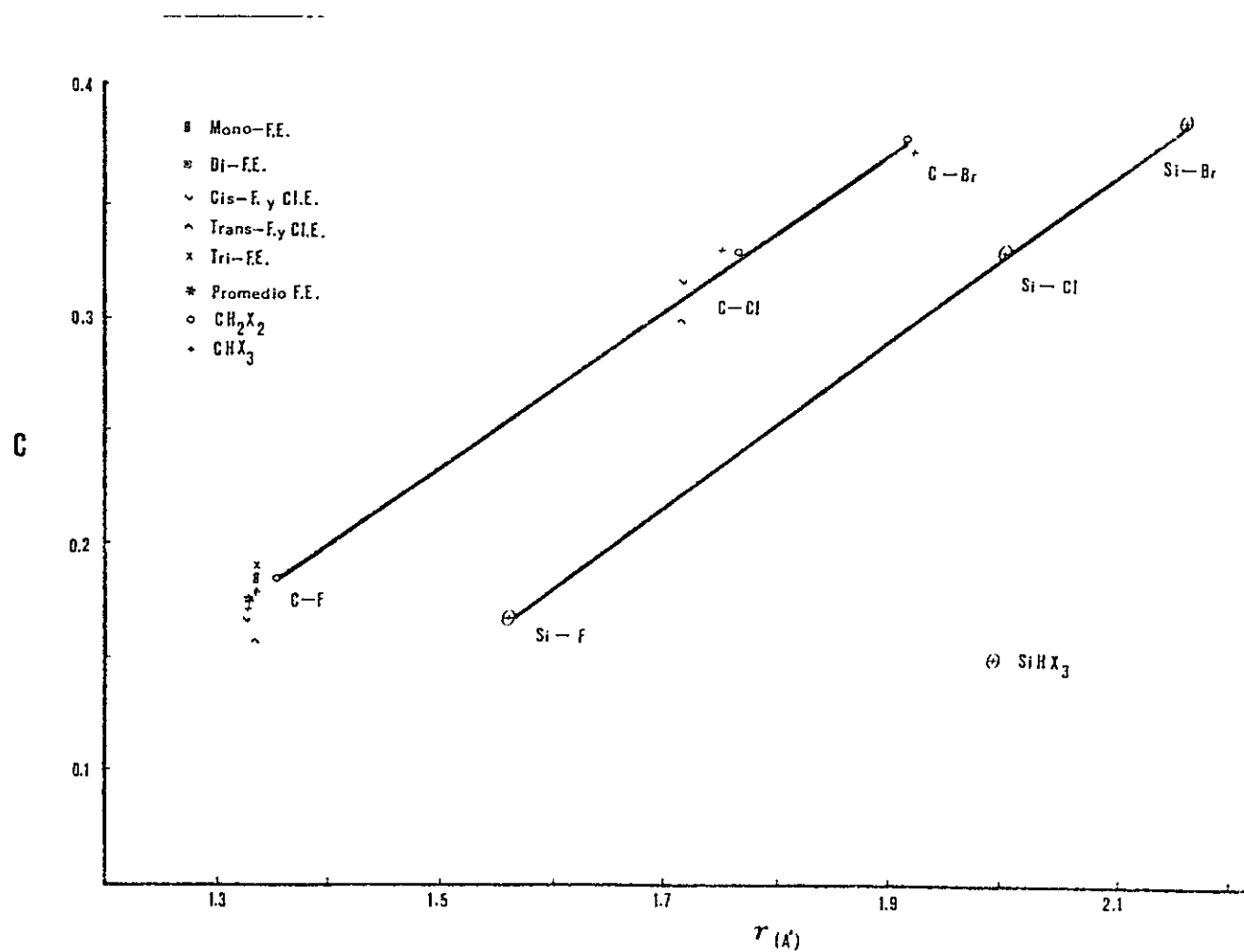


FIGURA 37. GRAFICO COEFICIENTES DE PARTICIPACION (C) VERSUS DISTANCIA INTERNUCLEAR ( $r$ ) PARA ALGUNOS COMPUESTOS DE CARBONO Y SILICIO (X - F, Cl, Br).

químico y además en la consistencia interna de los valores presentados en este trabajo.

Informes de cálculo de constantes vibracionales moleculares y otros estudios vibracionales en la serie de los fluoroetilenos hemos presentado anteriormente (105-108).

## CAPITULO V

### ESTUDIO VIBRACIONAL DE ESTIRENO Y SUS DERIVADOS

#### METILADOS $\alpha$ Y $\beta$ .

1. ASIGNACION DE BANDAS
2. RESULTADOS DEL CALCULO VIBRACIONAL
3. DISCUSION DE RESULTADOS



## 1. ASIGNACION DE BANDAS

Si se considera en el estireno el doble enlace etilénico coplanar al anillo aromático (bencénico), este sistema presentaría un plano de simetría que contiene a los 16 átomos de la molécula, por lo tanto pertenece al grupo puntual de simetría  $C_s$ .

Los  $3N-6$  grados de libertad vibracionales para esta molécula son 42 en total distribuidos en 29 modos en el plano molecular con simetría  $a'$  y 13 modos fuera del plano molecular con simetría  $a''$ . Todos los modos normales presentan actividad tanto en infrarrojo como en Raman. Se espera además que en fase gaseosa las bandas con simetría  $a''$  en el infrarrojo presentan contornos de tipo C con una rama Q central intensa y sobresaliente de las ramas laterales P y R. Estos contornos debería ser diferentes de los modos vibracionales de simetría  $a'$  pues se espera que estos presenten bandas en el infrarrojo con contornos híbridos del tipo A/B, es decir se espera encontrar contornos de bandas con las 3 ramas P Q y R separadas sin una marcada diferencia de intensidad relativa. Por otra parte, los modos vibracionales con simetría  $a'$  deben presentar valores bajos del grado de depolarización de las líneas del espectro Raman.

La elección de las frecuencias fundamentales del estireno se ha hecho sobre la base del estudio de las intensidades tanto en el espectro infrarrojo como Raman, contornos de bandas infrarrojo en fase gas, información espectral de moléculas análogas y desdoblamiento de bandas por efecto de red cristalina.

La discusión en selección de las frecuencias fundamentales se realiza en el siguiente orden:

- A) Vibraciones de estiramiento carbono-hidrógeno ( $\nu_{C-H}$ ;  $Q, q$ ).
- B) Vibraciones de estiramiento carbono-carbono del anillo aromático y doble enlace etilénico ( $\nu_{C=C}$ ;  $U, d$ ).
- C) Vibraciones de deformación carbono-hidrógeno ( $\beta_{C-H}$ ;  $\beta, \phi$ ).

D) Vibraciones de deformación del anillo aromático (  $\alpha$  ).

E) Vibraciones de deformación fuera del plano molecular (  $\theta_{C-H}$  ;  $\rho_{C-H}$ ,  $\chi$  y torsiones).

A. Vibraciones de estiramiento Carbono-Hidrógeno (  $\nu_{C-H}$ ;  $\nu, \rho$  ).

Se esperan en estireno ocho vibraciones de estiramiento carbono-hidrógeno. Estas deben estar ubicadas en las zonas comprendidas entre 3150 a 2800  $\text{cm}^{-1}$ . Al observar esta zona en los espectros infrarrojos de estireno líquido se puede ver claramente que se distinguen cinco bandas y un hombro sobre los 3100  $\text{cm}^{-1}$  (Ver Figura 10, Capítulo III). Sin embargo el espectro de estireno en fase cristalina (sólido) (en la misma figura) se observan ocho bandas en la región antes señalada con los siguientes valores de frecuencia: 3108, 3086, 3063, 3050, 3038, 3014, 3008 y 2982  $\text{cm}^{-1}$ . Estas frecuencias vibratorias las asignamos a estiramientos carbono-hidrógeno. La Figura 11 del Capítulo III muestra la zona de estas frecuencias obtenida con una mayor resolución espectral.

Para estireno perdeuterado se espera que las vibraciones de estiramiento carbono-deuterio aparezcan en la zona comprendida entre 2350 y 2200  $\text{cm}^{-1}$ . Se han tomado las frecuencias vibratorias de Condirston y Laposa (45) estos son: 2320, 2293, 2292, 2277, 2267, 2267, 2250 y 2215  $\text{cm}^{-1}$ . Estos valores corresponden a estudios infrarrojo y Raman de estireno  $d_8$  en estado líquido.

B. Vibraciones de estiramiento carbono-carbono del anillo aromático y del doble enlace etilénico (  $\nu_{C=C}$ ;  $\nu, \rho, d$  ).

La banda carbono-carbono doble enlace del grupo etilénico se espera que aparezca en la zona comprendida entre los 1650 a 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Esta frecuencia debe corresponder a una línea intensa y polarizada en el espectro Raman y a una banda de intensidad intermedia en el espectro infrarrojo; la banda infrarroja en los compuestos etilénicos simétricos es prohibida por las reglas de selección de simetría. Se han tomado los valores de frecuencia de 1630  $\text{cm}^{-1}$  para estireno  $d_0$  y de 1575  $\text{cm}^{-1}$  para estireno  $d_8$  (42,45).

En una zona más amplia, pero recubriéndose a la región antes señalada se espera encontrar las seis frecuencias fundamentales asignables a las vibraciones de estiramiento carbono-carbono del anillo aromático. En base a los datos vibracionales reportados en el capítulo II es posible seleccionar en esta zona las frecuencias para estireno- $d_0$ ; 1601, 1576 y 1495. Con una menor energía se espera encontrar las tres restantes frecuencias vibracionales provenientes de los modos simétricos acopladas con las vibraciones de deformación carbono-hidrógeno en el plano. Esto dificulta su elección y asignación. Nosotros seleccionamos las frecuencias 1450, 1411 y 1228  $\text{cm}^{-1}$ .

Para el compuesto deuterado se han tomado los valores infrarrojos y Raman del compuesto líquido reportado en la literatura: 1563, 1536, 1377, 1327, 1285 y 1179  $\text{cm}^{-1}$ . (45).

#### C. Vibraciones de deformación carbono-hidrógeno ( $\beta_{\text{C-H}}$ ; $\beta, \phi$ ).

Las 8 vibraciones de deformación carbono-hidrógeno en el plano molecular en este sistema deben estar ubicadas en una amplia zona del espectro vibracional, aproximadamente desde los 1450  $\text{cm}^{-1}$  a los 900  $\text{cm}^{-1}$ . Para estireno -  $d_0$  se han seleccionado los valores de frecuencia vibracionales: 1324, 1290, 1202, 1181, 1157, 1086, 1035 y 1020  $\text{cm}^{-1}$ . La deuteración en la molécula debe producir un efecto apreciable en los valores de frecuencias al igual que en el caso de las vibraciones de estiramiento carbono-hidrógeno. Así las frecuencias seleccionadas (45) para el compuesto perdeuterado son: 1050, 1028, 1001, 870, 842, 840, 825 y 810  $\text{cm}^{-1}$ .

#### D. Vibraciones de deformación del anillo aromático ( $\alpha$ )

Las vibraciones de deformación en el plano del anillo corresponden a las vibraciones de más baja energía que las de deformación y aparecen en la misma zona que las vibraciones de deformación fuera del plano molecular. Por lo general corresponden a bandas de poca intensidad en el espectro infrarrojo. Se han seleccionado los siguientes valores de frecuencias para estireno - $d_0$ : 1010, 779, 620, 554, 442 y 241  $\text{cm}^{-1}$ .

Para el compuesto perdeuterado se han tomado del espectro infrarrojo y Raman en estado líquido, los valores: 958, 699, 594, 498, 408 y 212  $\text{cm}^{-1}$ . (45).

E.) Vibraciones de deformación fuera del plano ( $\theta_{\text{C-H}}$ ,  $\rho_{\text{C-H}}$ ,  $X$  y Torsiones

Las vibraciones de deformación fuera del plano presentan una característica sobresaliente en el espectro infrarrojo en fase gas. Así en moléculas trompo asimétricas con una de las componentes del momento de inercia grande y diferente de los otros 2, se espera que presenten bandas que tengan un contorno de tipo C con una banda central e intensa, rama Q y 2 bandas laterales de menor intensidad; las ramas P y R. Un ejemplo típico de estos contornos son los presentados por las bandas centrales a 908, 773 y 693  $\text{cm}^{-1}$ , figuras 2, 3 y 4 del capítulo III.

Hay que hacer notar que pertenecen a vibraciones fuera del plano los movimientos de deformación de los hidrógenos, movimientos de deformación del anillo y movimientos de torsión.

Los primeros modos presentan una mayor energía de vibración y le corresponden bandas intensas en el infrarrojo; se han tomado las bandas: 995, 989, 976, 912, 908, 854, 774 y 698  $\text{cm}^{-1}$  para estireno- $\text{d}_0$  y 825, 789, 789, 747, 708, 656 y 647  $\text{cm}^{-1}$  para estireno- $\text{d}_8$ .

Las restantes vibraciones de deformación corresponden a las deformaciones del anillo y a las torsiones. Se han seleccionado los valores 680, 432, 405, 212 y 106  $\text{cm}^{-1}$ . Este último valor ha sido tomado del trabajo realizado por Grajcar y Boudet (56).

Para estireno- $\text{d}_8$  se han seleccionado los valores 554, 369, 354, 182 y 95  $\text{cm}^{-1}$ . El modo de torsión fue estimado en 95  $\text{cm}^{-1}$  por analogía al tolueno (109) donde la disminución de frecuencia experimental de la torsión ( $\phi$ - $\text{CH}_3$ ) respecto del tolueno deuterado ( $\phi$ - $\text{CD}_3$ ) es de aproximadamente 10%.

La Tabla 70 resume los 84 valores de frecuencias vibracionales utilizados para la determinación del campo potencial de estireno.

TABLA 70 Frecuencias vibracionales seleccionadas para estireno- $d_0$  y estireno  $d_8$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

Estireno- $d_0$				Estireno- $d_8$	
1	3108	30	995	2320	825
2	3086	31	989	2292	789
3	3063	32	976	2292	789
4	3050	33	912	2277	747
5	3038	34	908	2267	708
6	3014	35	854	2261	656
7	3008	36	774	2250	647
8	2982	37	698	2215	571
9	1630	38	680	1575	554
10	1601	39	432	1563	369
11	1576	40	405	1536	354
12	1495	41	212	1377	182
13	1450	42	106	1327	95
14	1411			1285	
15	1338			1179	
16	1324			1050	
17	1290			1028	
18	1202			1001	
19	1181			958	
20	1157			870	
21	1086			841	
22	1035			840	
23	1020			825	
24	1001			810	
25	779			699	
26	620			594	
27	554			498	
28	442			408	
29	241			212	

## 2. RESULTADOS DEL CALCULO VIBRACIONAL

En la literatura no existen datos geométricos para la molécula de estireno. Valores experimentales de geometría molecular de p-cloro y-fluoroestireno han demostrado que son moléculas planas (51, 52). Suponiendo que estireno sea plano, debe pertenecer al grupo puntual de simetría  $C_s$ : tiene sólo un plano de simetría que coincide con el plano molecular.

El número de átomos en la molécula es 16 y por lo tanto le corresponden 42 modos normales de vibración. La suma de las representaciones irreducibles vibracionales de simetría es:

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 29 a' + 13 a'' \quad /52/$$

Las 29 vibraciones de simetría  $a'$  corresponden a movimientos en el plano molecular y las 13 vibraciones de simetría  $a''$ , a movimientos fuera del plano molecular. Ambas con actividad en infrarrojo y Raman con las características espectrales detalladas en la parte 1 de este capítulo. (asignación de bandas).

La tabla 71 contiene los parámetros moleculares considerados para el estireno; estos valores han sido utilizados en la obtención de la información cinética de este sistema. La matriz de energía cinética, se construyó, utilizando el programa "Gemat", para las vibraciones en el plano molecular y utilizando las relaciones dadas por Mayants (90), para las interacciones fuera del plano molecular.

En las Figuras 38 y 39 se muestra la geometría molecular de equilibrio y la definición de las coordenadas internas utilizadas en el análisis de las vibraciones en el plano. En la Figura 40 se definen las coordenadas internas correspondientes a las vibraciones fuera del plano molecular. Como se puede apreciar de las figuras antes mencionadas el estudio de las vibraciones en el plano se han considerado 16 coordenadas de variación de enlace, (estiramiento, también llamadas valenciales representadas por:  $D$ ,  $d$ ,  $Q$  y  $q$ ) y 13 coordenadas de variaciones de ángulos (deformaciones, representadas por:  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\phi$ ).

TABLA 71. Parámetros geométricos para estireno.  
Distancia en angstroms y ángulos en grados.

Distancia	Grupo	Valor
$r_{C-C}$	Aromático	1.398
$r_{C=C}$	Etilénico	1.340
$r_{C-C}$	Aromático-Etilé- nico	1.480
$r_{C-H}$	Aromático	1.080
$r_{C-H}$	Etilénico	1.080
$\sphericalangle$ C-C-C	Aromático	120.0
$\sphericalangle$ C-C-H	Aromático	120.0
$\sphericalangle$ C-C-C	Aromático-Etilé- nico	120.0
$\sphericalangle$ C-C-H	Etilénico	120.0

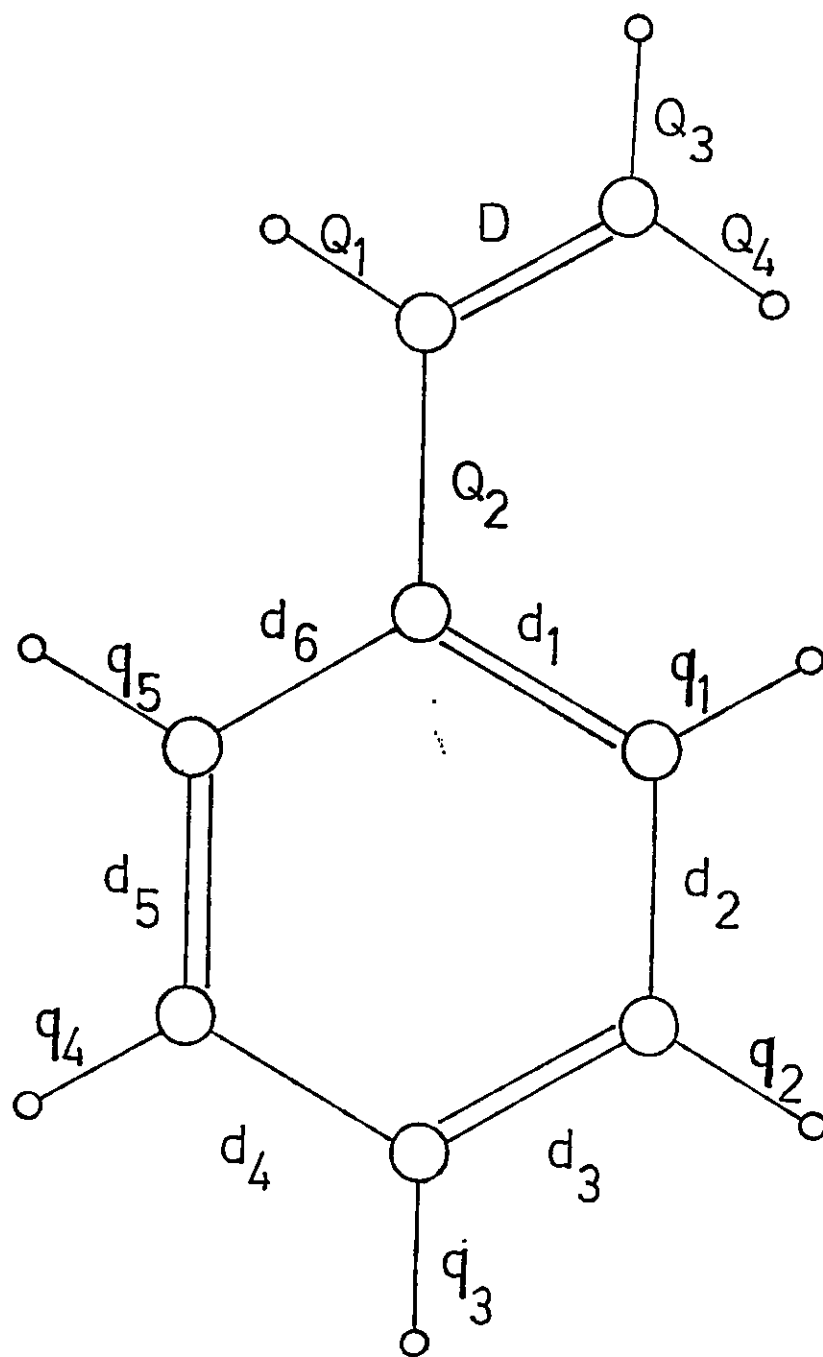


FIGURA 38. DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATOMOS Y COORDENADAS INTERNAS EN EL PLANO MOLECULAR PARA ESTIRENO: VARIACIONES DE ENLACES.



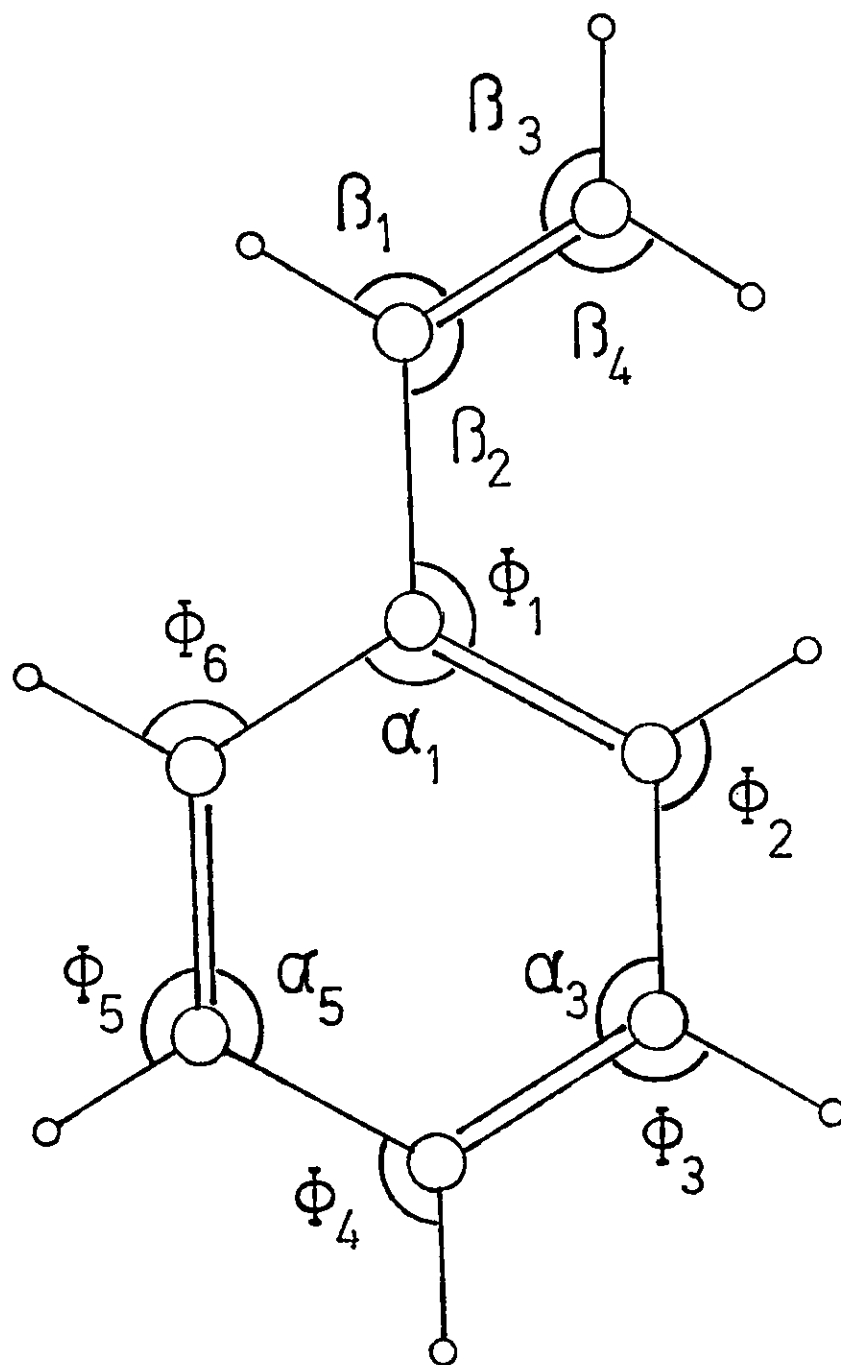


FIGURA 39. DISTRIBUCION ESPACIAL DE LOS ATOMOS Y COORDENADAS INTERNAS EN EL PLANO MOLECULAR DE ESTIRENO: VARIACIONES DE ANGULOS.

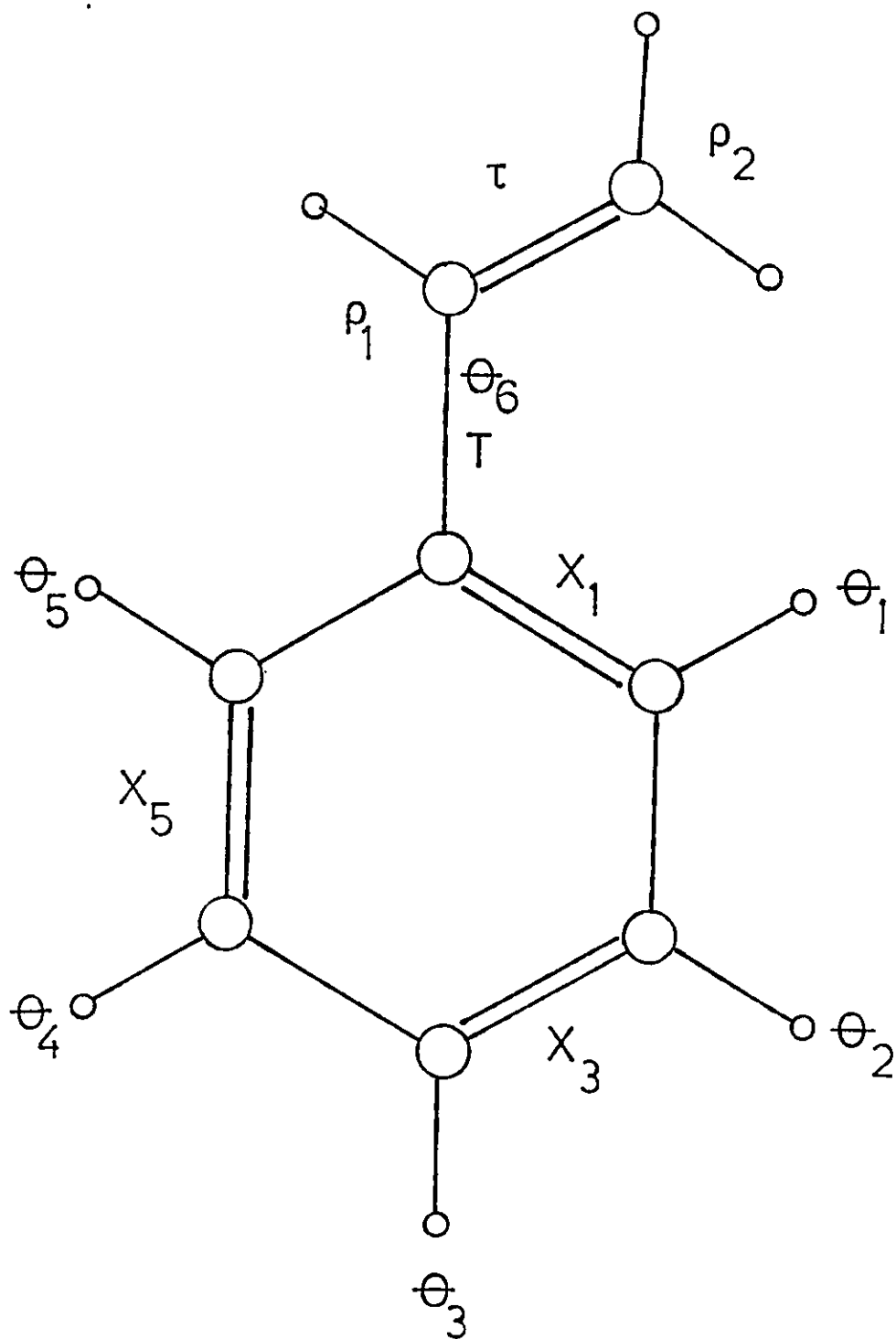


FIGURA 40. COORDENADAS INTERNAS FUERA DEL PLANO MOLECULAR PARA ESTIRENO.

Para las vibraciones fuera del plano se han considerado 8 coordenadas de Balanceo (representadas por  $\theta$ ,  $\rho$ ), 3 coordenadas de torsión del ángulo entre los planos formados por 4 átomos contiguos del anillo (representados por  $\chi$ ) y 2 coordenadas de torsión, una del doble enlace etilénico y otra intergrupo (representada por  $T$  y  $\tau$ ).

La Figura 41 muestra la elección de los ejes cartesianos, la ubicación de los átomos en este sistema y los valores calculados de momentos de inercia principales, en unidades u.m.a  $\text{Å}^2$ . Estos valores son consis-tentes con los contornos de bandas del infrarrojo en fase gas encontrados para este sistema molecular, Figuras 2, 3 y 4. Capítulo III.

Los datos vibracionales que aparecen en la Tabla 70, se utilizaron en la determinación del campo potencial de este sistema, empleándose el método iterativo de cálculo (5).

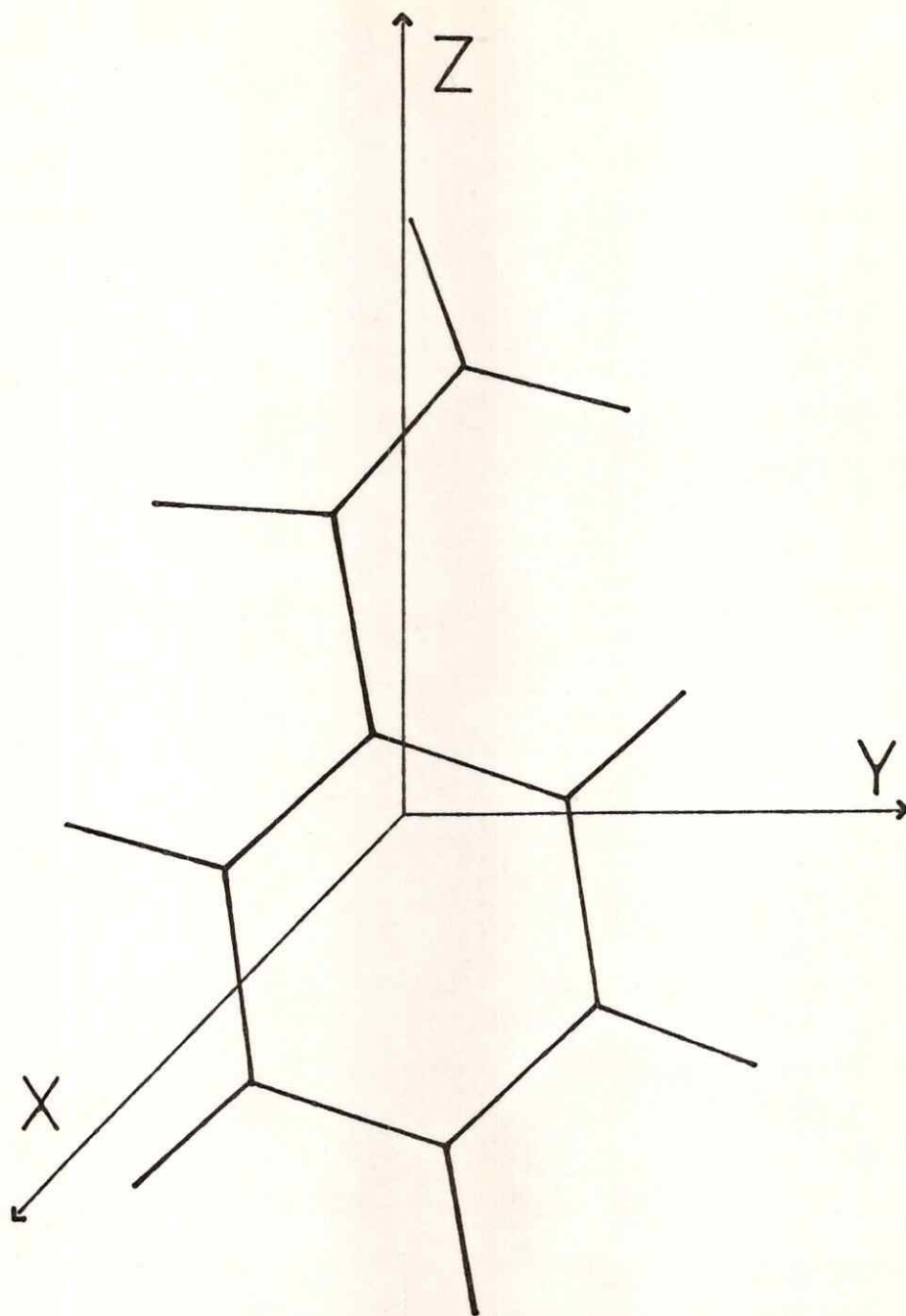
Después de 15 pasos iterativos se obtuvo la matriz de constantes de fuerza para las vibraciones en el plano, simetría  $a'$ , (Tabla 72) y para las vibraciones fuera del plano, simetría  $a''$  (Tabla 73). Ambas matrices corresponden al promedio aritmético de los valores de la matriz del com-puesto hidrogenado y las del compuesto perdeuterado.

En las Tablas 74 y 75 se muestran las frecuencias experimentales y las calculadas para el estireno-do y el estireno-d<sub>8</sub>.

Las Tablas 76 al 79 muestran las matrices de Forma de las vibraciones normales y de Distribución de la energía potencial para las vibraciones en el plano y fuera del plano molecular.

La asignación final de los modos normales se ha hecho sobre la base de las Formas de las Vibraciones y su distribución de energía potencial.

Utilizando la matriz de constantes de fuerza obtenida en el proceso iterativo, se calcularon las frecuencias de los derivados parcialmente deuterados. Las desviaciones promedios encontradas entre los valores observados y calculados aparecen en la Tabla 80.



$$I_c = 422,6 \quad I_b = 324,2 \quad I_a = 98,4$$

FIGURA 41. EJES CARTESIANOS Y MOMENTOS DE INERCIA PRINCIPALES PARA ESTIRENO.





Tabla 73. Constantes de fuerza del estireno-vibraciones fuera del plano, simetría a".

$\theta_1$	$\theta_5$	$\theta_2$	$\theta_4$	$\theta_3$	$\theta_6$	$\rho_1$	$\rho_2$	$\chi_1$	$\chi_3$	$\chi_5$	$\tau$	$T$
0.331	0.004	0.005	0.019	0.003	0.108	0.037	0.020	0.085	0.090	-0.062	0.033	0.013
	0.331	0.007	0.001	0.002	0.116	0.036	0.050	-0.016	-0.007	0.151	0.049	0.006
		0.360	0.005	0.031	0.039	0.005	0.008	-0.072	-0.109	0.046	0.003	-0.003
			0.371	-0.002	0.021	0.004	-0.010	0.027	-0.025	-0.148	-0.006	0.011
				0.368	-0.044	0.015	-0.018	0.044	0.091	0.076	-0.011	-0.016
					0.619	0.026	0.090	-0.026	-0.060	-0.011	0.058	-0.033
						0.186	0.035	0.005	0.003	0.013	0.013	0.007
							0.288	0.004	-0.013	0.018	0.067	-0.009
								0.253	0.114	-0.114	0.067	0.084
									0.290	-0.037	-0.027	-0.021
										0.486	0.031	-0.036
											0.503	0.053
												0.175

TABLA 74 . Frecuencias Fundamentales Experimentales y Calculadas para Estireno en  $\text{cm}^{-1}$ .

	$\nu^{\text{obs.}}$	$\nu^{\text{cal.}}$	$\Delta\nu$		$\nu^{\text{obs.}}$	$\nu^{\text{cal.}}$	$\Delta\nu$
1	3108	3109	-1	1	995	991	4
2	3086	3088	-2	2	989	985	4
3	3063	3064	-1	3	976	972	4
4	3050	3051	-1	4	912	909	3
5	3038	3039	-1	5	908	908	0
6	3014	3015	-1	6	854	850	4
7	3008	3009	-1	7	774	775	-1
8	2982	2983	-1	8	698	697	1
9	1630	1636	-6	9	680	678	2
10	1601	1608	-7	10	432	434	-2
11	1576	1582	-6	11	405	407	-2
12	1495	1500	-5	12	212	209	3
13	1450	1454	-4	13	106	103	3
14	1411	1415	-4				
15	1338	1342	-4				
16	1324	1328	-4				
17	1290	1294	-4				
18	1202	1206	-4				
19	1181	1185	-4				
20	1157	1160	-3				
21	1086	1089	-3				
22	1035	1038	-3				
23	1020	1023	-3				
24	1001	1004	-3				
25	779	782	-3				
26	620	624	-4				
27	554	551	-3				
28	442	439	-3				
29	241	239	-3				

The chemical structure shows a benzene ring with a vinyl group (-CH=CH<sub>2</sub>) attached to the top carbon. The benzene ring has a circle inside, and all six carbon atoms are bonded to hydrogen atoms. The vinyl group consists of two carbon atoms: one double-bonded to the ring and one double-bonded to the other carbon, which has two hydrogen atoms attached.

TABLA 75. Frecuencias Fundamentales Experimentales y Calculadas para el Estireno Perdeuterado en  $\text{cm}^{-1}$ .

	$\nu^{\text{Obs.}}$	$\nu^{\text{Cal.}}$	$\Delta\nu$		$\nu^{\text{Obs.}}$	$\nu^{\text{Cal.}}$	$\Delta\nu$
1	2320	2322	-2	1	825	821	4
2	2292	2295	-3	2	789	790	-1
3	2292	2293	-1	3	789	786	2
4	2277	2280	-2	4	747	753	4
5	2267	2269	-2	5	708	704	4
6	2261	2264	-3	6	656	653	3
7	2250	2251	-1	7	647	642	5
8	2215	2217	-2	8	571	570	1
9	1575	1580	-5	9	554	551	3
10	1563	1569	-6	10	369	366	3
11	1536	1540	-4	11	354	351	3
12	1377	1382	-6	12	182	180	2
13	1327	1332	-6	13	95	92	3
14	1285	1290	-5				
15	1179	1183	-4				
16	1050	1054	-4				
17	1028	1031	-3				
18	1001	1005	-4				
19	958	960	-2				
20	870	874	-4				
21	841	844	-3				
22	840	844	-4				
23	825	828	-3				
24	810	814	-4				
25	699	701	-2				
26	594	598	-4				
27	498	499	-1				
28	408	410	2				
29	212	214	2				

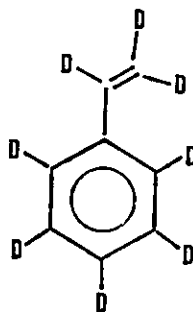




TABLA 76. Forma de las vibraciones de estireno, Vibraciones en el plano, simetría a'.

	3109	3068	3054	3031	3039	3015	3009	2983	1838	1608	1582	1550	1454	1415	1342	1328	1294	1206	1185	1160	1089	1038	1023	1004	782	624	551	439	239
B	0.048	-0.061	-0.002	0.005	0.011	-0.008	-0.015	0.008	-0.341	-0.023	0.129	-0.075	0.023	0.015	-0.008	-0.061	0.036	0.010	-0.068	0.087	0.013	0.012	0.039	-0.013	-0.005	-0.011	-0.001	0.018	0.0
B <sub>1</sub>	0.782	-0.064	-0.015	0.126	-0.321	0.139	0.504	-0.237	0.025	-0.023	0.049	-0.016	-0.011	0.020	-0.012	0.017	0.003	-0.024	-0.001	-0.001	0.0	-0.005	0.016	0.005	0.0	0.002	-0.001	-0.001	-0.001
Q <sub>1</sub>	0.554	0.590	0.025	-0.136	0.274	-0.074	-0.515	0.210	-0.051	0.025	-0.034	0.050	0.029	0.005	0.041	-0.014	-0.031	0.012	0.005	-0.004	-0.001	0.006	-0.012	-0.008	0.001	-0.003	-0.001	0.005	0.001
Q <sub>2</sub>	-0.342	0.832	0.070	-0.090	-0.201	0.114	0.398	-0.184	0.031	-0.019	0.036	-0.060	-0.017	-0.013	-0.019	-0.004	0.012	-0.003	-0.016	0.017	0.003	0.001	0.008	0.002	0.006	0.0	0.002	0.0	0.0
Q <sub>3</sub>	0.015	-0.033	-0.001	0.002	0.015	-0.010	-0.028	0.014	0.165	-0.189	-0.021	-0.054	0.019	0.135	-0.005	-0.028	-0.004	0.130	0.094	0.016	-0.005	-0.095	-0.009	-0.134	0.075	-0.061	-0.029	0.012	0.512
d <sub>1</sub>	0.0	0.004	-0.004	0.019	-0.016	-0.014	0.010	0.040	0.025	0.100	0.222	0.104	-0.175	-0.040	0.073	-0.020	-0.084	0.031	-0.104	-0.089	0.054	-0.051	-0.115	0.057	0.027	-0.076	-0.050	-0.006	-0.006
d <sub>2</sub>	-0.003	0.003	-0.020	0.001	-0.014	-0.034	-0.011	-0.025	0.001	0.206	-0.073	-0.090	0.170	0.0	0.037	0.068	0.125	-0.141	0.014	0.052	0.066	-0.051	0.042	0.002	0.143	-0.073	-0.003	0.008	0.008
d <sub>3</sub>	0.002	0.002	-0.032	-0.014	-0.032	0.001	0.003	0.047	-0.053	-0.103	-0.199	-0.167	0.009	-0.075	0.037	0.040	0.044	0.084	-0.026	0.011	-0.090	-0.066	-0.133	0.171	0.009	-0.001	0.016	-0.006	-0.006
d <sub>4</sub>	-0.003	0.010	-0.019	0.036	-0.029	-0.004	-0.033	-0.029	-0.019	-0.232	0.018	0.122	-0.058	-0.125	-0.040	-0.032	-0.016	-0.061	0.039	-0.037	-0.027	0.104	0.185	0.074	0.100	0.031	-0.074	0.010	0.010
d <sub>5</sub>	0.0	-0.007	0.005	-0.050	-0.043	0.014	-0.015	0.005	0.033	-0.021	0.148	0.124	0.195	-0.039	-0.157	0.029	-0.080	-0.021	0.054	0.054	0.063	0.141	-0.016	0.135	0.021	-0.018	0.041	-0.003	-0.003
d <sub>6</sub>	-0.003	0.003	0.036	0.019	-0.038	0.019	-0.035	0.0	-0.024	0.116	-0.118	-0.060	-0.144	0.231	-0.056	-0.034	-0.014	0.001	-0.114	-0.090	-0.031	-0.123	0.074	0.076	0.046	0.028	-0.020	0.004	0.004
d <sub>7</sub>	0.011	-0.091	0.128	-0.332	0.363	0.319	-0.184	-0.619	0.003	0.002	0.007	0.006	-0.016	0.015	0.025	0.005	0.022	0.033	-0.004	0.002	0.002	-0.009	-0.016	0.023	0.002	-0.004	0.004	-0.001	-0.001
Q <sub>2</sub>	0.016	-0.072	0.040	-0.108	0.352	0.563	0.268	0.475	0.007	-0.015	0.004	0.004	0.016	0.004	0.016	0.004	0.039	-0.019	-0.005	-0.006	0.012	0.007	0.007	0.006	0.011	0.0	-0.007	-0.003	0.0
Q <sub>3</sub>	0.007	0.063	0.576	0.604	0.392	-0.408	0.139	-0.183	0.001	-0.051	-0.010	-0.011	-0.017	-0.036	-0.022	-0.005	-0.027	0.002	-0.004	0.002	0.019	-0.012	0.010	0.002	-0.002	-0.007	0.007	0.002	0.0
Q <sub>4</sub>	0.070	-0.078	-0.025	-0.642	0.354	-0.545	0.442	0.104	-0.002	0.003	-0.007	-0.004	0.044	0.005	-0.012	0.015	-0.031	-0.024	0.013	0.008	-0.008	-0.006	0.024	0.005	0.010	-0.004	0.024	0.0	0.0
Q <sub>5</sub>	-0.015	0.095	-0.075	0.364	0.570	0.157	0.238	-0.008	0.002	0.001	0.007	0.008	-0.019	0.025	-0.017	0.005	0.016	0.011	-0.011	-0.008	-0.001	-0.005	-0.001	0.016	0.001	0.003	0.002	0.004	0.0
B <sub>2</sub>	0.084	0.039	-0.002	-0.031	0.107	-0.049	-0.216	0.088	0.454	0.045	0.204	-0.284	0.363	-0.237	-0.564	0.073	0.559	0.023	-0.085	0.173	0.026	0.006	0.114	0.015	-0.031	0.012	-0.029	0.015	0.005
B <sub>3</sub>	0.072	0.009	-0.008	0.026	-0.116	0.047	0.204	-0.082	0.095	0.219	-0.479	-0.613	0.041	-0.241	0.012	-0.438	0.120	0.236	-0.323	0.346	0.023	0.093	-0.044	-0.040	0.043	-0.002	0.004	0.017	-0.008
B <sub>4</sub>	0.005	-0.029	0.005	-0.012	0.084	-0.034	-0.161	0.063	0.610	-0.212	0.203	-0.461	0.148	0.175	0.242	-0.309	-0.307	-0.143	-0.335	0.321	0.035	-0.087	0.130	0.109	-0.022	0.003	-0.013	-0.026	0.004
B <sub>5</sub>	-0.027	0.059	0.007	0.005	-0.068	0.029	0.125	0.061	0.009	0.106	-0.235	0.150	0.114	-0.009	0.057	0.086	-0.017	-0.111	0.049	-0.016	0.016	-0.028	0.132	0.067	-0.230	-0.105	-0.035	0.053	-0.040
Q <sub>1</sub>	-0.021	0.041	0.031	-0.022	0.010	0.029	0.012	-0.068	0.090	0.203	0.109	-0.029	-0.099	-0.055	0.033	0.128	-0.017	-0.257	0.027	0.033	-0.012	-0.023	0.190	-0.068	-0.026	0.068	-0.052	0.108	-0.100
Q <sub>2</sub>	-0.005	0.010	-0.023	0.087	-0.001	-0.065	0.028	0.053	0.086	0.179	-0.332	0.255	-0.385	0.208	0.600	0.324	0.243	0.090	0.151	0.458	-0.238	0.151	-0.068	0.120	0.018	-0.032	-0.004	-0.020	0.005
Q <sub>3</sub>	0.001	0.008	-0.097	0.010	-0.020	-0.050	-0.025	-0.042	-0.059	-0.678	-0.177	0.331	-0.138	0.241	-0.062	0.308	-0.094	-0.520	-0.358	0.128	0.099	0.052	0.165	-0.137	0.014	0.011	0.059	0.003	0.006
Q <sub>4</sub>	-0.004	-0.004	0.048	0.041	0.601	0.108	-0.019	0.034	-0.088	0.181	0.202	0.013	0.342	0.350	-0.448	0.274	-0.559	0.215	0.053	0.441	0.142	-0.281	0.034	0.053	0.012	-0.006	-0.042	-0.005	0.007
Q <sub>5</sub>	0.007	-0.014	-0.026	-0.094	-0.018	-0.060	0.027	0.015	0.088	0.006	-0.352	-0.166	0.545	-0.006	-0.169	0.527	0.039	0.424	-0.481	-0.046	-0.351	-0.106	0.072	-0.072	-0.012	0.023	-0.028	-0.010	-0.004
Q <sub>6</sub>	0.002	0.009	0.107	0.074	-0.043	-0.067	-0.004	0.023	-0.008	-0.340	0.100	-0.037	-0.034	0.157	-0.004	-0.029	0.114	0.184	0.073	-0.007	-0.042	0.022	0.030	0.073	-0.001	-0.135	-0.073	-0.088	-0.040
Q <sub>7</sub>	0.0	0.007	0.014	0.077	-0.011	-0.088	0.013	0.030	0.028	0.071	0.064	0.096	-0.099	0.244	0.096	-0.040	0.142	0.074	-0.059	-0.101	0.100	0.160	0.112	0.0	-0.027	-0.007	0.169	0.056	-0.004
Q <sub>8</sub>	0.008	-0.011	0.074	-0.095	-0.016	-0.127	0.031	-0.011	0.042	0.029	0.092	0.032	0.248	0.064	0.033	0.063	0.170	0.062	0.0	0.014	0.196	-0.050	-0.159	0.049	-0.010	0.170	-0.121	0.012	0.020

TABLA 77. Forma de las Vibraciones Normales de Estireno, Vibraciones fuera del Plano. Simetría a".

$\theta_1$	0.310	-0.298	0.165	0.541	-0.080	-0.768	0.724	-0.005	-0.125	-0.014	0.178	0.018	0.008
$\theta_5$	0.340	-0.222	0.285	-0.112	0.511	8.810	0.644	0.020	-0.233	-0.110	-0.125	0.015	0.009
$\theta_2$	0.357	-0.102	-0.102	-1.147	0.383	-0.162	0.130	-0.010	0.037	0.051	-0.123	-0.005	0.002
$\theta_4$	0.156	-0.410	-0.649	0.366	0.903	0.281	0.041	-0.007	0.111	0.106	0.074	0.001	-0.002
$\theta_3$	-0.613	0.585	0.710	0.146	0.402	0.123	0.469	0.116	0.019	-0.135	0.045	-0.006	-0.013
$\theta_6$	-0.184	0.012	0.023	-0.085	0.162	0.003	-0.283	-0.650	0.024	-0.132	0.018	-0.022	-0.028
$\rho_1$	0.437	-0.716	1.154	0.136	0.373	0.065	-0.712	0.212	0.112	0.023	-0.009	-0.034	0.005
$\rho_2$	0.734	0.755	-0.145	0.178	-0.065	0.065	0.141	0.192	0.659	-0.014	0.0	-0.076	-0.003
$\chi_1$	-0.131	0.93	-0.034	-0.257	0.198	0.065	-0.307	-0.561	0.185	-0.001	-0.257	0.084	0.159
$\chi_3$	0.206	-0.179	-0.265	-0.307	0.114	0.050	-0.123	-0.139	0.075	0.487	-0.363	-0.070	-0.094
$\chi_5$	-0.002	-0.108	-0.258	0.064	0.304	-0.094	-0.222	-0.367	0.179	0.417	0.315	0.067	-0.023
$\tau$	-0.607	-0.621	-0.033	-0.154	-0.179	-0.038	0.176	0.188	0.394	-0.015	-0.007	-0.026	-0.013
$T$	0.352	0.272	-0.046	0.127	0.061	-0.051	-0.047	0.053	0.197	0.027	0.070	0.329	-0.117

TABLE 75. Distribución de la energía potencial de Estireno, Vibraciones en el plano, Simetría a<sup>1</sup>.

	3109	3088	3064	3031	3039	3015	3009	2983	1636	1608	1582	1500	1454	1415	1342	1328	1294	1206	1185	1160	1089	1038	1023	1004	782	624	551	439	239	
D	0.0	0.032	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.999	0.0	0.143	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.065	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Q3	3.105	0.021	0.0	0.080	0.521	0.098	1.290	1.285	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Q4	1.548	1.759	0.0	0.094	0.379	0.027	1.338	0.222	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Q1	0.595	3.529	0.025	0.041	0.206	0.066	0.080	0.172	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
Q2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.102	0.149	0.0	0.0	0.0	0.0	0.068	0.0	0.0	0.0	0.054	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.067	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
d1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.054	0.265	0.0	0.165	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.058	0.0	0.0	0.0	0.072	0.0	0.0	0.031	0.013	0.0	0.0	
d6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.215	0.0	0.0	0.146	0.0	0.0	0.0	0.0	0.079	0.101	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.104	0.0	0.0	0.0	0.0	
d2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.057	0.211	0.149	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.095	0.157	0.0	0.0	0.0	0.0	
d5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.286	0.0	0.079	0.0	0.083	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.057	0.182	0.0	0.053	0.0	0.0	0.0	
d3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.125	0.088	0.219	0.0	0.141	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.044	0.114	0.0	0.105	0.0	0.0	0.0	0.0	
d4	0.0	0.077	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.085	0.088	0.0	0.131	0.034	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.081	0.050	0.0	0.095	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
q1	0.0	0.040	0.957	0.535	0.640	0.496	0.165	3.262	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
q5	0.0	0.026	1.660	0.058	0.614	2.169	0.354	1.112	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
q2	0.0	0.020	0.0	1.825	0.761	0.833	0.097	0.167	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
q4	0.024	0.030	2.659	2.035	0.620	1.471	1.058	0.054	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
q3	0.0	0.045	0.0	0.679	1.643	0.125	0.287	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
β3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.196	0.0	0.0	0.0	0.125	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0297	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
β4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.212	0.347	0.0	0.0	0.303	0.177	0.0	0.051	0.096	0.111	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
β1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.348	0.0	0.0	0.198	0.0	0.0	0.0	0.090	0.088	0.0	0.105	0.096	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
β2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.132	0.0	0.0	0.0	0.0	0.055	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
σ1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.067	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.107	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.127	0.0	0.0	0.0	0.004	
σ2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.111	0.0	0.0	0.0	0.088	0.0	0.0	0.173	0.047	0.0	0.0	0.0	0.058	0.0	0.0	0.0	0.0	0.016	
σ5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.397	0.0	0.095	0.0	0.0	0.301	0.082	0.0	0.088	0.0	0.234	0.111	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
σ3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.201	0.0	0.139	0.0	0.072	0.0	0.0	0.179	0.657	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
σ5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.238	0.0	0.099	0.098	0.061	0.252	0.0	0.0	0.157	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
σ4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.159	0.222	0.0	0.138	0.185	0.0	0.099	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
α1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.312	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.092	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
α3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.151	0.0	0.051	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.065	0.0	0.0	0.0	0.049	0.014	0.021	0.004
α5	0.0	0.0	0.029	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.159	0.0	0.0	0.074	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.099	0.0	0.065	0.0	0.0	0.0	0.0	0.090	0.0	0.0
α5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.099	0.0	0.065	0.0	0.0	0.074	0.038	0.0	0.0	0.0

TABLA 79. Distribución de la energía potencial de Estireno, Vibraciones fuera del plano, simetría a".

	991	985	972	909	908	850	775	697	678	434	407	209	103
$\theta_1$	0.032	0.029	0.009	0.097	0.002	0.195	0.173	0.0	0.005	0.0	0.011	0.011	0.0
$\theta_5$	0.039	0.016	0.027	0.004	0.087	0.220	0.139	0.0	0.018	0.004	0.005	0.005	0.0
$\theta_2$	0.046	0.004	0.004	0.474	0.053	0.009	0.006	0.0	0.0	0.0	0.001	0.005	0.0
$\theta_4$	0.009	0.062	0.157	0.050	0.303	0.029	0.001	0.0	0.005	0.004	0.002	0.0	0.0
$\theta_3$	0.138	0.126	0.186	0.08	0.060	0.006	0.081	0.005	0.0	0.007	0.001	0.0	0.0
$\theta_6$	0.021	0.0	0.0	0.04	0.016	0.0	0.050	0.261	0.0	0.011	0.0	0.0	0.0
$\rho_1$	0.035	0.095	0.248	0.003	0.026	0.001	0.095	0.008	0.002	0.0	0.0	0.0	0.0
$\rho_2$	0.155	0.164	0.006	0.009	0.001	0.001	0.006	0.011	0.125	0.0	0.0	0.002	0.0
$\chi_1$	0.004	0.002	0.0	0.017	0.010	0.001	0.024	0.080	0.009	0.0	0.017	0.002	0.006
$\chi_3$	0.012	0.009	0.020	0.027	0.004	0.001	0.003	0.006	0.002	0.069	0.038	0.0	0.003
$\chi_5$	0.0	0.006	0.032	0.002	0.045	0.004	0.024	0.065	0.015	0.085	0.048	0.002	0.0
$\tau$	0.185	0.194	0.001	0.012	0.016	0.001	0.016	0.018	0.078	0.0	0.0	0.0	0.0
$T$	0.022	0.013	0.0	0.003	0.001	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.019	0.002



TABLA 80. Desviación promedio entre frecuencias observadas y calculadas para Estireno y sus derivados isotópicos.

Molécula	$\overline{\Delta\nu}$ en $\text{cm}^{-1}$
Estireno-do	3.0
Estireno- $\alpha$ -d <sub>1</sub>	4.8
Estireno- $\beta$ -d <sub>1</sub> (cis)	5.8
Estireno- $\beta$ -d <sub>1</sub> (trans)	4.9
Estireno- $\alpha$ , $\beta$ -d <sub>2</sub> (cis)	6.9
Estireno- $\alpha$ , $\beta$ -d <sub>2</sub> (trans)	7.4
Estireno- $\beta$ -d <sub>2</sub>	6.2
Estireno- $\alpha$ , $\beta$ -d <sub>3</sub>	5.8
Estireno- $\phi$ -d <sub>5</sub>	4.9
Estireno-d <sub>8</sub>	3.2

Las matrices de los coeficientes de participación del estireno, Tabla 81, 82 fueron obtenidos por inversión de las matrices de constantes de fuerza de las interacciones en el plano y fuera del plano respectivamente.

Dado que los coeficientes de participación son independiente entre sí (Capítulo IV) es posible transferirlos a sistemas moleculares con grupos químicos análogos.

De esta manera se ha podido calcular las frecuencias de los derivados metilados del estireno (Tabla 83 y 84). Para ello se ha utilizado la matriz de coeficientes de participación de estireno modificando los elementos diagonales relacionados a las interacciones del grupo metilo. El grupo metilo se ha considerado como una masa puntual de 15 unidades de masa atómica.

Estos resultados finalmente permiten proponer una asignación vibracional para  $\alpha$ - y  $\beta$ -metil-estireno sobre la base del estudio experimental obtenido en estos sistemas (Capítulo III, figuras 27 a 31) y del cálculo teórico realizado.



TABLA 82. Coeficientes de Participación del Estireno, Vibraciones fuera del Plano, Simetría a".

$\theta_1$	$\theta_5$	$\theta_2$	$\theta_4$	$\theta_3$	$\theta_6$	$\rho_1$	$\rho_2$	$X_1$	$X_3$	$X_5$	$\tau$	$T$
4.289	0.122	-0.817	0.011	0.491	-0.811	-0.645	-0.008	-1.495	-1.514	0.238	0.059	0.310
	4.224	0.060	-0.809	0.461	-0.779	-0.595	-0.088	-0.302	-0.395	-1.941	0.026	-0.402
		3.573	0.023	-0.635	0.040	-0.088	-0.013	0.937	1.650	-0.068	0.091	-0.242
			3.465	-0.502	0.044	0.097	0.135	-0.030	0.743	1.630	-0.004	0.218
				3.468	-0.062	-0.250	0.182	-0.805	-1.491	-1.060	0.147	0.175
					2.138	0.079	-0.676	0.870	0.257	0.506	-0.292	0.050
						5.679	-0.476	0.127	0.176	0.078	0.021	-0.224
							4.008	-0.547	0.202	-0.297	-0.425	0.375
								6.792	-1.091	1.078	-0.632	-2.127
									5.771	0.614	0.229	0.723
										3.962	-0.294	0.833
											2.254	-0.529
												7.051



TABLA 83. Frecuencias vibracionales calculadas para  $\alpha$ -metil estireno en  $\text{cm}^{-1}$ .

	$\nu$		$\nu$
1	3108	31	780
2	3090	32	705
3	3065	33	670
4	3058	34	535
5	3049	35	515
6	3025	36	492
7	3005	37	425
8		38	390
9	1635	39	350
10	1610	40	220
11	1589	41	180
12	1508	42	109
13	1470		
14	1418		
15			
16	1345		
17	1320		
18	1305		
19	1198		
20	1165		
21	1092		
22	1030		
23	1009		
24	990		
25	975		
26	928		
27	909		
28	890		
29			
30	845		

TABLA 84. Frecuencias vibracionales calculadas para  $\beta$ -metil estireno en  $\text{cm}^{-1}$ .

$\nu$	$\nu$	$\nu$	$\nu$
1	3115	31	827
2	3098	32	760
3	3082	33	730
4	3055	34	625
5	3040	35	600
6	3035	36	503
7	2999	37	430
8		38	405
9	1642	39	375
10	1610	40	228
11	1580	41	193
12	1482	42	113
13	1460		
14	1420		
15			
16	1339		
17	1310		
18	1215		
19	1195		
20	1182		
21	1164		
22	1090		
23	1030		
24	1008		
25	999		
26	990		
27	978		
28	970		
29			
30	946		

## 3. DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos del análisis vibracional de estireno han permitido tener un campo potencial que da buena cuenta de su espectro vibracional y del de sus derivados deuterados.

Los valores diagonales obtenidos en este estudio tanto de constantes de fuerza como de los coeficientes de participación están en buen acuerdo con valores reportados en la literatura para grupos análogos, (110-116); además presentan gran consistencia como lo demuestran los valores reportados en la Figura 42.

En la Tabla 85 se resumen los valores diagonales de constantes de fuerza y de coeficientes de participación obtenidos para estireno. Es interésante observar que los valores de constantes de fuerza de los enlaces  $C=C$ ,  $C\equiv C$  y  $C-C$  decrecen desde el doble enlace hasta el enlace simple intergrupo: 8.532, 5.516 y 3.751 mdinas/Å respectivamente.

El valor de constante de fuerza para el doble enlace en etileno es 9.395 mdinas/Å (110); en estireno se espera un valor menor para este enlace por los efectos de conjugación con el anillo bencénico.

Los valores de constantes de fuerza del anillo bencénico en estireno  $C_{\text{ring}}-C = 5.516$  mdinas/Å (valor promedio) está en buen acuerdo con los valores reportados para ciclos con enlaces conjugados (111, 114) y el valor reportado para benceno de 7.006 mdinas/Å (115) (ver Tabla 86).

TABLA 86. Valores de constantes de fuerza para dobles enlaces conjugados en mdinas/Å.

	Benceno	Furano	Tiofeno	Ciclopentadieno	Selenofeno	Telurofeno	Estireno
Valor	7.006	5.946	5.525	5.148	6.379	5.675	5.516
Ref.	(115)	(111)	(112)	(113)	(114)	(114)	(*)

\* Este trabajo.

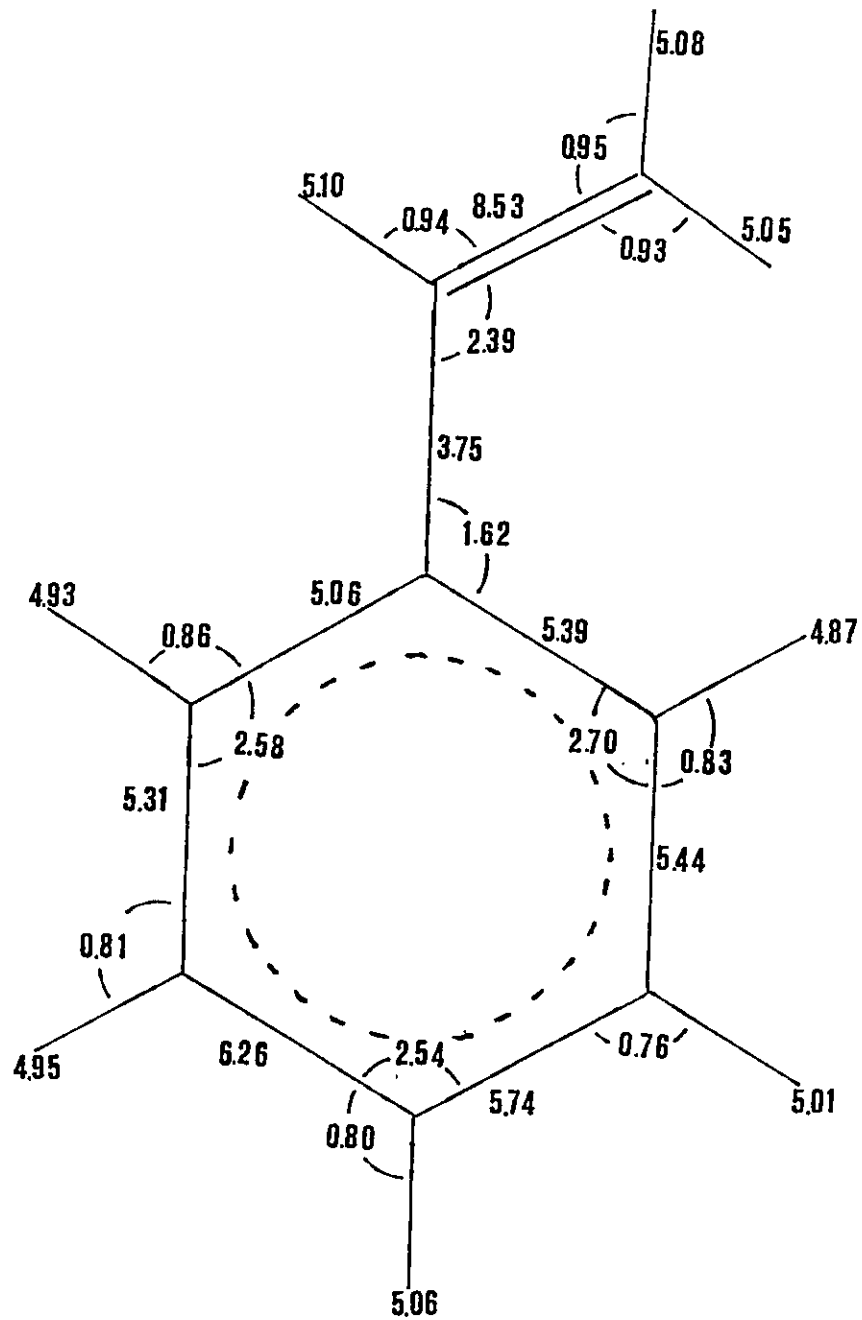


FIGURA 42. REPRESENTACION ESQUEMATICA DE ALGUNAS CONSTANTES DE FUERZA DIAGONALES DE ESTIRENO.

TABLA 85. Valores diagonales de constantes de fuerza y coeficientes de participación para estireno.

	F <sub>ii</sub>		C <sub>ii</sub>		F <sub>ii</sub>		C <sub>ii</sub>
1	8.532	D	0.119	31	0.0335	$\theta_5$	4.224
2	5.076	Q <sub>3</sub>	0.201	32	0.360	$\theta_2$	3.577
3	5.051	Q <sub>4</sub>	0.202	33	0.371	$\theta_7$	3.465
4	5.101	Q <sub>1</sub>	0.198	34	0.368	$\theta_3$	3.468
5	3.751	Q <sub>2</sub>	0.276	35	0.619	$\theta_6$	2.138
6	5.388	d <sub>1</sub>	0.193	36	0.186	$\rho_1$	5.679
7	5.059	d <sub>6</sub>	0.207	37	0.288	$\rho_2$	4.008
8	5.336	d <sub>2</sub>	0.195	38	0.253	$\chi_1$	6.792
9	5.314	d <sub>5</sub>	0.197	39	0.290	$\chi_3$	5.771
10	5.735	d <sub>3</sub>	0.182	40	0.486	$\chi_5$	3.962
11	6.264	d <sub>4</sub>	0.170	41	0.503	$\tau$	2.254
12	4.867	q <sub>1</sub>	0.206	42	0.175	T	7.051
13	4.933	q <sub>5</sub>	0.203				
14	5.005	q <sub>2</sub>	0.200				
15	4.947	q <sub>4</sub>	0.203				
16	5.058	q <sub>3</sub>	0.198				
17	0.952	$\beta_3$	1.091				
18	0.926	$\beta_4$	1.101				
19	0.935	$\beta_1$	1.107				
20	2.387	$\beta_2$	0.442				
21	1.621	$\phi_1$	0.664				
22	0.834	$\phi_2$	1.255				
23	0.864	$\phi_6$	1.185				
24	0.763	$\phi_3$	1.357				
25	0.805	$\phi_5$	1.306				
26	0.801	$\phi_4$	1.311				
27	2.703	$\alpha_1$	0.406				
28	2.536	$\alpha_3$	0.437				
29	2.584	$\alpha_5$	0.430				
30	0.331	$\theta_1$	4.289				

Los valores de constantes de fuerza obtenidos para el enlace carbono-hidrógeno  $F_{C-H} = 5.076$  mdinas/Å grupo etilénico y 4.962 mdinas/Å grupo aromático son consistentes con los valores de la literatura 5.638 mdinas/Å en etileno (110) y 5.022 mdinas/Å en benceno. (115)

Para las vibraciones fuera del plano los valores de constantes de fuerza obtenidos para la deformación C-H y deformación del anillo fuera del plano están en buen acuerdo con los valores reportados para benceno (115, 116). Ver Tabla 87.

TABLA 87. Valores de constantes de fuerza para las vibraciones fuera del plano, en unidades mdinas. Å<sup>-1</sup>

Interacción	Benceno		Estireno
$\theta_{C-H}$	0.324	0.324	0.353
$\chi$	0.0258	0.119	0.272
Ref.	(115)	(116)	*

\* Este trabajo.

Por otro lado como los coeficientes de participación son característicos para pares de átomos solamente sus valores presentan una menor desviación del valor promedio, lo que los hace más característicos y pueden ser transferidos con mayor propiedad.

El campo potencial obtenido para estireno permite calcular las frecuencias de los derivados parcialmente deuterados y realizar una asignación de sus frecuencias experimentales. Así de los resultados del cálculo se propone la asignación que aparece en la Tabla 88. En esta Tabla sólo se incluyen las coordenadas que participan con más de un 20% del valor de distribución de la energía potencial.

TABLA 88. Asignación vibracional propuesta para Estireno

$\nu$ Exp.	$\nu$ Cal.	Descripción
3108	3109	91.1 $Q_3$
3086	3088	97.1 $Q_1$
3063	3064	99.5 $q_3$
3050	3051	96.0 $q_4$
3038	3039	79.5 $q_2$
3014	3015	96.4 $q_5$
3008	3009	63.7 $Q_4$ , 27.8 $q_4$
2982	2983	87.1 $q_1$
1630	1636	70.1 $D$ , 26.5 $\beta_1$
1601	1608	74.2 $d_5$ , 22.0 $\phi_6$
1576	1582	70.8 $d_1$
1495	1500	50.00 $\beta_4$ , 40.1 $d_2$
1450	1454	53.3 $d_3$ , 22.3 $\phi_4$
1411	1415	67.3 $d_4$ , 28.1 $\phi_3$
1332	1342	58.0 $\phi_6$ , 28.7 $\beta_4$
1324	1328	69.7 $\phi_4$ , 25.6 $\beta_4$
1290	1294	46.7 $\beta_3$ , 30.1 $\phi_5$
1202	1206	68.7 $\phi_6$ , 31.3 $d_6$
1181	1185	47.1 $\phi_4$ , 31.4 $\beta_1$
1157	1160	59.6 $\phi_2$ , 34.1 $\beta_1$
1086	1089	64.8 $\phi_3$ , 21.4 $\alpha_5$
1035	1038	61.9 $d_3$ , 26.5 $\phi_5$
1020	1023	63.6 $d_5$ , 27.5 $\phi_2$
1001	1004	65.8 $d_2$ , 30.3 $Q_2$
995	991	39.1 $\theta_3$ , 31.3 $\rho_2$ , 29.0 $\tau$
989	985	38.3 $\rho_2$ , 34.8 $\theta_3$ , 26.1 $\tau$
976	976	57.0 $\theta_3$ , 42.1 $\rho_1$
912	909	91.0 $\theta_2$
908	908	87.6 $\theta_4$
854	850	97.8 $\theta_5$

Continuación Tabla 88.

Exp.	Calc.	Descripción
779	775	74.1 $\theta_1$
774	782	52.8 $\beta_2$ , 32.5 $d_6$
698	697	62.0 $\theta_6$ , 35.6 $X_1$
680	678	50.5 $\rho_2$ , 42.1 $\tau$
620	624	87.7 $\alpha_5$
554	551	96.8 $\alpha_3$
442	439	50.6 $Q_2$ , 38.4 $\phi_1$
432	434	85.7 $X_5$
405	407	84.7 $X_3$
241	239	56.7 $\phi_1$ , 33.2 $\beta_2$
212	209	82.6 $T$
106	103	81.8 $X_1$



Las frecuencias de estiramiento C-H ubicadas en la zona de mayor energía pueden ser asignadas sin dificultad, lo mismo sucede con el valor de frecuencia de estiramiento C = C y los valores para los enlaces de estiramiento del anillo.

En la zona intermedia se producen acoplamientos de los modos vibracionales producto de las interacciones en el sistema.

De los resultados de este cálculo no fue posible asignar el valor más bajo de frecuencia que debería corresponder a la torsión intergrupo; este modo aparece mezclado en frecuencias mayores. Esta puede ser la probable razón de que a pesar de la gran cantidad de trabajos relacionados la torsión C-C (40, 41, 44, 61) ésta no ha podido ser todavía claramente asignada; en la mayoría de estos trabajos la búsqueda se ha centrado en la zona bajo los  $100 \text{ cm}^{-1}$ . En el estireno este enlace corresponde a un enlace intergrupo que presenta una insaturación y debido a la conjugación entre los grupos (anillo bencénico y doble enlace etilénico) se espera que el enlace se fortalezca, esto significa que aumenta el valor de su constante de fuerza y por lo tanto aumenta el valor de su frecuencia de vibración (117). El valor de constante de fuerza calculado para este enlace es de  $3.751 \text{ mdinas}/\text{Å}$  comparado con un valor de  $2.8 \text{ mdinas}/\text{Å}$  reportados en n-parafinas (118).

Una situación semejante presenta el valor de frecuencia vibracional asignable en estireno a la torsión del doble enlace etilénico, este aparece acoplado en frecuencias mayores con coordenadas de deformación C - H fuera del plano.

La matriz de coeficiente de participación calculada por el método iterativo da una buena interpretación de estireno, de sus derivados deuterados y también interpreta el espectro vibracional de los derivados metilados  $\alpha$ -y  $\beta$ - del estireno. Ver Tabla 89 y 90.

Parte del campo potencial de estireno obtenido en este estudio ha sido presentado anteriormente (119), con posterioridad sólo el trabajo de Marchand y Quintard (49) han utilizado valores de constantes de fuerza para reproducir las frecuencias vibracionales de algunos derivados isotópicos.

TABLA 89. Asignación Vibracional\* de  $\alpha$ -METILESTIRENO.

$\nu_{\text{obs.}}$	$\nu_{\text{cal.}}$	Describe.	$\nu_{\text{obs.}}$	$\nu_{\text{cal.}}$	Describe.		
3120	3115	} Est. C-H	997	999	} CH <sub>3</sub>		
3100	3098		980	990			
3075	3082		970	978			
3060	3055		964	970			
3044	3040		940	946			
3022	3035		908	-			
2970	2999		837	827			
2940	--		} Est. CH <sub>3</sub>	810		-	} CH <sub>3</sub>
2930	--			775		760	
2860	--			738		730	
1663	1642	C=C	733	-	} CH <sub>3</sub>		
1598	1610	$\Phi$ C=C	688	-			
1578	1586	$\Phi$ C=C	630	-			
1495	1482	$\Phi$ C=C	617	625			
1480	--	} CH <sub>3</sub>	608	600			
1452	1460		490	503			
1438	1420			430			
1378	--	} CH <sub>3</sub>	380	405			
1370	--		370	375			
1334	1339			228			
1304	1310		185	193			
1258	--	} CH <sub>3</sub>		113			
1208	1215						
1193	1195						
1177	1182						
1156	1164						
1104	--	} CH <sub>3</sub>					
1095	1090						
1068	--	} CH <sub>3</sub>					
1023	1030						
1003	1008						

\* Descripción de acuerdo a Tabla 88.

TABLA 90. Asignación Vibracional\* de  $\beta$ -METIL ESTIRENO

Exp. $\nu$	Cal. $\nu$	Descripción	Exp. $\nu$	Cal. $\nu$	Descripción
3098	3108	} Est. C-H	1028	1030	} CH <sub>3</sub>
3094	3090		1001	1009	
3070	3065		996	990	
3063	3058		962	975	
3042	3049		924	928	
3030	3025		908	909	
2996	3005		896	-	
2980	--	} Est. CH <sub>3</sub>	884	890	} CH <sub>3</sub>
2948	--		838	845	
2904	--		775	780	
1625	1635	C=C	730	-	} CH <sub>3</sub>
1600	1610	$\Phi$ C=C	700	705	
1572	1589	$\Phi$ C=C	664	670	
1498	1508	$\Phi$ C=C	542	535	
1461	1470		520	515	
1448	--	} CH <sub>3</sub>	480	492	
1405	1418			425	
1372	--	} CH <sub>3</sub>	375	390	
1332	1345		370	350	
1312	1320			220	
1300	1305		170	180	
1278	--	} CH <sub>3</sub>		109	
1190	1198				
1152	1165				
1115	--	} CH <sub>3</sub>			
1088	1092				
1064	--	} CH <sub>3</sub>			
1034	--				

\* Descripción de acuerdo a Tabla 88.

Por no disponer del equipo necesario no fue posible realizar un estudio de la variación de la intensidad relativa de las bandas espectrales en función de la temperatura y así obtener información del equilibrio con formacional que se evidenció al comparar sus espectros vibracionales en los estados sólido y líquido.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

La resolución del problema vibracional inverso por el método iterativo, semiempírico o de cuadrados mínimos presenta de todas maneras una indeterminación en la evaluación del campo potencial. Sin embargo el método iterativo tiene la ventaja de que grandes variaciones en la matriz de aproximación inicial ( $F_0$ ) conducen a pequeños o ningún cambio en la matriz final. Este método por lo tanto permite obtener un conjunto auto-consistente de constantes de fuerza en series de moléculas como las obtenidas en la primera parte de esta tesis y por otro lado la simplicidad del método presenta la posibilidad real en el tratamiento de moléculas poliatómicas mayores, basado solamente en las frecuencias vibracionales de dos derivados isotópicos como se ha verificado en la segunda parte de esta tesis.

El campo de fuerza para cada molécula de la serie de los derivados fluorados del etileno y para el estireno se ha calculado independientemente. El conjunto de constantes de fuerza y de coeficientes de participación para cada una de estas moléculas presentado en esta tesis están estrechamente relacionados y muestran una consistencia los valores finales reportados. Ver Tabla 91.

Los campos de fuerza obtenidos en la serie de los derivados fluorados del etileno dan valores razonables de constantes vibracionales moleculares en este caso: frecuencias vibracionales de sus derivados isotópicos, constantes de acoplamiento de coriolis, constantes de distorsión centrífuga, defectos de inercia y amplitudes medias de vibración.

Los resultados de constantes de fuerza obtenidos para cis- y trans-difluoroetileno dan valores mayores para las constantes de estiramiento C=C, C-F y C-H, también la constante de fuerza torsional es mayor para el compuesto cis-, esto se puede correlacionar con la mayor estabilidad de este isómero al presentar una menor energía electrónica.

TABLA 91. Valores de constantes de fuerza y de coeficientes de participación para los enlaces C = C, C - F y C - H obtenidos en esta tesis.

Molécula	F			C		
	C = C	C - F	C - H	C = C	C - F	C - H
Monofluoroetileno	8.469	5.400	5.177	0.128	0.181	0.194
1, 1-Difluoroetileno	9.237	6.156	5.198	0.116	0.173	0.193
cis-Difluoroetileno	10.080	7.111	5.306	0.104	0.153	0.187
trans-difluoroetileno	8.966	6.694	5.291	0.116	0.159	0.189
Trifluoroetileno	8.840	5.737	5.321	0.116	0.184	0.189
Estireno	8.532	--	5.076	0.119	---	0.201

En estireno el campo potencial molecular obtenido permite calcular valores aceptables de frecuencias vibracionales para sus derivados isotópicos. Este mismo campo potencial expresado en coeficientes de participación da buena cuenta del espectro vibracional de los derivados metilados  $\alpha$ - y  $\beta$ - del estireno, lo que ha permitido sobre la base del trabajo experimental vibracional realizado en estas dos moléculas presentado en esta tesis proponer por primera vez una asignación de las frecuencias experimentales de estas dos moléculas.

Los campos de potencial obtenidos para cada una de las moléculas estudiadas utilizando el método iterativo reproducen muy bien sus espectros vibracionales. (En todo caso las desviaciones son menores del 1%).

Resultados reportados para algunas de estas moléculas utilizando funciones potenciales tipo Urey-Bradley o campos de fuerza de valencia modificados son menos exactos.

Por primera vez se reporta un campo potencial para la molécula de trifluoroetileno, el que permite obtener valores aceptables de otras constantes vibracionales moleculares.

Los valores de amplitudes medias de vibración reportados en este estudio resultan ser similares en la serie de los derivados fluorados del etileno y son característicos, pudiendo ser transferidos a otras moléculas con un alto grado de aproximación. A esta conclusión se llega al comparar estos resultados con valores experimentales disponibles y con valores reportados para moléculas similares.

Los valores de coeficientes de participación permite establecer una buena correlación con las distancias internucleares. Esta conclusión es una evidencia complementaria de que los coeficientes de participación son un rasgo característico del enlace químico y por otro lado demuestran la consistencia de los resultados.



Las frecuencias experimentales para estireno y sus derivados metilados obtenidos con alta resolución y a bajas temperatura ha permitido observar bandas vibracionales que aparecían ocultas en estado líquido. Los espectros infrarrojo obtenidos a bajas temperaturas son los primeros informados para estas moléculas.

Finalmente hay que hacer notar que el desarrollo de esta tesis permitió implementar la biblioteca de programas computacionales del laboratorio de espectroscopía molecular, esfuerzo que ha permitido desarrollar el estudio de otros sistemas moleculares.

1

## BIBLIOGRAFIA

1. M. Davies, "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", Elsevier, New York, 1963, Capítulo V. Pág. 182.
2. H.C. Urey y C.A. Bradley; *Phys. Rev.* 38, 1969 (1931).
3. J.L. Duncan; *J. Mol. Spectrosc.* 18, 62 (1968).
4. M.V. Volkenstein, L.A. Gribov, M.A. Eliyashevich y B.I. Stepanov; "Kolebaniya Molekul", "Nauka", Moscú, 1972.
5. Yu. N. Panchenko, G.S. Koptev, N.F. Stepanov y V.M. Tatievskii; *Opt. Spectrosc.* 25, 350 (1968).
6. B. Bak y D. Christensen; *Spectrochim. Acta* 12, 355 (1958).
7. K.S. Pitzer y N.K. Freeman; *J. Chem. Phys.* 14, 582 (1946).
8. R. Elst y A. Oskam; *J. Mol. Spectrosc.* 39, 357 (1971).
9. G.R. Smith y W.A. Guillory; *J. Chem. Phys.* 63, 1311 (1975).
10. R. Elst, W. Rogge y A. Oskam; *Rec. Trav. Chim.* 92, 427 (1973).
11. D.R. Lide y D. Christensen; *Spectrochim. Acta* 17, 665 (1961).
12. V.W. Laurie; *J. Chem. Phys.* 34, 291 (1961).
13. J.L. Carlos, R.R. Karl y S.H. Bauer; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 70, 177 (1974).
14. P.A.G. Huisman, F.C. Mijlhoff y G.H. Renes; *J. Mol. Structure*, 51, 191 (1979).
15. J.R. Scherer y J. Overend; *J. Chem. Phys.* 32, 172 (1960).
16. F. Edgell y C.J. Ultee; *J. Chem. Phys.* 22, 1983 (1954).

17. G.H. Andrews, Jr. y W.A. Guillory; *J. Chem. Phys.* 59, 1563 (1973).
18. J.M. Freeman y T. Henshall; *Can. J. Chem.* 47, 935 (1969).
19. S. Jeyapandian y G.A. Savari Raj; *J. Mol. Structure* 8, 97 (1971).
20. A. Oskam y R. Elst; *Rec. Trav. Chim.* 94, 143 (1975).
21. V.W. Laurie y D.T. Pence; *J. Chem. Phys.* 38, 1693 (1963).
22. F.C. Mijlhoff, G.H. Renes, K. Kohata, K. Oyanagi y K. Kuchitsu; *J. Mol. Structure* 39, 241 (1977).
23. W. J. Potts y R.A. Nyquist; *Spectrochim. Acta* 15, 679 (1959).
24. N.C. Craig y E.A. Entemann; *J. Chem. Phys.* 36, 243 (1962).
25. H.G. Viehe, J. Dale y E. Franchimont; *Ber.* 97, 244 (1964).
26. N.C. Craig y J. Overend; *J. Chem. Phys.* 51, 1127 (1969).
27. E.J.M. Van Schaick, F.C. Mijlhoff, G. Renes y H.J. Geise; *J. Mol. Structure* 21, 17 (1974).
28. A. Spelbos, P.A.G. Huisman, F.C. Mijlhoff y G.H. Renes; *J. Mol. Structure* 44, 159 (1978).
29. D.E. Mann, N. Aquista y E.K. Plyler; *J. Chem. Phys.* 22, 1586 (1954).
30. J.L. Duncan y A. Allan; *J. Mol. Spectros.* 25, 224 (1968).
31. V. Mom, P.A.G. Huismann, F.C. Mijlhoff y G.H. Renes; *J. Mol. Structure* 62, 95 (1980).
32. P. Kollman; *J.A.C.S.* 96, 4363 (1974).
33. J.S. Binkley y J.A. Pople; *Chem. Phys. Letters* 45, 197 (1977).
34. C.W. Bock, P. George y M. Trachtman; *J. Mol Spectrosc.* 76, 191 (1979).
35. C.W. Bock, P. George, G.J. Mains y M. Trachtman; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 814 (1979).

36. A.Y. Meyer; *J. Computational Chem.* 1, 111 (1980).
37. M.R. Lespieau y M. Bourguel; *Bull. Soc. Chim.* 47, 1365 (1930).
38. M.R. Lespieau y M. Bourguel; *Compt. Rend.* 190, 1504 (1930).
39. K.S. Pitzer, L. Guttman y E.F. Westrum, Jr.; *J.A.C.S.* 68, 2209 (1946).
40. W.G. Fateley, R.K. Harris, F.A. Miller y R.E. Witkowski; *Spectrochim. Acta* 21, 231 (1965).
41. W.G. Fateley, G.L. Carlson y F.E. Dickson; *Appl. Spectrosc.* 22, 650 (1968).
42. W.D. Mross y G. Zundel; *Spectrochim. Acta* 26A, 1109 (1970).
43. W.D. Mross y G. Zundel; *Spectrochim. Acta* 26A, 1113 (1970).
44. L.A. Xarreira y T.G. Towns; *J. Chem. Phys.* 63, 5283 (1975).
45. D.A. Condirston y J.D. Laposa; *J. Mol. Spectrosc.* 63, 466 (1976).
46. M. Manzer y H.G. Kasmirouski; *Z. Chem.* 17, 342 (1977).
47. J.H.S. Green y D.J. Harrison; *Spectrochim. Acta* 33A, 249 (1977).
48. T.R. Gilson, J.M. Hollas, E. Khalilipour y J.V. Warrington; *J. Mol. Spectrosc.* 73, 234 (1978).
49. A. Marchand y J.P. Quintard; *Spectrochim. Acta* 36A, 941 (1980).
50. M. Igarishi, S. Cho y K. Someno; *Nippon Kagaku Kaishi* 81, 23, (1960).
51. W.M. Ralowski, P.J. Mjoberg y S.O. Ljunggren; *J. Mol. Structure* 30, 1 (1976).
52. W.M. Ralowski, P.J. Mjoberg y S.O. Ljunggren; *J. Mol. Structure* 31, 169 (1976).
53. E. Clavijo; *Resumen Bibliográfico, Ex. Calificación, Fac. Cs.* (1977).
54. P.M. Crosby, J.M. Dyke, J. Metcalde, A.J. Rest. K. Salisbury y J.R. Sodeau; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 11, 182 (1977).

55. K.P. Ghiggino, D. Phillips, K. Salisbury y M.D. Swords; *J. Photochem.* 7, 141 (1977).
56. L. Grajcar y J. Baudet; *J. Mol. Structure* 38, 121 (1977).
57. A. Banerjee y J. Simons; *J. Chem. Phys.* 69, 5538 (1978).
58. D.A. Condirston, y J.D. Laposa; *J. Lumin.* 16, 47 (1978).
59. M.M. Bagnara y J.E. Brunet; *Bol. Soc. Chil. Quím.* 27, 1 (1982).
60. G. Marconi; *J. Raman Spectrosc.* 14, 28 (1983).
61. L.A. Carrerira y T.G. Towns; *J. Mol. Structure* 37, 85 (1977).
62. J.H.S. Green, D.J. Harrison y C.P. Stockley; *Spectrochim. Acta* 33A, 423 (1977).
63. I.U.P.A.C. "Tables of Wavenumbers for the Calibration on Infrared Spectrometers", Butterworths, Londres, 1961.
64. E.B. Wilson, Jr. J.C. Decius y P.C. Cross; "Molecular Vibration", McGraw-Hill, New York, 1955.
65. J.H. Schachtschneider; Shell Develop. Co., Technical Rpt. No 263, 1962.
66. G.S. Koptev y N.F. Stepanov; *Bull. Chem. Univ. Moscú*, 24, 29 (1971).
67. B. Jordanov y B. Nikolova; *J. Mol. Structure*, 15, 7 (1973).
68. N.F. Stepanov, G.S. Koptev y Yu. N. Panchenko; *J. Mol. Structure*, 27, 423 (1975).
69. B. Jordanov, *J. Mol. Structure*; 27, 432 (1975).
70. A.F. Vaciliev y B.N. Levinskii; *Opt. Spectrosc.* 31, 1032 (1971).
71. R. Aroca, E.A. Robinson, Yu. N. Panchenko y V.I. Pupyshev; *Chem. Phys. Letters* 43, 387 (1976).
72. Y. Morino y K. Kuchitsu; *J. Chem. Phys.* 20, 1809 (1952).
73. E. Rytter; *J. Chem. Phys.* 60, 3882 (1974).



74. W.J. Taylor; J. Chem. Phys. 22, 1780 (1954).
75. I.C. Decius; J. Chem. Phys. 38, 241 (1960).
76. S.J. Cyvin; "Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes", Elsevier, New York, 1968.
77. R. Aroca, Yu. N. Panchenko y A.S. Makhnirov; Acta Chim. Hungaricae, 91, 211 (1976).
78. J.H. Meal y S.R. Polo; J. Chem. Phys. 24, 1119 (1956).
79. R. Aroca, Yu. N. Panchenko y A.S. Makhnirov; Chem. Phys. 7, 457 (1975).
80. L. Nemes; J. Mol. Spectroscopy 28, 59 (1968).
81. T. Oka y Y. Morino; J. Mol. Spectrosc. 6, 472 (1961).
82. P. Pulay y W. Sawodny; J. Mol Spectroscopy 26, 150 (1968).
83. M.R. Aliev; J. Mol. Structure 23, 411 (1974).
84. G.O. Sorensen, G. hagen y S.J. Cyvin; J. Mol Spectroscopy 35, 489 (1970).
85. J. Overend; "Infrared spectroscopy and molecular structure" (ed. M. Davies) Elsevier Scientific Publishing Company (Amsterdam), 1963, pág. 345-376.
86. R. Aroca, E.A. Robinson y T.A. Ford; Spectrochim. Acta 33A, 499 (1977).
87. T.A. Ford, R. Aroca y E.A. Robinson; J. Spectrochim. Acta 34A, 77 (1978).
88. R. Aroca, N. Mercau y E.A. Robinson; J. Chem. Phys. 68, 4535 (1978).
89. W.B. Person y J.H. Newton; J. Chem. Phys. 61, 1040 (1974).
90. L.S. Mayants; "Theory and Calculations of Molecular Vibration", Academic Press of URSS, Moscú, 1960.
91. P. Gans; "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy" Ed. R.J.H. Clark y R.E. Hester, Vol 3, Cap. 3, Pág. 87 Hayden, London 1979.

92. A. Muller, E.J. Baran y K.H. Schmidt; "Molecular Structure and Vibration", Ed. S.J. Cyvin, Elsevier, Amsterdam, 1972, Pág. 376.
93. R. Aroca, E.A. Robinson y T.A. Ford; J. Mol. Structure, 31, 177 (1976).
94. T.A. Ford, R. Aroca y E.A. Robinson; S. Afr. J. Chem. 30, 95 (1977).
95. R.S. Mulliken; J. Chem. Phys. 23, 1997 (1955).
96. W. Sawodny; J. Mol. Spectrosc. 30, 56 (1969).
97. J.M. Dowling; J. Mol. Spectrosc. 6, 550 (1961).
98. R. Aroca, J. Anacona y E. Clavijo; J. Mol. Structure, 27, 49 (1975).
99. Y.P. Varshni; J. Chem. Phys. 28, 1078 (1958).
100. Y.P. Varshni; J. Chem. Phys. 28, 1081 (1958).
101. V. Schomaker y D.P. Stevenson; J. Am. Chem. Soc. 63, 37 (1941).
102. D.R. Herschbach y V.W. Laurie; J. Chem. Phys. 35, 458 (1961).
103. G.R. Somayajulu; J. Chem. Phys. 33, 1541 (1960).
104. V.M. Tatievskii; "The Foundations of the Classical Theory of Molecular Structure". Moscú (1971). Trad. R. Aroca 1972.
105. R. Aroca, E.A. Robinson y E. Clavijo; Can. J. Spectroscopy 21, 122 (1976).
106. E. Clavijo, E.A. Robinson y R. Aroca; VII Jorn. Chilenas Quím. Valparaíso, 1975.
107. E. Clavijo, E.A. Robinson y R. Aroca; VIII Jorn. Chilenas Quím. Santiago, 1976.
108. E. Clavijo y G. Arcaya; VIII Jorn. Chilenas Quím. Stgo. 1976.
109. L. Watmann-Graycar; J. Chim. Phys. 66, 1023 (1966).
110. R. Aroca; Resultados por publicar.

111. R. Aroca, N. Mercáu y D. Sherson; *Rev. Latinoam. Quím.* 6, 112 (1975).
112. C. Tellez y R. Aroca; *J. Mol. Structure*, 18, 59 (1973).
113. E. Clavijo y R. Aroca; VII Jornadas Chilenas de Química, Jahuel 1977.
114. E. Clavijo y R. Aroca; VIII Jornadas Chilenas de Química, Valdivia 1978.
115. P.C. Painter y R.W. Snyder; *Spectrochim. Acta* 36A, 337 (1980)
116. A. Gambi, S. Giorgianni, A. Passerini y S. Gherseti; *Spectrosc. Letters* 14 675 (1981).
117. R. Aroca y E.A. Robinson; *J. Phys. Chem.* 86, 894 (1982).
118. S.I. Mizushima; "Structure of Molecules and Internal Rotation" Academic Press, N. York (1954) Cap. II, Parte II.
119. E. Clavijo, G. Traverso y R. Aroca; XI Jornadas Chilenas de Química, Concepción, 1979.