

UCH-FC
MAG-Q
L 184
C.1

2000
-4

**ESTUDIO TEÓRICO DEL EFECTO SOLVENTE
SOBRE EL PERFIL DE DUREZA QUÍMICA
EN PROCESOS DE ROTACIÓN INTERNA**



Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Magister en Ciencias Químicas

por

JOAQUÍN LAHSEN ABOID

Facultad de Ciencias

**Directores de tesis : Dr. Renato R. Contreras
Dr. Alejandro Toro-Labbé**

Marzo de 1998

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE MAGISTER

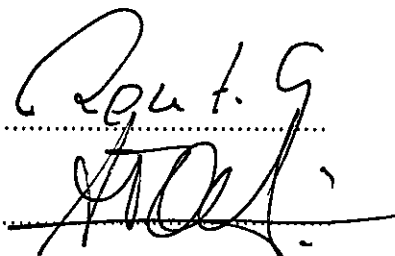
Se informa a la escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por el candidato

Joaquín Lahsen Aboid

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas, en el examen de Defensa de Tesis rendido el 9 de Enero de 1998.

Directores de Tesis:

Dr. Renato Contreras


.....

Dr. Alejandro Toro

Comisión de Evaluación de la Tesis:

Dr. Ricardo Letelier


.....

Dr. Arie Aizman

.....

Dr. Patricio Fuentealba


.....

“Todas las formas son semejantes y ninguna es parecida a las otras, de tal modo que su coro orienta hacia una ley oculta”

J. W. Goethe

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis agradecimientos a los profesores Renato Contreras y Alejandro Toro Labbé, directores de esta tesis. Además de las valiosas discusiones, demostraron interés, dedicación y estímulo que fueron fundamentales para mi desarrollo profesional y para el trabajo que aquí se presenta.

También quisiera agradecer a los miembros de la comisión de evaluación de mi tesis por sus comentarios y sugerencias.

Este trabajo fue apoyado, en parte, por el proyecto de Fondecyt N° 1961021.



ÍNDICE DE MATERIAS

Resumen	viii
Abstract	x
Introducción	1
Modelos teóricos	7
Modelo para el análisis de la reactividad química.....	7
Potencial torsional.....	8
Dureza molecular.....	10
Correlación entre los perfiles de dureza y energía potencial.....	11
Correlación entre la dureza de activación y la energía de activación..	12
Modelo para el análisis de los procesos rotacionales en presencia de un medio externo.....	14
Resultados y discusión	20
Detalles computacionales.....	23
Ácido nitroso.....	24

Persulfuro de hidrógeno.....	30
1,2 difluoruro de etileno.....	35
2 nitroetenamina.....	40
Conclusiones.....	48
Referencias.....	50
Apéndice 1.....	53
Apéndice 2.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo para la transferencia de cargas.....	18
Figura 2. Moléculas en estudio.....	22
Figura 3. HONO en fase gaseosa.....	27
Figura 4. HONO en fase condensada.....	28
Figura 5. HSSH en fase gaseosa.....	32
Figura 6. HSSH en fase condensada.....	33
Figura 7. FHCCHF en fase gaseosa.....	37
Figura 8. FHCCHF en fase condensada.....	38
Figura 9. $\text{NH}_2\text{HCCHNO}_2$ en fase gaseosa.....	43
Figura 10. $\text{NH}_2\text{HCCHNO}_2$ en fase condensada.....	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. HONO, datos de entrada y propiedades sobre rotación.....	29
Tabla 2. HSSH, datos de entrada y propiedades sobre rotación.....	34
Tabla 3. FHCCHF, datos de entrada y propiedades sobre rotación.....	39
Tabla 4. $\text{NH}_2\text{HCCHNO}_2$, datos de entrada y propiedades sobre rotación....	45
Tabla 5. Contribuciones a la dureza de solvatación para HONO, HSSH y FHCCHF.....	46
Tabla 6. Contribuciones a la dureza de solvatación para $\text{NH}_2\text{HCCHNO}_2$	47

RESUMEN

La dinámica de rotación interna de los sistemas HONO, HSSH y etilenos sustituidos en ausencia y en presencia de un entorno polarizable, provee información acerca de los efectos intrínsecos y aquellos debidos al solvente en los equilibrios conformacionales de estos sistemas. El presente estudio se relaciona con el análisis teórico de las propiedades electrónicas y moleculares que contribuyen a las barreras rotacionales en estos sistemas. Estas contribuciones se pueden estudiar con la ayuda de un análisis de los orbitales frontera (OF), como base para definir propiedades como dureza química, que es un descriptor de la reactividad de una especie. Por otra parte, el estudio del efecto solvente en reactividad química requiere de un estado de referencia adecuado. Este estado de referencia se define como la reactividad en fase gaseosa, la que hemos denominado *reactividad intrínseca* en esta tesis. Una vez caracterizada esta reactividad intrínseca, es posible proponer una partición de las propiedades electrónicas y moleculares, que nos permitirán reconocer las contribuciones debidas exclusivamente a la solvatación.

Esta tesis se inicia con un análisis de propiedades intrínsecas que intervienen en el equilibrio rotacional de los sistemas modelo mencionados. Se analizan los perfiles de energía asociados a la interconversión intramolecular en torno a enlaces simples y dobles. Se deriva una expresión que relaciona la barrera a la interconversión con parámetros electrónicos del sistema como la dureza global. Los resultados muestran una correlación significativa entre las variaciones de dureza química y las barreras rotacionales. Se analiza además, la conservación del principio de máxima dureza en los equilibrios conformacionales. Se introduce la dureza de activación en términos de las funciones conformacionales que aparecen como coeficientes de la energía de activación y la diferencia de energía potencial entre los dos estados fundamentales que corresponden a los isómeros *cis* y *trans* de estos sistemas. Enseguida, se propone una partición para la dureza química en términos de sus componentes intrínsecas y aquellas debidas al acoplamiento con un campo externo que simula el efecto de un entorno polarizable. Se muestra que el efecto solvente proviene de una contribución electrostática, proporcional al potencial de campo de reacción, y una contribución de carácter electrónico, dependiente de la polarización electrónica del sistema, inducida por el acoplamiento con el campo externo. A pesar que se observa globalmente un efecto solvente marginal, un análisis más detallado muestra que este resultado se obtiene por la compensación de los efectos electrostáticos y de polarización electrónica que no son despreciables.

ABSTRACT

The dynamics of the internal rotation of the molecules HONO, HSSH and substituted ethylenes, in the presence and in the absence of a polarizable medium, provides useful information about the intrinsic effects and those due to the solvent in the conformational equilibria of these systems. The present study is concerned with the theoretical analysis of the electronic and molecular properties that contribute to the rotational barriers in these systems. These contributions can be studied by considering the analysis of the frontier orbitals (FO), as a basis to define properties like chemical hardness, which describes the reactivity of a chemical species. On the other hand, the study of solvent effect on chemical reactivity requires an adequate reference state. This state is defined as the gaseous phase, which is defined here as the intrinsic reactivity. Once this intrinsic reactivity is characterized, it is possible to propose a partition of the electronic and molecular properties that will allow us to recognize the contributions exclusively due to solvation.

We start this work with an analysis of the intrinsic properties that are involved in the rotational equilibrium of the model systems already mentioned. We analyze the energy profile associated to the intramolecular

interconversion around simple and double bonds. An expression that relates the barrier to the interconversion with the global hardness is derived. The results show a significant correlation between the chemical hardness variations and the rotational barriers. The conservation of the maximum hardness principle in the conformational equilibria is analyzed. We introduce the activation hardness in terms of the conformational functions that are coefficients of the activation energy, and the difference of the potential energy between the two ground states which correspond to the *cis* and *trans* isomers of these systems. Then, we propose a partition of the chemical hardness in terms of its intrinsic components and those due to the coupling to an external field, which simulate the effect of a polarizable medium. We show that the solvent effect comes from an electrostatic contribution proportional to the reaction field potential, and a contribution of electronic character, which depends on the system's electronic polarization, induced by the coupling with the external field. In spite of the marginal effect globally observed, a more detailed analysis shows that this result is obtained by the compensation of the electrostatic effects and the electronic polarization, which are not negligible themselves.

INTRODUCCIÓN

Recientemente ha surgido un gran interés por interpretar y predecir la reactividad química de moléculas en fases gaseosa [1] y condensada [2]. Ésta se puede estudiar, por ejemplo, en función del comportamiento de los orbitales frontera (OF) HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) como base para definir, en el contexto de la Teoría Funcional de la Densidad (TFD), índices globales (dureza química η , blandura S y potencial químico electrónico μ). Esto es posible debido a que los orbitales de frontera son directamente responsables de la reactividad química de una especie y por lo tanto su caracterización permite definir criterios de estabilidad e índices de reactividad [3].

Las reacciones químicas más simples son los procesos intramoleculares, como por ejemplo, la isomerización rotacional. Con el objeto de racionalizar el comportamiento de los OF en estos procesos en fase gaseosa, analizaremos la isomerización *cis-trans* en algunos sistemas con enlaces simples y dobles. De los procesos de rotación interna en moléculas se ha obtenido información sobre el estado de transición y reactividad química, a partir del análisis simultáneo de la energía y la dureza molecular [4]. Con el objeto de racionalizar diferentes aspectos de un proceso químico, también ha sido de

gran utilidad el concepto de perfil de dureza, definido como la variación de la dureza a lo largo de una coordenada de reacción [5]. Además, normalmente estamos confrontados con problemas donde al sistema molecular que nos interesa involucra interacciones con un medio o entorno molecular. Estas interacciones pueden modificar la energía de los orbitales frontera [6,7] y, por lo tanto, la dureza molecular. Esto implica que es necesario incluir el efecto del medio para establecer una correspondencia más estrecha con los datos experimentales.

Esta tesis toma en cuenta los efectos del medio electrostático sobre los procesos de isomerización rotacional *cis-trans*. Este efecto será incluido en la representación global de la energía potencial y la dureza molecular con respecto a la dependencia conformacional. El efecto solvente es tratado mediante la teoría del campo de reacción autoconsistente (self consistent reaction field, SCRF) [8] donde la molécula es insertada en una cavidad y luego, mediante un cálculo variacional, se estudia el efecto del medio externo sobre el perfil de dureza de interés, al cual ya se le conocen las variaciones debidas a la rotación interna intrínseca.

A pesar del gran número de trabajos aparecidos sobre rotaciones intramoleculares, que analizan las distribuciones electrónicas sobre el estado de transición y basal, sólo muy pocos artículos teóricos han incluido los efectos del solvente. Olsson y Sandstrom [9], en un trabajo pionero, estimaron la barrera de rotación de algunos fulvenos en solución usando el método CNDO/2. Los resultados indicaron una gran discrepancia con

respecto al experimento, la cual fue atribuida a la falla del modelo semiempírico para describir correctamente barreras rotacionales. Pappalardo et al [10] usaron el método AM1 y un modelo de cavidad propio para describir la barrera intrínseca, además de la contribución de la solvatación, obteniendo resultados semicuantitativos respecto al experimento. Wong et al. [11] presentaron un estudio teórico del solvente sobre la conformación y propiedades moleculares en niveles Hartree-Fock (HF) y SCF-CI usando un modelo de cavidad esférica derivado del momento dipolar. La aplicación de una versión correlacionada del formalismo de Onsager de un campo de reacción permitió un entendimiento cualitativo del efecto de la interacción electrostática de las moléculas con el medio externo. Pappalardo et al. [12] hicieron un estudio *ab initio* SCRF de enaminas sustituidas en solución, sugiriendo la necesidad de tomar en cuenta la influencia del solvente sobre la polarización electrónica.

Este trabajo se inició con el desarrollo de un modelo de campo de reacción, para tratar las interacciones soluto-solvente a nivel Hartree-Fock *ab initio* [13] y paralelamente con el análisis de los perfiles de dureza y su relación con la energía potencial torsional (V) en la rotación interna de HONO, HSSH, FHC=CHF y NH₂HC=CHNO₂ sobre la coordenada torsional α en fase gaseosa a nivel HF. La dependencia conformacional sobre la rotación interna de la dureza molecular y su correlación con el potencial torsional para las moléculas HO-NO y HS-SH fueron previamente estudiados [4]. Para caracterizar esa correlación, la dureza y la energía

potencial a lo largo del ángulo torsional α son expresados como formas funcionales ($\eta[\omega]$ y $V[\omega]$) de una variable reducida $\omega(\alpha) = \frac{1}{2}(1 - \cos\alpha)$; que da el peso estadístico de la conformación de referencia a lo largo de la coordenada α . Las correlaciones entre $\eta[\omega]$ y $V[\omega]$ se pueden encontrar al separar estas funciones en sus partes simétrica y no simétrica. Sin embargo es necesario poner énfasis que la correlación entre estas propiedades es fundamentalmente debida a que ambas son propiedades escalares y por lo tanto pueden ser representadas por la misma forma analítica. Esto lleva a definir una fórmula para la dureza de activación en términos de la energía de activación y de la diferencia de energía entre las dos conformaciones de referencia.

Una vez obtenido el potencial torsional a partir de cálculos *ab initio*, es posible establecer relaciones analíticas entre la energía de activación, la diferencia de energía de los estados fundamentales y las correspondientes durezas totales y de activación. La dureza de activación se define en términos de las funciones conformacionales, que entran como coeficientes de los parámetros energéticos y de activación. Dentro de este espacio dureza-energía, es posible seguir la coordenada de reacción y asociar los puntos críticos de la superficie de energía potencial con índices de reactividad.

También es posible discutir los principios cualitativos de reactividad química, como el principio de máxima dureza, por ejemplo. Para el análisis de las barreras rotacionales se propone una expresión que relaciona la dureza de activación $\Delta\eta^*$ y la energía de activación ΔV^* del modo siguiente:

$$(1) \quad \eta^* = a\Delta V^* - b\Delta V^0$$

donde ΔV^0 es la diferencia de energía entre los isómeros de referencia y a, b son constantes que dependen de estos estados. A partir de este resultado HF *ab initio* se analizan las condiciones bajo las cuales se conserva el principio de máxima dureza.

Una vez caracterizado el equilibrio conformacional en la fase gaseosa, se dispone de un buen estado de referencia para discutir efectos de entorno. El medio electrostático modifica la energía de los OF [6,7]. El efecto solvente se trata mediante la teoría del campo de reacción autoconsistente, donde la molécula es insertada dentro de una cavidad y luego, mediante un cálculo variacional, se estudia el efecto del medio externo sobre las propiedades electrónicas y moleculares. Se obtienen ecuaciones que relacionan estos índices de reactividad con propiedades intrínsecas, además del acoplamiento con el medio al introducir el modelo de Contreras y Aizman [6]. Estos autores determinaron la variación de la energía de los OM debida a la presencia de un campo externo partiendo de una fórmula generalizada de Born, para construir un operador efectivo de Fock que incluye el efecto

solvente, en un esquema variación-perturbación del soluto. Con estas variaciones se obtiene una expresión general para el cambio de la dureza química, inducida por los efectos intrínsecos y por el acoplamiento con el campo de reacción.

Los objetivos planteados en esta tesis son: (i) caracterización de los equilibrios rotacionales en moléculas pequeñas e identificación de los factores electrónicos intrínsecos que determinan las estabilidades relativas de los conformeros en equilibrio en fase gas y (ii) análisis del efecto solvente sobre las propiedades electrónicas y moleculares de los procesos rotacionales.

MODELOS TEÓRICOS

1. *MODELO PARA EL ANÁLISIS DE LA REACTIVIDAD INTRÍNSECA*

La teoría de la funcional de la densidad (TFD) ha provisto la base teórica para conceptos usados ampliamente como electronegatividad, dureza química y la teoría de los orbitales frontera [14-19]. En una descripción de la funcional de la densidad, una reacción de isomerización rotacional puede ser vista como el cambio entre dos estados fundamentales del sistema. Como la reacción neta se reduce a un cambio de la conformación de los núcleos, el potencial externo varía y de acuerdo al teorema de Hohenberg y Kohn [20], la distribución de los electrones cambia, a pesar de que el número total de electrones N se conserva. Por otra parte, los procesos de isomerización rotacional pueden ser descritos en términos de la evolución del peso estadístico de las dos conformaciones de referencia a lo largo de la variable torsional. Esto provee un esquema teórico para caracterizar cualquier estado intermedio, en términos de los datos asociados con esas conformaciones de referencia [21-25].

El modelo para el análisis de la reactividad intrínseca se inicia con un estudio del potencial torsional.

1.1 POTENCIAL TORSIONAL

En trabajos recientes, se ha mostrado que un buen modelo del potencial que describe la conversión interna respecto al ángulo torsional α entre dos isómeros de referencia planares *cis* y *trans*, proviene de una expansión Fourier del tipo [26,27]:

$$(2) \quad V(\alpha) = \frac{1}{4} (\kappa_t + \kappa_c) (1 - \cos^2 \alpha) + \frac{1}{2} \Delta V^0 (1 - \cos \alpha);$$

donde k_t y k_c son las constantes de fuerzas asociadas a los isómeros de referencia *trans* y *cis* respectivamente y ΔV^0 es la diferencia de energía entre ambas conformaciones. El estado de transición se localiza en el ángulo α_0 tal que $\cos \alpha_0 = \Delta V^0 / (k_t + k_c)$, lo que lleva a expresar la energía de activación como:

$$(3) \quad \Delta V^* \equiv V(\alpha_0) = \frac{1}{4} (\kappa_t + \kappa_c) + \frac{1}{2} \Delta V^0 + \frac{(\Delta V^0)^2}{4(\kappa_t + \kappa_c)}$$

En la ecuación (2), el primer término es simétrico con respecto al ángulo $\alpha = \pi/2$, mientras el segundo término no lo es. Proponemos tratar separadamente las contribuciones simétricas ($V_s(\alpha)$) y asimétricas ($V_a(\alpha)$) a $V(\alpha)$ como sigue:

$$(4) \quad V(\alpha) = V_s(\alpha) + V_a(\alpha)$$

Con el objeto de simplificar las expresiones, se hace el cambio de variables $\omega(\alpha) = \frac{1}{2} (1 - \cos\alpha)$, lo que tiene la ventaja adicional de introducir la función conformacional $\omega(\alpha)$, que da el peso estadístico de una conformación de referencia dada. Esta función varía entre 0 (conórmero *cis*) y 1 (conórmero *trans*). Además, la introducción de esta variable funcional ayuda a caracterizar el estado de transición en términos de β , que es definido como $\beta \equiv \omega(\alpha_o) = \frac{1}{2} \{1 + \Delta V^0 (\kappa_t + \kappa_c)\}$. El parámetro β es conocido como el coeficiente de Brønsted y representa físicamente una medida del grado de semejanza del estado de transición con respecto al producto [28]. Por lo tanto, podemos expresar el potencial torsional, usando ω en la ecuación (2) y tomando en cuenta la partición de la ecuación (4) de la siguiente manera:

$$(5) \quad \begin{aligned} V(\alpha) &= V_s(\alpha) + V_a(\alpha) \\ &= (k_t + k_c) [1 - \omega] \omega + \Delta V^0 \omega \end{aligned}$$

El primer término de la ecuación (5) describe una parábola simétrica con respecto a $\omega = \frac{1}{2}$, mientras que el segundo término es una línea recta a lo largo de ω .

1.2 DUREZA MOLECULAR

Trabajos recientes basados en la teoría de funcionales de la densidad han contribuido a formalizar el concepto de dureza molecular, la cual, mediante la aproximación de diferencias finitas, está dada por la fórmula operacional:

$$(6) \quad \eta \cong \frac{1}{2} (I - A);$$

donde I es el potencial de ionización y A es la afinidad electrónica. Estas cantidades pueden ser obtenidas directamente de cálculos Hartree-Fock usando el teorema de Koopman. Para especies de capa cerrada, η puede ser escrito como

$$(7) \quad \eta = \frac{1}{2} (e_l - e_h)$$

donde $e_h = -I$ y $e_l = -A$ son las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO respectivamente.

El perfil de dureza a lo largo de la coordenada α puede ser descrito como una función similar a la que define $V(\alpha)$ en la ecuación (2). Esto es posible ya que η , siendo una propiedad escalar global, puede ser representada por cualquier función que cumpla con los requisitos de simetría de la molécula. Usando la misma función analítica que $V(\omega)$, la dureza se

particiona como

$$(8) \quad \begin{aligned} \eta[\omega] &= \eta_s[\omega] + \eta_a[\omega] \\ &= (l_t + l_c) [1-\omega]\omega + \Delta\eta^0 \omega \end{aligned}$$

donde $\Delta\eta^0$, l_t , l_c son los parámetros de entrada que definen $\eta[\omega]$ y tienen el mismo significado que los parámetros que definen a $V[\omega]$.

1.3 CORRELACIÓN ENTRE LOS PERFILES DE DUREZA Y ENERGÍA POTENCIAL

De la ecuación (5) podemos escribir:

$$(9) \quad [1-\omega]\omega = \frac{V_s[\omega]}{(\kappa_t + \kappa_c)}$$

y

$$(10) \quad \omega = \frac{V_a[\omega]}{\Delta V^0}.$$

Reemplazando las ecuaciones anteriores en la ecuación (7), obtenemos

$$(11) \quad \eta = \frac{(\ell_c + \ell_t)}{(\kappa_c + \kappa_t)} V_s[\omega] + \frac{\Delta\eta^0}{\Delta V^0} V_a[\omega]$$

Definimos $L_s[\omega] = m_s V_s[\omega]$ y $L_a[\omega] = m_a V_a[\omega]$ tal que

$$(12) \quad m_s = \frac{\ell_t + \ell_c}{\kappa_t + \kappa_c} \quad \text{y} \quad m_a = \frac{\Delta\eta^0}{\Delta V^0};$$

para racionalizar la evolución gráfica completa de $\eta[\omega]$ y $V[\omega]$ en términos de la combinación dinámica de $L_s[\omega]$ y $L_a[\omega]$.

1.4 CORRELACIÓN ENTRE LA DUREZA DE ACTIVACIÓN Y LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Para caracterizar la dureza en el estado de transición evaluamos $\eta[\omega]$ en $\omega = \beta$ y considerando que $\beta \equiv \omega(\alpha_0) = \frac{1}{2} \{1 + \Delta V^0 (\kappa_t + \kappa_c)\}$, obtenemos la dureza de activación:

$$(13) \quad \Delta\eta^* = m_s \Delta V^* - (m_s - m_a) \omega(\alpha_0) \Delta V^0$$

La ecuación (13) es la expresión básica para el análisis rotacional en la

fase gaseosa en los sistemas considerados en esta tesis. Esta expresión, definida en un espacio dureza-energía, permite seguir el proceso intramolecular en términos de índices de reactividad y analizar el PMD.

La dureza de activación definida en la ecuación (13) es relativa al valor de referencia definido en $\omega = 0$. Sin embargo, la ecuación (13) puede ser escrita de otra forma para obtener una expresión general que resulta de la comparación entre la dureza absoluta del estado de transición ($\Delta\eta^*$) y de las conformaciones de referencia (η_i y η_f). Para conseguir este objetivo, reemplazamos m_a por $\Delta\eta^0/\Delta V^0$ y tomamos $\Delta\eta^0 = (\eta_i - \eta_f)$ y $\Delta\eta^* = (\eta^* - \eta_i)$, así obtenemos:

$$(14) \quad \eta^* = (1 - \beta)\eta_i + \beta\eta_f - m_s\beta\Delta V^0 + m_s\Delta V^*;$$

donde η_i y η_f son las durezas de las conformaciones de referencia inicial y final. Los dos primeros términos en la ecuación (14) corresponden al peso del promedio de las durezas de las conformaciones de referencia. El término que lidera la ecuación es $m_s\Delta V^*$. La dureza es máxima para potenciales de doble pozo, usando sólo en los casos en que $m_s\Delta V^* < 0$ y para potenciales de doble barrera se verifica usando $m_s\Delta V^* > 0$.



2. MODELO PARA EL ANÁLISIS DE LOS PROCESOS ROTACIONALES EN PRESENCIA DE UN MEDIO EXTERNO

En presencia de un medio electrostático externo, se espera que haya variaciones en las propiedades electrónicas de una molécula. Por ejemplo, en una representación convencional para la dureza en función de las energías de los orbitales frontera, se espera observar variaciones en esta propiedad inducidas por los cambios en los niveles monoeléctricos. Consideremos la forma operacional para η dada en la ecuación (8):

$$(15) \quad \eta \equiv \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_{v(r)} \cong \frac{(I - A)}{2} \approx \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_h)}{2}$$

Usando la forma aproximada que contiene a las energías de los OM de frontera, podemos escribir que una variación en primer orden para η estaría dada por:

$$(16) \quad 2\delta\eta = \delta\varepsilon_1 - \delta\varepsilon_h$$

en que $\delta\eta = \eta(\varepsilon) - \eta(1)$, es la diferencia entre la dureza química del sistema en presencia y ausencia del campo externo, respectivamente. En esta

formulación los cambios en la dureza química quedan completamente determinados por las variaciones de los niveles de energía asociados a los OF.

La forma en que estos niveles de energía se modifican por la interacción con el campo externo se puede predecir a partir de un modelo perturbación-variación como sigue: se construye el operador de Fock efectivo que incluye el efecto solvente a través de un operador de campo de reacción que se agrega al operador de Fock estándar correspondiente al soluto aislado [6]. El cambio de energía de los OM debido al solvente es:

$$(17) \quad \delta_{1 \rightarrow \varepsilon} e_i = \delta e_i^{pol} + n(i) \langle V_R(\varepsilon) \rangle_o$$

donde $\delta_{1 \rightarrow \varepsilon} e_i$ es el cambio en los niveles de energía del soluto, $n(i)$ es el número de ocupación del OM involucrado y $\langle V_R(\varepsilon) \rangle_o$ es promedio del potencial del campo de reacción del soluto [13]. El segundo término de la ecuación (17) es la interacción electrón-solvente, que es una propiedad molecular global constante, una vez que se especifica el valor de la constante dieléctrica ε (es decir, la fuerza del campo de reacción). Este término electrostático se espera que sea sensible en los procesos controlados por carga. El primer término corresponde a la corrección debida a la polarización electrónica del soluto y tiene relevancia en los procesos químicos controlados por orbitales.

Considerando las variaciones de los OF inducidos por el campo externo dada en la ecuación (17) obtenemos:

$$(18a) \quad e_h(\alpha, \varepsilon) = e_h^o(\alpha) + \delta e_h^{pol}(\alpha, \varepsilon) + n_h \langle V_R(\alpha, \varepsilon) \rangle$$

y

$$(18b) \quad e_l(\alpha, \varepsilon) = e_l^o(\alpha) + \delta e_l^{pol}(\alpha, \varepsilon)$$

y utilizando la ecuación (16), se obtiene la expresión final:

$$(19) \quad \eta(\alpha, \varepsilon) = \eta^o(\alpha) + \eta^{pol}(\alpha, \varepsilon) + \frac{1}{2} n_h \langle V_r(\alpha, \varepsilon) \rangle_0$$

donde $V_r(\alpha, \varepsilon)$ es el potencial de reacción y n_h es el número de ocupación del HOMO.

La expresión (19) establece una partición válida para la variación de la dureza química en presencia del solvente: el primer término representa la dureza intrínseca, el segundo término representa la polarización electrónica del soluto y el tercer término es la contribución electrostática que aparece como proporcional al potencial electrostático, aproximado en teoría de perturbaciones de primer orden y factorizado por el número de ocupación del HOMO.

El análisis del efecto solvente sobre la isomerización rotacional se hace utilizando la partición para la variación de la dureza global descrita en la ecuación (19). La dificultad principal en un análisis de este tipo, reside en la evaluación de algunas de sus componentes, cuando se intenta calcularlas directamente. Por ejemplo, las cantidades $\eta(\alpha, I)$ y $\eta(\alpha, \epsilon)$ que representan la dureza química intrínseca y en presencia del solvente respectivamente, son fácilmente calculables a partir de la expresión (15), utilizando las energías monoeléctricas de los OF. Sin embargo, las contribuciones de polarización electrónica dada por el segundo término de la ecuación (19) y la componente electrostática representada por el tercer término, son más complejas de evaluar y se requiere por lo tanto de expresiones aproximadas. Para aproximar ambas contribuciones, examinaremos primero el grado de transferencia de carga asociado al proceso rotacional en estos sistemas.

El modelo para evaluar la transferencia de carga se obtiene a partir de la Figura 1 que ilustra el caso de la rotación de HO-NO. Se particiona la molécula en dos regiones y definimos una carga de grupo Σq , que corresponde a la suma de las cargas netas de Mulliken de todos los átomos pertenecientes al grupo.

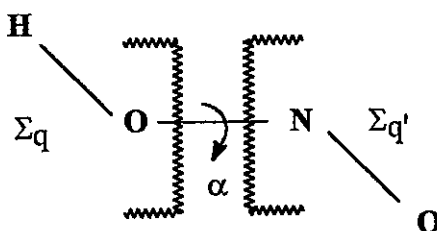


Figura 1. Modelo para la transferencia de carga intramolecular

Luego se define la transferencia de carga intramolecular (TCI) como:

$$(20) \quad \text{TCI} = \Sigma^c q - \Sigma^t q = -(\Sigma^c q' - \Sigma^t q'),$$

que corresponde a la diferencia de las cargas de grupo entre los estados *cis* y *trans*, respectivamente. Para los sistemas estudiados en esta tesis, este análisis poblacional muestra valores de TCI de alrededor de un 1% para HO-NO. Para las moléculas HS-SH y FHC=CHF, se obtiene una transferencia de carga nula por razones de simetría. Para $\text{NH}_2\text{HC}=\text{CHNO}_2$ se obtiene una TCI de alrededor de 5%. A partir de estos resultados es entonces posible utilizar una expresión aproximada para el cambio de dureza entre dos estados fundamentales, que difieren sólo en el potencial externo, en un régimen de baja transferencia de carga [29] que está dada por:

$$(21) \quad \Delta\eta = -\langle V(\alpha, \epsilon) \rangle$$

Reordenando la ecuación (19) y utilizando la ecuación (21) podemos escribir para el cambio desde la fase gas a la fase líquida la condición:

$$(22) \quad \frac{\eta^{pol}}{\langle V(\alpha, \varepsilon) \rangle} \cong -2;$$

lo que soluciona el problema planteado, en el sentido que se dispone de una relación entre las contribuciones de polarización electrónica y la componente electrostática, válida en aquellos procesos que presentan una baja TCI.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las moléculas escogidas para evaluar el modelo teórico propuesto en esta tesis son: ácido nitroso (HONO), persulfuro de hidrógeno (HSSH), 1,2 difluoroetileno (FHCCHF) y 2-nitroetenamina (NH₂HCCHNO₂). Ácido nitroso y persulfuro de hidrógeno tienen la ventaja de ser moléculas simples que presentan isomerización rotacional. La determinación del potencial torsional del HONO que describe el proceso de isomerización *cis-trans* ha sido objeto de recientes trabajos teóricos [21,22,30,31] y experimentales [32-34]. Las conformaciones *cis* y *trans* de esta molécula corresponden a isómeros estables, que están conectados a través de una barrera localizada cerca de la mitad del camino entre ellos. Para este sistema, se encuentran disponibles datos sobre las estructuras moleculares, la altura de la barrera y diversas propiedades electrónicas determinadas por espectroscopía infrarroja y microondas [32-34] y a partir de cálculos OM *ab initio* de diferentes grados de sofisticación [30,31].

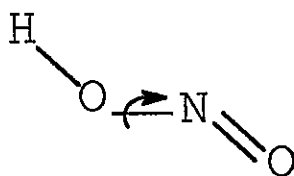
Por otra parte, la estructura del HSSH ha sido investigada experimentalmente mediante espectroscopia de microondas y por métodos de difracción electrónica [35,36] y también desde el punto de vista teórico, usando diferentes niveles de cálculo [23,27]. Los enlaces S-S y S-X sirven como prototipo para las uniones S-S en proteínas y proveen un punto de partida para entender la estructura de muchos sistemas organometálicos.

Se sabe que esta molécula presenta una conformación *gauche* estable, en torno al valor $\alpha=\pi/2$, entre las conformaciones de referencia *cis* y *trans*, que corresponden a isómeros inestables en este caso.

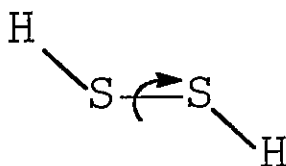
El enlace doble es uno de los grupos funcionales más importantes en química. Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes, en particular de la capacidad de donar o aceptar electrones, el doble enlace adquiere diferentes características en las reacciones químicas. La molécula FHCCHF es uno de los etilenos más simples y presenta interés en síntesis orgánica [37].

$\text{NH}_2\text{HCCHNO}_2$ es una molécula que corresponde a la clase denominada *push-pull* etileno. Esta molécula es llamada así por la capacidad que tienen sus sustituyentes para distorsionar y direccionar la distribución electrónica. El interés en este tipo de moléculas ha sido marcado en los últimos años, no sólo por sus bajas barreras de rotación, sino también debido a sus propiedades químicas. En particular, las nitroenaminas son intermediarios útiles en la química orgánica sintética y algunos de sus derivados cumplen importantes papeles en procesos biológicos [38].

En la figura 2 se muestran las moléculas estudiadas en este trabajo.



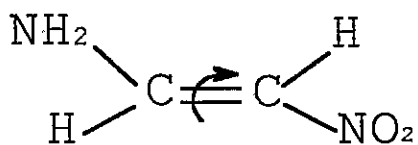
Ácido nitroso



Persulfuro de hidrogeno



1,2 Difluoroetileno



2-Nitroetenamina

Figura 2.

DETALLES COMPUTACIONALES

Para el estudio de la correlación entre dureza y energía potencial y el análisis de barreras rotacionales se usaron cálculos SCF *ab initio* a nivel Hartree-Fock usando el programa Gaussian 92 [39]. Las funciones de base utilizadas fueron: 6-31G* (HONO), 6-31++G (HSSH), 6-31G* (FHC=CHF) y 3-21+G* (NH₂HCCHNO₂). La introducción del medio externo se hizo mediante la teoría del campo de reacción autoconsistente [8] (SCRF) usando el modelo de Onsager (ver apéndice 1) implementado en el programa Gaussian. La constante dieléctrica se escoge con el valor de 80, al introducir el medio electrostático para simular un medio acuoso. La dureza molecular a lo largo de la coordenada α se obtuvo tomando la separación de energía HOMO-LUMO usando el teorema de Koopman, como se muestra en la ecuación (7).

En los siguientes párrafos analizaremos las propiedades mencionadas de cada una de las moléculas en estudio.

Ácido nitroso. Los perfiles de energía y dureza de HONO, en el vacío, se muestran en la figura 3a. La función de potencial que describe la isomerización rotacional tiene la forma de un doble pozo. Los dos perfiles se relacionan inversamente. El isómero *trans* es más estable que el isómero *cis* por 0.8 kcal/mol. Sin embargo, y contrariamente a lo esperado, el perfil de dureza muestra que el isómero *cis* es el más duro. Se debe hacer notar que el PMD se cumple bajo las condiciones que el potencial químico electrónico y el potencial externo (interacción núcleo-electrón) se mantengan constantes durante un determinado proceso químico. En nuestro caso, es evidente que estas condiciones no se satisfacen por lo que no podemos esperar resultados cuantitativos; la relación opuesta entre los perfiles de energía y de dureza presenta básicamente una validez cualitativa.

En la figura 3b se muestra la variación del potencial a lo largo de la coordenada reducida ω . El potencial asimétrico es una recta con pendiente negativa, mientras que la parte simétrica es una parábola muy parecida al potencial total. La variación de la dureza con ω muestra, en la figura 3c, dos parábolas -una correspondiente a la dureza total y otra que corresponde a la contribución simétrica. Además, una recta con pendiente negativa que corresponde a la dureza asimétrica. En la figura 3d se muestra cómo varía la dureza con respecto al potencial torsional. La forma parabólica, tipo clip, descrita en el espacio $\{V, \eta\}$, puede ser analizada por analogía con la ley de los diámetros rectilíneos, que es usualmente usada para obtener densidades críticas desde una curva de coexistencia líquido-vapor. La curva parabólica

η -vsV puede ser vista como una curva de coexistencia *cis-trans* en la cual hay dos valores de ω para una energía dada, que corresponden a las regiones *cis* y *trans*.

Los gráficos de estas propiedades al incluir el solvente son muy parecidos a los resultados en el vacío. Las figuras que incluyen el solvente (4a, 4b, 4c y 4d) muestran una gran semejanza con las correspondientes sin solvente, excepto en 4b, donde hay una pequeña separación de las curvas que corresponden a los potenciales simétrico y total al alcanzar el estado de transición. Esta semejanza se debe a un valor moderado del momento dipolar (1,5D). Según el modelo de Onsager el efecto solvente aumenta con el momento dipolar del soluto (ver apéndice 1). Al comparar las figuras 3d y 4d, apreciamos que en el proceso de rotación intramolecular la molécula de HONO no sufre cambios apreciables al incluir el medio externo en términos de simetría.

En la Tabla 1 se resumen los valores numéricos de las propiedades de interés. Notamos que la barrera de energía potencial es 10,1Kcal/mol y se encuentra en $\alpha = 88,8$ grados y al incluir el solvente la barrera se reduce a 9,5 Kcal/mol en $\alpha = 86,8$ grados. No se observa cambios netos en las variaciones de las durezas de activación al pasar de la fase gaseosa a la fase líquida. Los parámetros necesarios para calcular la dureza de activación, definida por la ecuación (13), (m_a , m_s , β , ΔV^* y ΔV^0) en vacío y solución son muy parecidos y la diferencia no incide en una variación notable de

la dureza de activación. El término que lidera la ecuación (13) es $m_s \Delta V^*$ y en éste, el de mayor peso es ΔV^* . Como no hay una reducción sustancial de la energía de activación y las otras propiedades tampoco se ven mayormente afectadas, la dureza de activación no sufre un cambio apreciable. Es interesante notar que Zhou y Parr [40] encontraron una expresión que relaciona $\Delta\eta^*$ con ΔV^* para describir la orientación de la sustitución aromática electrofílica. La relación, en el nivel HMO, muestra que la dureza de activación es $\Delta\eta^* = -\frac{1}{2} \Delta V^*$ medida desde el reactante al estado de transición. El primer término de la ecuación (13) es parecido a la relación lineal entre la dureza de activación y la altura de la barrera encontrada por Zhou y Parr. Sin embargo, en esta tesis se considera un equilibrio entre reactante y producto al pasar a través del estado de transición; la dureza de activación de la ecuación (13) contiene un término adicional que involucra la diferencia de energía entre productos y reactantes (ΔV^0).

La descomposición de las contribuciones a las durezas de solvatación y de reacción según la ecuación (18) se muestra en la Tabla 5. Para el HONO, el cambio de la dureza en el proceso rotacional es pequeño y se debe a que sus contribuciones, dureza de polarización y el promedio del potencial de reacción, tienen signo opuesto, lo que conduce a una compensación en la contribución a $\Delta\eta$ ($1 \rightarrow \epsilon$).

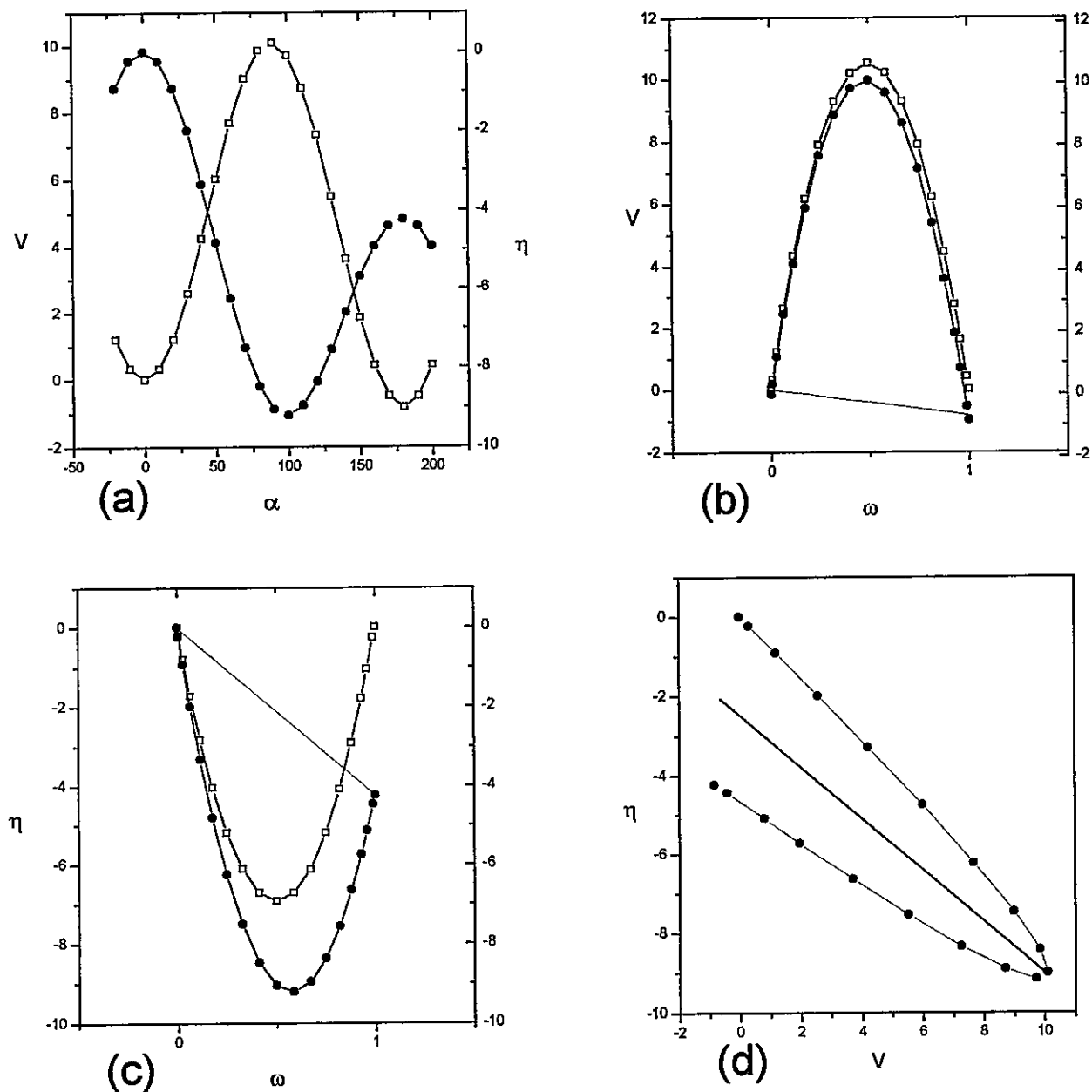


Figura 3. HONO en fase gaseosa. Perfiles de energía potencial torsional [□] y dureza [●] a lo largo de α (a). Representaciones- ω para el potencial torsional (b) y para la dureza molecular (c) (□, término simétrico; - término asimétrico; ● función total). Representación de $\eta[\omega]$ y $V[\omega]$. La línea recta corresponde al promedio de la dureza a lo largo de $V[\omega]$ (d). Energías en Kcal/mol.

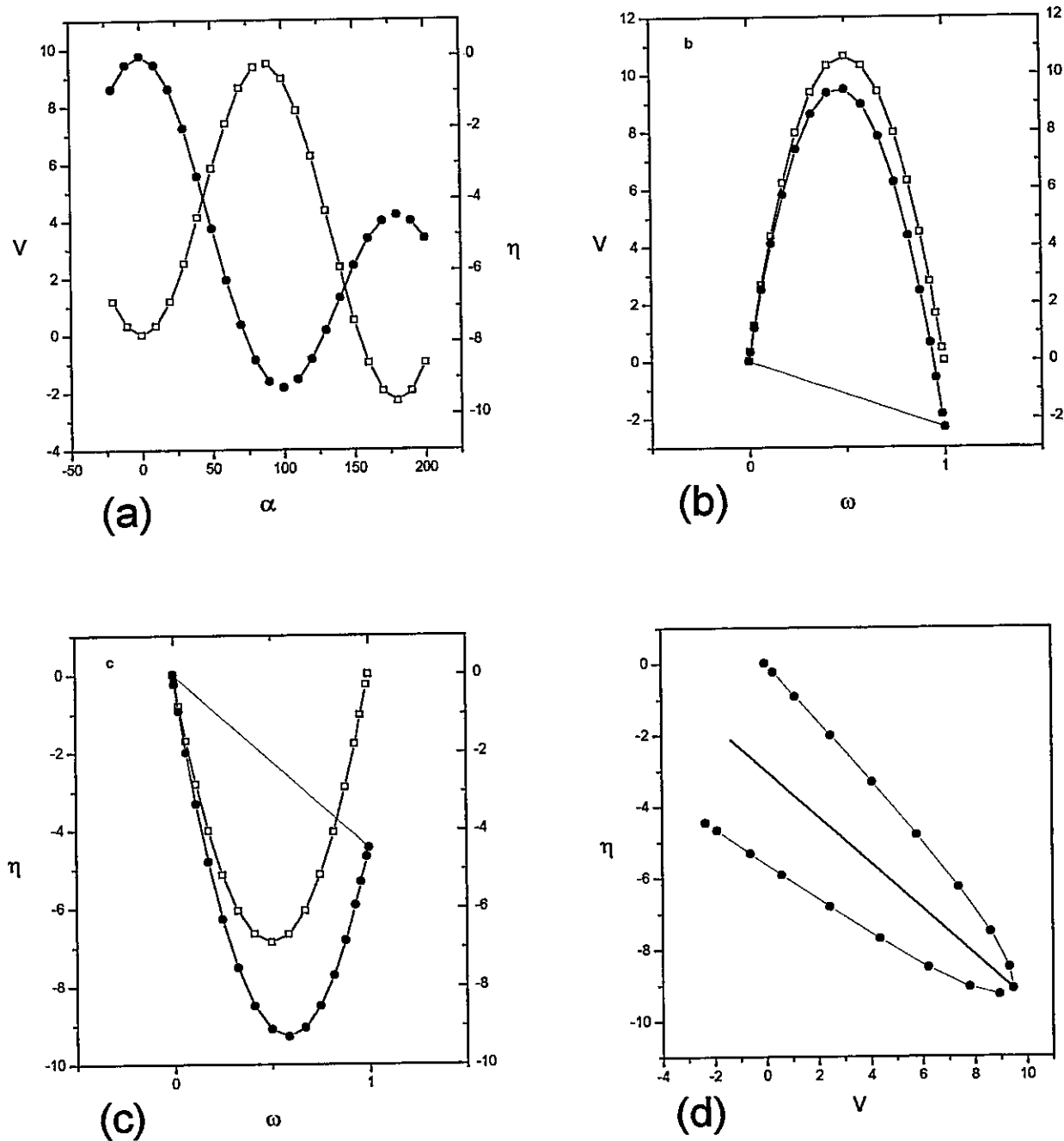


Figura 4. HONO en fase condensada. Perfiles de energía potencial torsional [\square] y dureza [\bullet] a lo largo de α (a). Representaciones- ω para el potencial torsional (b) y para la dureza molecular (c) (\square , término simétrico; $-$ término asimétrico; \bullet función total). Representación de $\eta[\omega]$ y $V[\omega]$. La línea recta corresponde al promedio de la dureza a lo largo de $V[\omega]$ (d). Energías en Kcal/mol.

Tabla 1. HONO. Datos de entrada (k_t , k_c , ΔV^0) y (l_t , l_c , $\Delta\eta^0$) usados para definir $V[\omega]$ y $\eta[\omega]$, además de las propiedades resultantes que caracterizan la dependencia conformacional sobre la rotación interna del potencial torsional y de la dureza molecular.

Propiedad	HONO (fase gaseosa)	HONO (fase condensada)
k_t	18,9	20,7
k_c	23,1	21,7
ΔV^0	-0,8	-2,3
l_t	-6,8	-7,0
l_c	-20,9	-20,7
$\Delta\eta^0$	-4,2	-4,4
β	0,4	0,4
m_s	-0,6	-0,6
m_a	5,1	1,9
ΔV^*	10,0	9,5
$\Delta\eta^*$	-9,2	-9,2

(k_t , k_c) y (l_t , l_c) son en Kcal/(mol•rad²); energías en Kcal/mol.

Persulfuro de hidrógeno. En la figura 5a₁ se muestran los perfiles de energía potencial y dureza del HSSH en el vacío. La forma del potencial torsional es de una doble barrera. Las conformaciones de referencia son isómeros inestables. El perfil de energía potencial muestra sólo un mínimo correspondiente al estado de transición y dos máximos que corresponden a los isómeros inestables. Una situación inversa se observa en el perfil de dureza, donde los mínimos corresponden a los isómeros estables, conservando el principio de máxima dureza.

En la figura 5b se muestra la variación del potencial torsional a lo largo de la coordenada ω . El potencial asimétrico es una recta con pendiente negativa. Respecto a las parábolas que corresponden a las partes simétrica y total del potencial torsional, se aprecia una diferenciación antes de llegar al estado de transición. En la figura 5c la recta con pendiente positiva representa a la dureza asimétrica a lo largo de la coordenada ω , mientras que las parábolas corresponden a la dureza simétrica y total. La curva tipo clip, que caracteriza a la relación entre la dureza y el potencial torsional, se muestra en la figura 5d. Al incluir el solvente, (figuras 6a, 6b, 6c y 6d) en este proceso rotacional, se notan tres diferencias. La figura 6a muestra que los perfiles de energía y dureza son opuestos. En este caso nuevamente el acuerdo entre energía y dureza es sólo cualitativo, probablemente debido a que el solvente introduce nuevas interacciones que hacen que las condiciones para el cumplimiento cuantitativo del PMD no se cumplan. La pendiente de la dureza asimétrica cambia de positiva a negativa al incluir el entorno (figuras 5c y 6c). La inversión de la pendiente es un efecto solvente: El

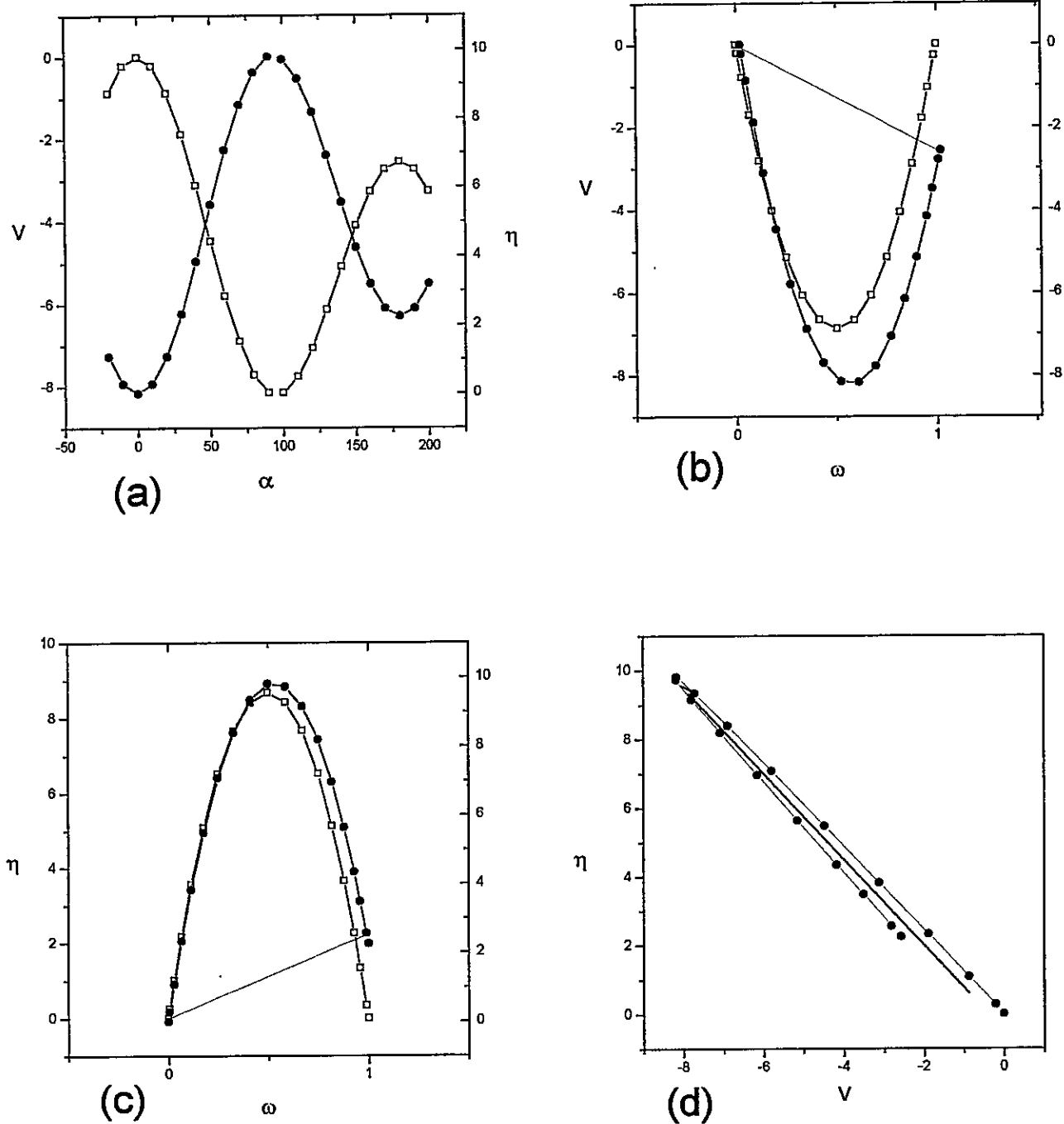


Figura 5. HSSH en fase gaseosa. Perfiles de energía potencial torsional [\square] y dureza [\bullet] a lo largo de α (a). Representaciones- ω para el potencial torsional (b) y para la dureza molecular (c) (\square , término simétrico; \bullet , término asimétrico; \bullet , función total). Representación de $\eta[\omega]$ y $V[\omega]$. La línea recta corresponde al promedio de la dureza a lo largo de $V[\omega]$ (d). Energías en Kcal/mol.

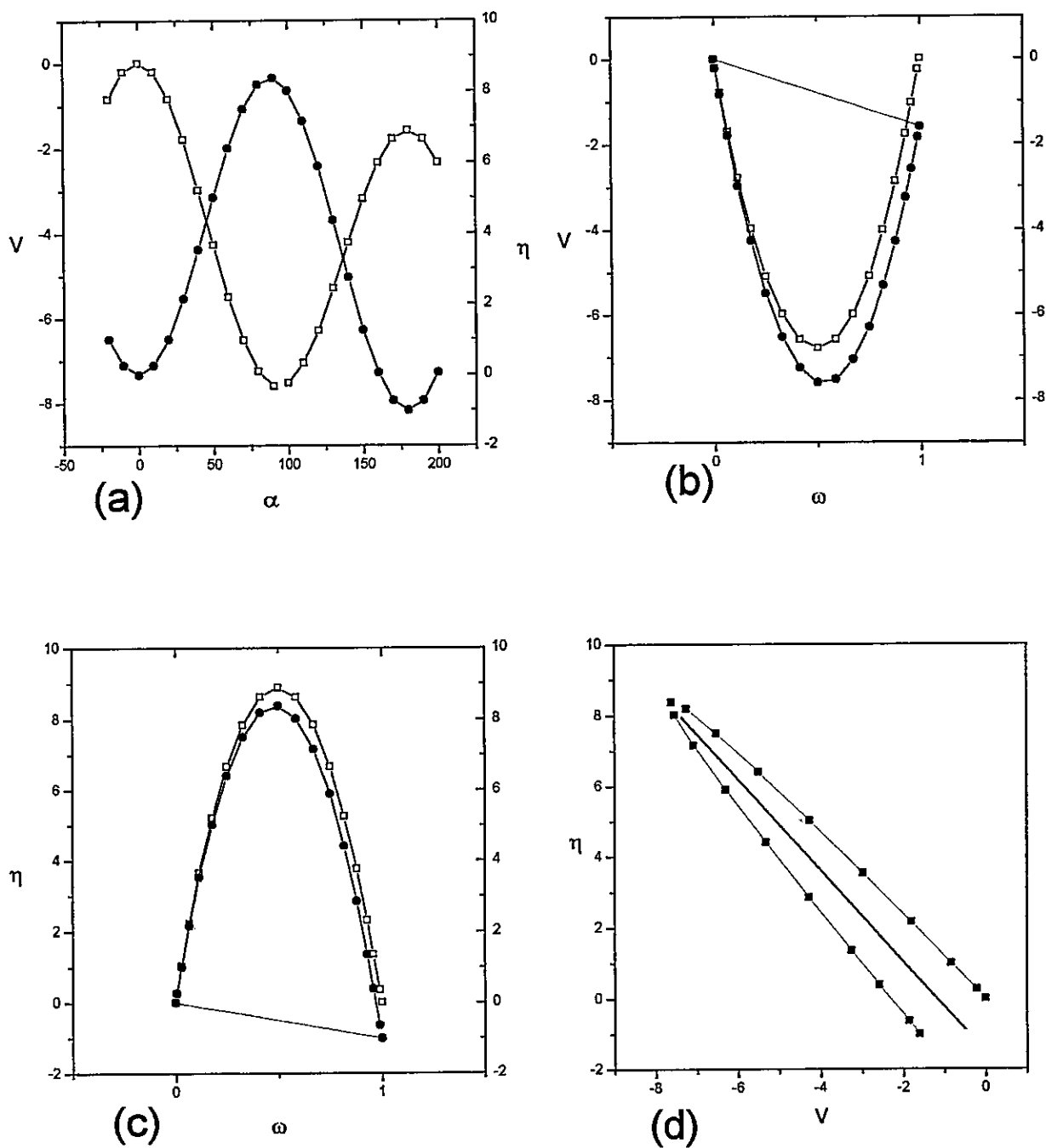


Figura 6. HSSH en fase condensada. Perfiles de energía potencial torsional [\square] y dureza [\bullet] a lo largo de α (a). Representaciones- ω para el potencial torsional (b) y para la dureza molecular (c) (\square , término simétrico; $-$ término asimétrico; \bullet función total). Representación de $\eta[\omega]$ y $V[\omega]$. La línea recta corresponde al promedio de la dureza a lo largo de $V[\omega]$ (d). Energías en Kcal/mol.

Tabla 2. HSSH. Datos de entrada (k_t , k_c , ΔV^0) y (l_t , l_c , $\Delta\eta^0$) usados para definir $V[\omega]$ y $\eta[\omega]$, además de las propiedades resultantes que caracterizan la dependencia conformacional sobre la rotación interna del potencial torsional y de la dureza molecular.

Propiedad	HSSH (fase gaseosa)	HSSH (fase condensada)
k_t	-9,4	-9,9
k_c	-18,1	-17,2
ΔV^0	-2,5	-1,6
l_t	14,8	16,4
l_c	19,8	19,0
$\Delta\eta^0$	2,2	-1,0
β	0,5	0,5
m_s	-1,2	-1,3
m_a	-0,6	0,6
ΔV^*	-8,2	-7,6
$\Delta\eta^*$	9,8	8,3

(k_t , k_c) y (l_t , l_c) son en Kcal/(mol \cdot rad²); energías en Kcal/mol.

1,2 difluoruro de etileno. Los perfiles de energía y de dureza del $\text{FHC}=\text{CHF}$, en el vacío, se muestran en la Figura 7a. La función del potencial torsional tiene la forma de un doble pozo. La relación entre los dos perfiles es inversa. En la Figura 7b se muestra la variación del potencial a lo largo de la coordenada ω . El potencial asimétrico es una recta con pendiente levemente inferior a cero. La parte simétrica y el potencial total forman dos parábolas idénticas e indistinguibles. La Figura 7c se muestra cómo varía la dureza con respecto a la coordenada ω . La dureza asimétrica es una recta con pendiente levemente positiva. La parte simétrica y la dureza total son parábolas idénticas, y como en el caso anterior, indistinguibles. La variación de la dureza con respecto al potencial torsional se muestra en la Figura 7d. En contraste con las dos moléculas anteriores, la relación entre dureza y potencial es una línea recta. Esta recta es consistente con la simetría de la molécula.

Los gráficos de estas propiedades al incluir el solvente (8a, 8b, 8c y 8d) son parecidos a los resultados en el vacío. El promedio del momento dipolar, en el proceso rotacional, es 1,7 Debye sin contar con el valor del isómero *trans* que es nulo por simetría. Esto hace que el efecto solvente no sea apreciable ya que, como mencionamos, la energía de solvatación es proporcional al momento dipolar (ver apéndice I).

En la Tabla 3 se muestran los valores numéricos de las propiedades. La barrera de energía potencial en el vacío es de 48,4 Kcal/mol y con solvente es 49,2 Kcal/mol. No se observa cambios netos en las variaciones de los

parámetros que definen la ecuación (13) al pasar del estado gaseoso al condensado.

La descomposición de las contribuciones a las durezas de solvatación y de reacción para la molécula de $\text{FHC}=\text{CHF}$ se muestra en la Tabla 5. Se observa que la dureza de solvatación y sus contribuciones son nulas en el caso del isómero *trans*. Ésto se debe a que el momento dipolar del isómero *trans* es nulo y el modelo de Onsager usa el momento dipolar de la molécula para la interacción con el medio externo, como ya se advirtió más arriba. Del mismo modo que en el caso del HONO, las contribuciones dureza de polarización y el promedio del potencial electrostático son pequeñas para la reacción. Sin embargo, también observamos una compensación de efectos.

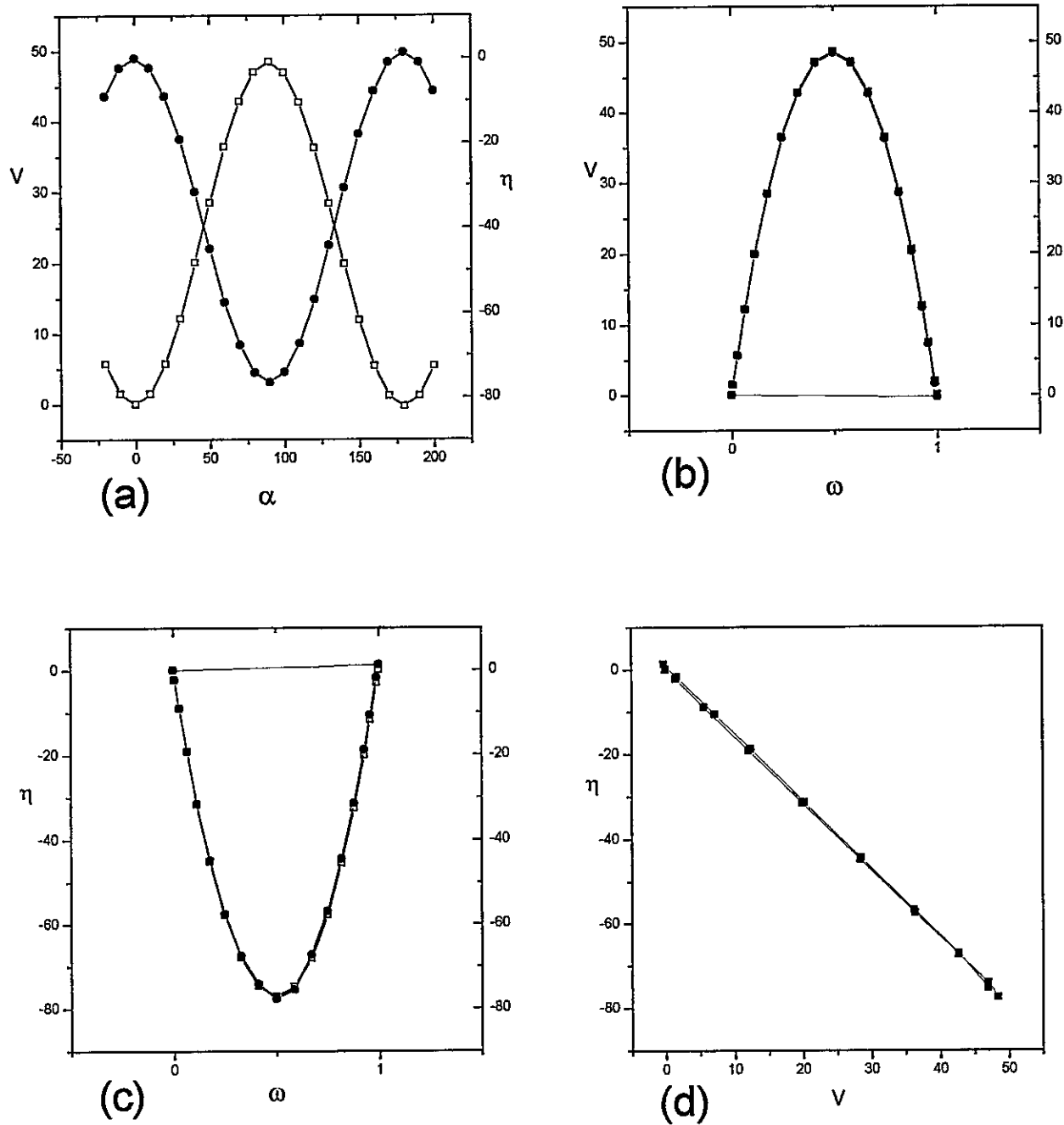


Figura 7. FHCCHF en fase gaseosa. Perfiles de energía potencial torsional [\square] y dureza [\bullet] a lo largo de α (a). Representaciones- ω para el potencial torsional (b) y para la dureza molecular (c) (\square , término simétrico; - término asimétrico; \bullet función total). Representación de $\eta[\omega]$ y $V[\omega]$. La línea recta corresponde al promedio de la dureza a lo largo de $V[\omega]$ (d). Energías en Kcal/mol.

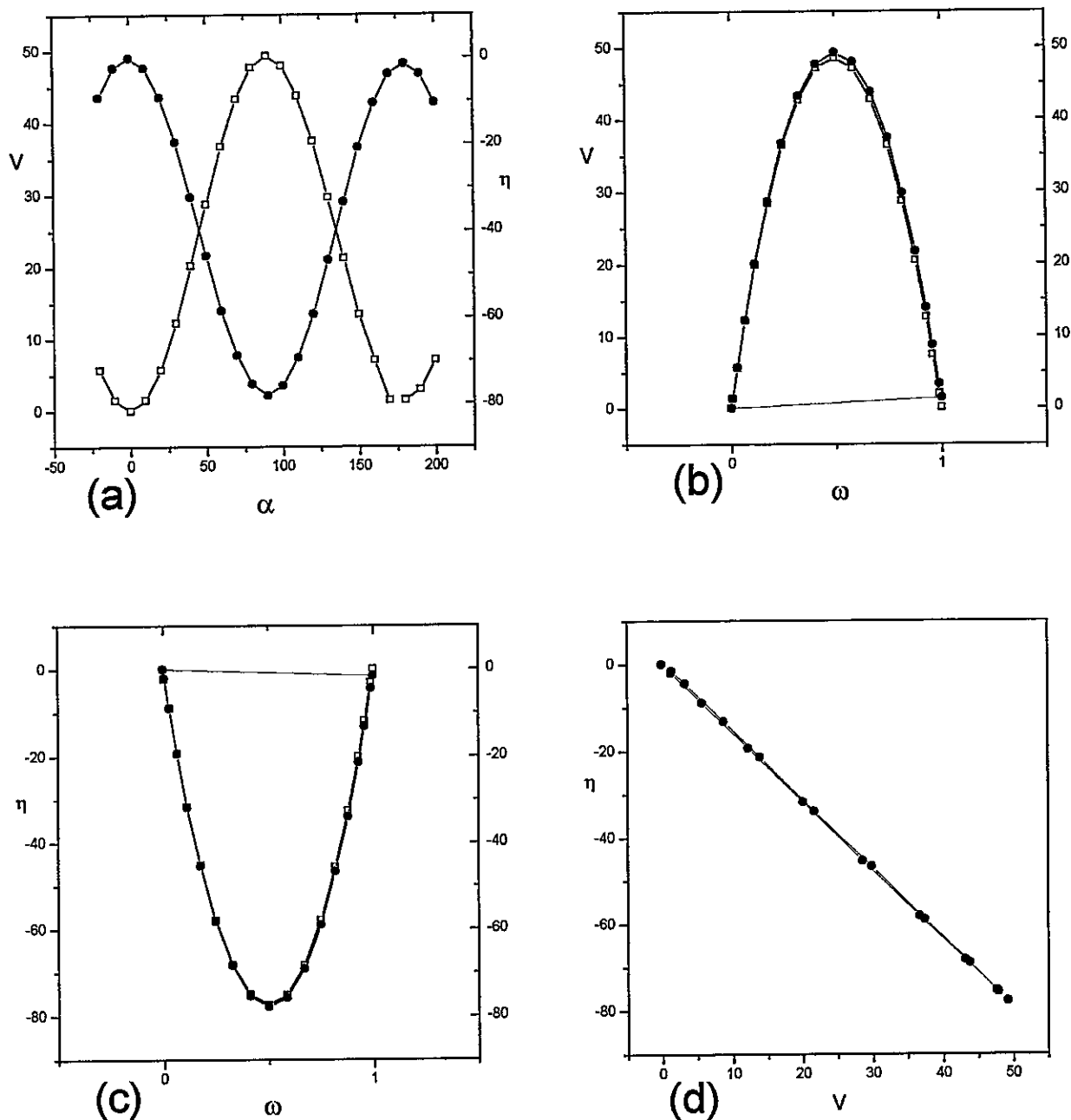


Figura 8. FHCCHF en fase condensada. Perfiles de energía potencial torsional [\square] y dureza [\bullet] a lo largo de α (a). Representaciones- ω para el potencial torsional (b) y para la dureza molecular (c) (\square término simétrico; \bullet término asimétrico; \bullet función total). Representación de $\eta[\omega]$ y $V[\omega]$. La línea recta corresponde al promedio de la dureza a lo largo de $V[\omega]$ (d). Energías en Kcal/mol.

Tabla 3. FHCCHF. Datos de entrada (k_t , k_c , ΔV^0) y (l_t , l_c , $\Delta\eta^0$) usados para definir $V[\omega]$ y $\eta[\omega]$, además de las propiedades resultantes que caracterizan la dependencia conformacional sobre la rotación interna del potencial torsional y de la dureza molecular.

Propiedad	FHCCHF (fase gaseosa)	FHCCHF (fase condensada)
k_t	97,2	95,7
k_c	97,1	98,4
ΔV^0	-0,2	1,4
l_t	-149,8	-148,3
l_c	-158,7	-161,2
$\Delta\eta^0$	1,2	-1,5
β	0,5	0,5
m_s	-1,5	-1,5
m_a	-4,6	-1,1
ΔV^*	48,4	49,2
$\Delta\eta^*$	-76,5	-78,2

(k_t , k_c) y (l_t , l_c) son en Kcal/(mol•rad²); energías en Kcal/mol.



2-Nitroetenamina. En la figura 9a se muestran los perfiles de energía potencial y dureza del $\text{NH}_2\text{HCCHNO}_2$ en el vacío. La función del potencial tiene la forma de un doble pozo. Los dos perfiles se relacionan inversamente. En la figura 9b se muestra la variación del potencial a lo largo de la coordenada reducida ω . El potencial asimétrico es una recta con pendiente positiva. La parte simétrica del potencial es una parábola parecida a la del potencial total. La variación de la dureza con ω muestra, en la Figura 9c, dos parábolas que corresponden a la dureza total y a la contribución simétrica. La parte asimétrica de la dureza es una línea recta con pendiente positiva.

En la Figura 9d se muestra la dependencia de la dureza con respecto al potencial torsional que es una parábola.

Al incluir el solvente se observan algunos cambios en las respuestas de V y η . Se observa una disminución de la barreras del potencial torsional y de la dureza (Figura 10a) mayor que en las otras moléculas. Las parábolas que corresponden al potencial total y la contribución simétrica no se diferencian (Figura 10b). En la figura 10c la contribución asimétrica a la dureza cambia el signo de la pendiente, como en la molécula de HSSH, debido a una mayor solvatación en el isómero *trans*. En la Figura 10d la apertura del clip es menor, lo que indica un mayor grado de simetría en el proceso rotacional.

Los valores numéricos se muestran en la Tabla 4. La barrera

de energía potencial en la fase gaseosa es de 40,2 Kcal/mol en $\alpha = 91,4$ grados y en la fase condensada es de 33,6 Kcal/mol en $\alpha = 87,5$ grados). Esta notable disminución de la barrera (6,5 Kcal/mol) es característica de los *push-pull* etilenos [9].

En esta molécula se hizo un estudio del efecto de la base y de correlación electrónica que se muestra junto con la descomposición de las contribuciones a las durezas de solvatación y de reacción en la Tabla 6. Como criterio para escoger la base se usó el valor de la barrera experimental en solución (23 ± 5 Kcal/mol) [11]. Las barreras, en Kcal/mol, obtenidas según las diferentes bases fueron:

base	barrera
3-21+G*	27,4
MP2/3-21+G*	32,4
6-31+G	30,9
MP2/6-31+G	37,4

La barrera más cercana a la experimental se obtuvo con una base 3-21+G*, que es la que se usó en el análisis del efecto solvente. Los resultados obtenidos usando esta base muestran un mayor efecto solvente que en las moléculas anteriores. Esta diferencia se debe a la propiedad de esta molécula, denominada *push-pull*, para redistribuir la carga electrónica con valores de momento dipolares (en promedio 8 D), notoriamente mayores que

en las otras moléculas analizadas en esta tesis.

Las tendencias observadas en la Tabla 6, con diferentes funciones de base y además con la incorporación de correlación electrónica, se mantienen. Esto confirma el hecho que los dos modelos presentados en esta tesis, fases gaseosa (reactividad intrínseca) y condensada, son independientes del método de cálculo.

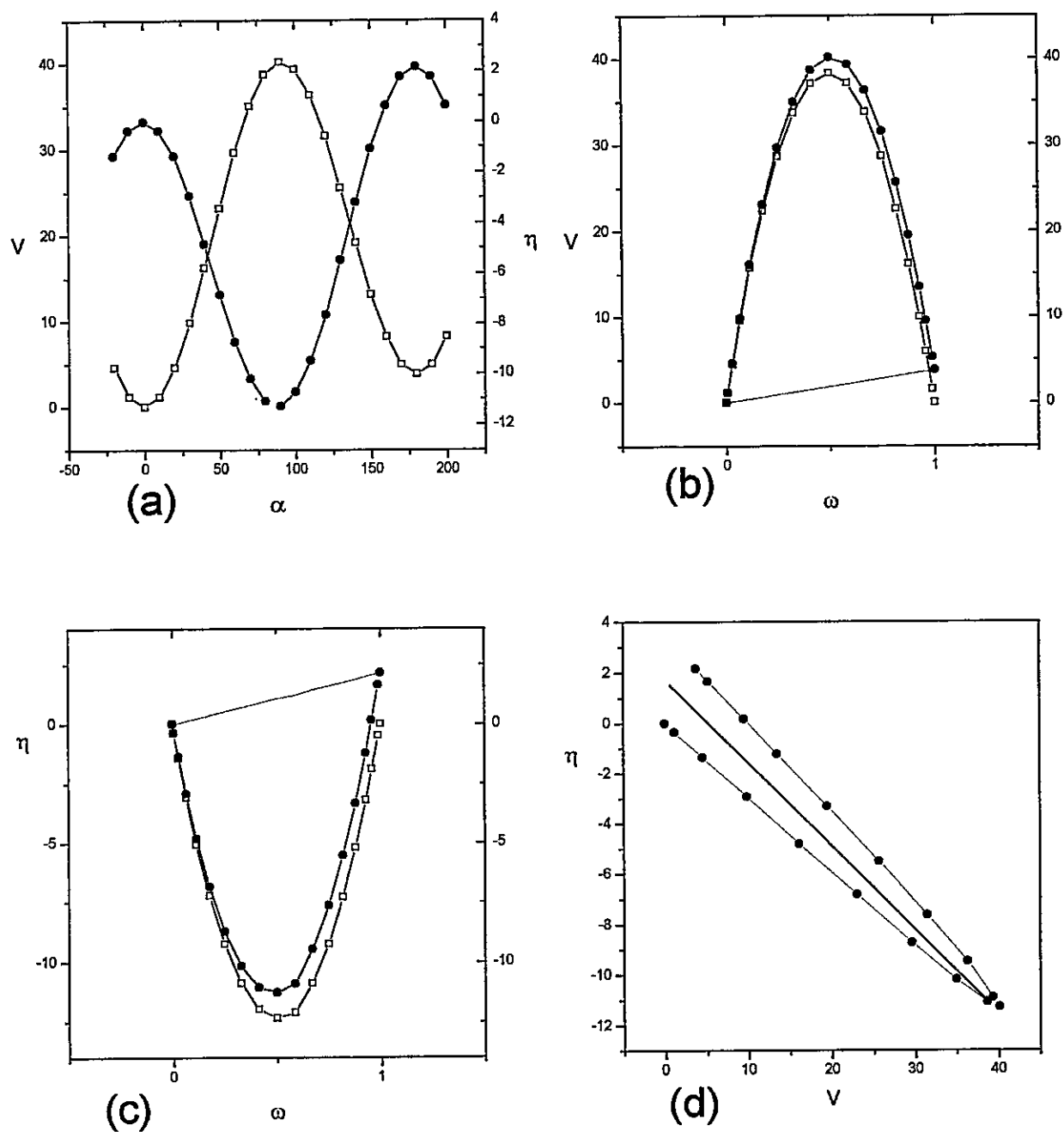


Figura 9. $\text{NH}_2\text{HCCHNO}_2$ en fase gaseosa. Perfiles de energía potencial torsional [\square] y dureza [\bullet] a lo largo de α (a). Representaciones- ω para el potencial torsional (b) y para la dureza molecular (c) (\square , término simétrico; \bullet , término asimétrico; \bullet , función total). Representación de $\eta[\omega]$ y $V[\omega]$. La línea recta corresponde al promedio de la dureza a lo largo de $V[\omega]$ (d). Energías en Kcal/mol.

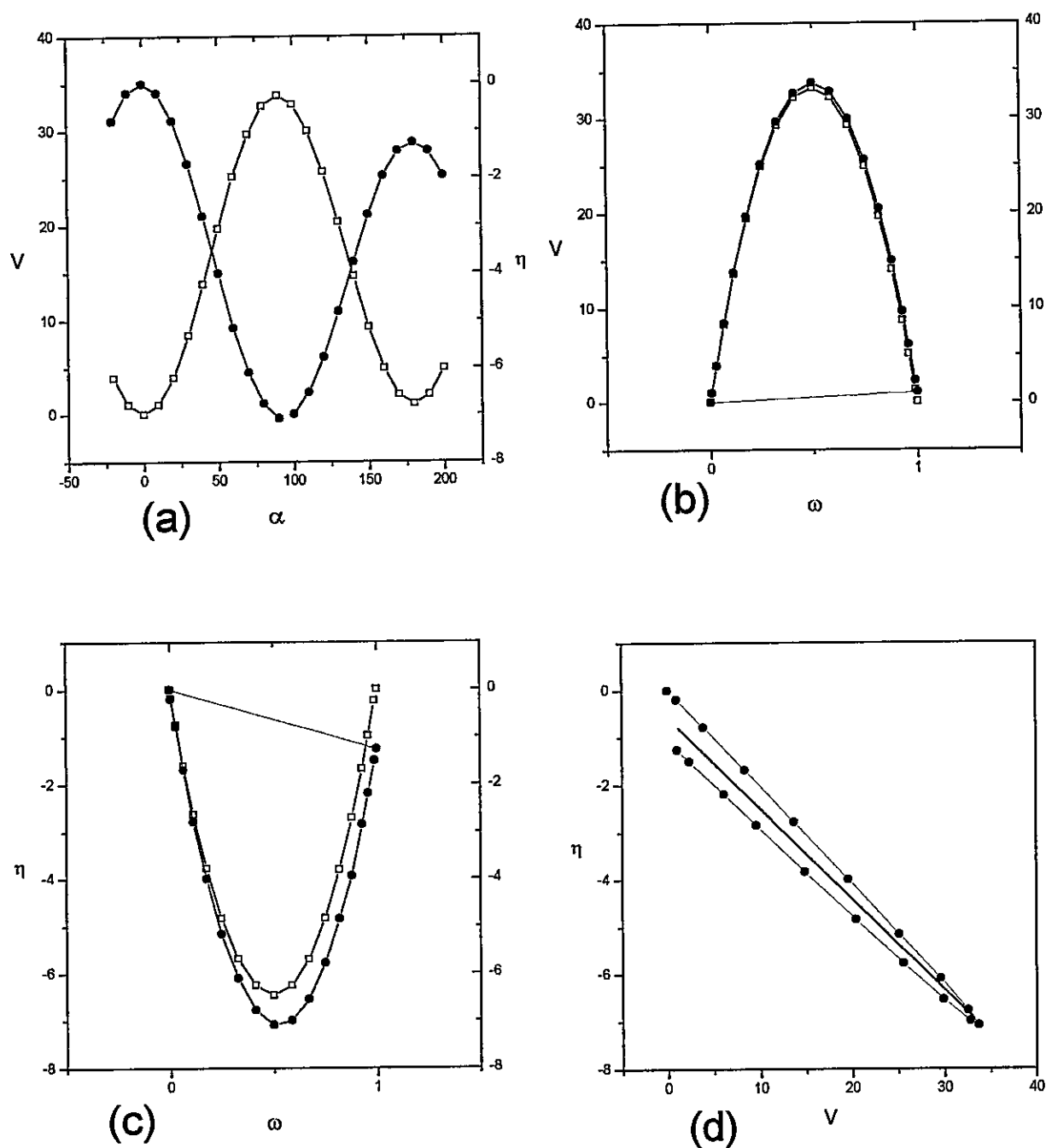


Figura 10. $\text{NH}_2\text{HCCHNO}_2$ en fase condensada. Perfiles de energía potencial torsional [\square] y dureza [\bullet] a lo largo de α (a). Representaciones- ω para el potencial torsional (b) y para la dureza molecular (c) (\square , término simétrico; $-$ término asimétrico; \bullet función total). Representación de $\eta[\omega]$ y $V[\omega]$. La línea recta corresponde al promedio de la dureza a lo largo de $V[\omega]$ (d). Energías en Kcal/mol.

Tabla 4. $\text{NH}_2\text{HCCHNO}_2$. Datos de entrada (k_t , k_c , ΔV^0) y (l_t , l_c , $\Delta\eta^0$) usados para definir $V[\omega]$ y $\eta[\omega]$, además de las propiedades resultantes que caracterizan la dependencia conformacional sobre la rotación interna del potencial torsional y de la dureza molecular.

Propiedad	$\text{NH}_2\text{HCCHNO}_2$ (fase gaseosa)	$\text{NH}_2\text{HCCHNO}_2$ (fase condensada)
k_t	71,7	58,6
k_c	81,2	74,0
ΔV^0	3,7	1,0
l_t	-26,5	-10,9
l_c	-22,7	-14,9
$\Delta\eta^0$	2,1	-1,2
β	0,5	0,5
m_s	-0,3	-0,1
m_a	0,5	-1,2
ΔV^*	40,1	33,6
$\Delta\eta^*$	-14,3	-7,1

(k_t , k_c) y (l_t , l_c) son en Kcal/(mol \cdot rad²); energías en Kcal/mol.

Tabla 6. Descomposición de las contribuciones a las durezas de solvatación y de reacción, en kcal/mol, para $\text{NH}_2\text{H}=\text{CHNO}_2$ con diferentes funciones de base.

Base	Confórmero	$\Delta\eta$	η^{pol}	$\langle V(\alpha, \epsilon) \rangle$
[3-21+G*]				
	cis	-2.8	-5.6	2.8
	trans	-6.2	-12.5	6.2
	Reacción	3.4	6.9	-3.4
[MP2 / 3-21+G*]				
	cis	-2.5	-5.0	2.5
	trans	-5.8	-11.7	5.8
	Reacción	3.3	6.7	-3.3
[6-31+G]				
	cis	-2.7	-5.5	2.7
	trans	-4.5	-9.0	4.5
	Reacción	1.8	3.5	-1.8
[MP2 / 6-31+G]				
	cis	-2.6	-5.1	2.5
	trans	-5.6	-11.3	5.6
	Reacción	3.0	6.2	-3.0

CONCLUSIONES

Se ha presentado una tesis que contiene un estudio de la isomerización rotacional de moléculas con enlaces doble y simple en las fases gaseosa y solución. Primero se ha propuesto un modelo de reactividad intrínseca que utiliza perfiles dureza-energía potencial, que permite seguir el proceso de rotación interna en términos de un índice de reactividad global: la dureza química. Esta nueva descripción del proceso de isomerización está dentro de un marco de la evolución del peso estadístico de las conformaciones de referencia a lo largo de la variable torsional. El formalismo está basado en una forma analítica que representa la evolución de una propiedad global dada a lo largo del camino de reacción. La característica original ha sido la correlación entre la dureza molecular y el potencial torsional y la caracterización cuantitativa de la dureza de activación y el principio de máxima dureza. El procedimiento descrito en esta tesis permite una racionalización completa del comportamiento de propiedades globales a lo largo del proceso de rotación interna. Este estudio teórico de la dependencia conformacional sobre la rotación interna y su correlación con el potencial torsional, ha sido aplicado a moléculas con enlaces simples y dobles y los resultados muestran que existen relaciones inversas entre los perfiles de energía potencial y dureza.

Enseguida se propuso un modelo para el análisis del efecto solvente en los procesos rotacionales. Específicamente, se derivó una expresión para la variación de la dureza que contiene un término de interacción con un medio líquido polarizable. Esta variación se escribe en términos de una contribución intrínseca, una componente de polarización electrónica y un término electrostático. Se derivó una relación entre las componentes de polarización electrónica y electrostática, que permite evaluar el efecto del medio sobre los perfiles de dureza en los casos límites en que el proceso de rotación interna involucra una baja o nula transferencia de electrones entre los rotadores. En el caso específico de los sistemas incluidos en esta tesis, se concluye que en un régimen de baja transferencia de carga intramolecular, la contribución que domina a las variaciones de la dureza química, es la polarización electrónica del sistema, inducida por los cambios en el potencial externo de las posiciones nucleares y al acoplamiento con el campo de reacción.

REFERENCIAS

- 1- R. Daudel, *Quantum Theory of Chemical Reactivity*. D. Raidel Publishing Company, Holanda (1973).
- 2- C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. VCH, (1990).
- 3- K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722, (1952).
- 4- Gloria Cárdenas-Jirón, Joaquín Lahsen, Alejandro Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5325, (1995).
- 5- D. Datta, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2409, (1992).
- 6- R. Contreras, A. Aizman., *Int. J. Quantum Chem. Sym.*, **24**, 89, (1990).
- 7- F. Mendizabal, R. Contreras, A. Aizman, *Int. J. Quantum Chem. Sym.*, **26**, 751, (1992).
- 8- O. Goscinsky, O. Tapia, *Mol. Phys.*, **29**, 1653, (1975).
- 9- T. Olsson, J. Sandström, *Acta Chem. Scand., Ser. B.* **36**, 23, (1982).
- 10- R. Pappalardo, E. Sánchez Marcos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1719, (1991).
- 11- M. Wong, M. Frisch, K. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4776, (1992).
- 12- R. Pappalardo, E. Sánchez Marcos, M. Ruiz-López, D. Rinaldi, J. L. Rivail, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3722, (1993).
- 13- J. Lahsen, A. Toro-Labbé, R. Contreras, and A. Aizman. *Theor. Chim. Acta*, **86**, 211-217, (1993).

- 14- R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7512, (1983).
- 15- R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6801, (1985).
- 16- R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, (1989).
- 17- R. G. Parr, Z. Zhou, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 256, (1993).
- 18- R. G. Parr, P. K. Chattaraj, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1854, (1991).
- 19- R. G. Pearson, W. E. Palke, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3283, (1992).
- 20- P. Hohenberg, W. Khon, *Phys. Rev.*, **136**, B864, (1964).
- 21- A. Toro-Labbé, *THEOCHEM*, **180**, 209, (1988).
- 22- G. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar, A. Toro-Labbé, *THEOCHEM*, **210**, 279, (1990).
- 23- C. Cárdenas-Lailhacar, A. Toro-Labbé, *Theor. Chim. Acta*, **76**, 411, (1990).
- 24- Ch. W. Bock, A. Toro-Labbé, *THEOCHEM*, **232**, 239, (1991).
- 25- G. Cárdenas-Jirón, A. Toro-Labbé, *Chem. Phys. Lett.*, **222**, 8, (1994).
- 26- A. Toro-Labbé, *THEOCHEM.*, **207**, 247, (1990).
- 27- G. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar, A. Toro-Labbé, *THEOCHEM* **282**, 113, (1993).
- 28- J. E. Leffler, *Science*, **117**, 340, (1953).
- 29- R. Contreras, C. Aliaga, A. Goldschmidt, *Molecular Engineering*, Sometido, (1997).
- 30- J. A. Darsey, D. L. Thompson, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3168, (1987).
- 31- J. R. Letelier, A. Toro-Labbé, C. Utreras-Díaz, *Spectrochim. Acta*, **A47**, 29, (1991).

- 32- A. P. Cox, A. H. Brittain, D. J. Finnigan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **61**, 2179, (1971).
- 33- G. E. McGraw, D. L. Bernitt, C. Hisatune, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1392, (1996).
- 34- C. Deeley, M. Mills, *Mol. Phys.*, **54**, 23, (1985).
- 35- E. Herbst, G. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 572, (1989).
- 36- E. Herbst, G. Winnewisser, K. Yamada, D. J. DeFrees, A. McLean, *J. Chem. Phys.*, **91**, 5905, (1989).
- 37- March, *Advanced Organic Chemistry*.
- 38- E. Gate, M. Meek, C. Schwalbe, M. Stevens, M. Threadgill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2*, 251, (1985).
- 39- Gaussian 92/DFT, Revision G.3, M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, P. Gill, B. Johnson, M. Wong, J. Foresman, M. Robb, M. Head-Gordon, E. Replogle, R. Gomperts, J. Andres, K. Raghavachari, J. Binkley, C. Gonzalez, R. Martin, D. Fox, D. Defrees, J. Baker, J. Stewart, and J. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
- 40- Z. Zhou, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5720, (1990).

APÉNDICE I

MODELO DE ONSAGER

Cuando una molécula con un dipolo permanente μ es rodeada por otras partículas, el campo no homogéneo del dipolo μ polariza el entorno. Se inducen momentos proporcionales a la polarizabilidad en las partículas que rodean al dipolo μ y si estas partículas tienen un momento dipolar permanente, sus orientaciones serán afectadas. Un cálculo exacto de las consecuencias de estos efectos puede ser hecho usando métodos de la mecánica estadística, pero es difícil tomar en cuenta las interacciones de las moléculas y la estructura microscópica del material aun para un gas a baja presión.

Una buena aproximación puede ser obtenida usando el modelo de Onsager (*J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486, (1936)). La molécula (soluta) es representada por un vector dipolar μ insertada en una cavidad de radio a en un dieléctrico de constante dieléctrica ϵ . El campo del dipolo μ polariza el medio externo (solvente); y la polarización no homogénea resultante de las moléculas del solvente genera un campo sobre el soluto que es llamado campo de reacción **R**.

Para calcular el campo de reacción se debe conocer el potencial dentro de la cavidad debido al dipolo μ y a la interacción de μ con el dieléctrico. El potencial tiene que satisfacer la ecuación de Laplace $\Delta\varphi = 0$ y la formulación de las condiciones de borde en coordenadas polares:

$$(23) \quad \varphi(r, \theta) - \frac{\mu \cos \theta}{r^2} = \text{continuo} < \infty$$

$$(24) \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)_{r=a-0} = \varepsilon \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)_{r=a+0}$$

La solución de este problema es:

$$(25) \quad \varphi = \left(\frac{\mu \cos \theta}{r^2} \right) - R r \cos \theta, \quad (r < a)$$

$$(26) \quad \varphi = \left(\frac{\mu^* \cos \theta}{\varepsilon r^2} \right), \quad (r > a)$$

Donde los coeficientes μ^* y R son:

$$(27) \quad \mu^* = \left(\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \right) \mu$$

$$(28) \quad R = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu}{a^3}$$

μ^* es el momento externo del dipolo inmerso en la cavidad y determina la fuerza, modificada por el medio externo, que el dipolo ejerce sobre una carga distante en el dieléctrico. El coeficiente R mide el campo eléctrico que actúa sobre el dipolo como resultado de los desplazamientos eléctricos inducidos por su propia presencia.

La energía de solvatación δE_{sol} se define como la interacción entre el dipolo y el campo de reacción:

$$(29) \quad \delta E_{\text{sol}} = -\frac{1}{2} \vec{R} \cdot \vec{\mu}$$

o

$$(30) \quad \delta E_{\text{sol}} = -\frac{1}{2} g \mu^2$$

donde g es la constante de acoplamiento soluto-solvente definido como:

$$(31) \quad g = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{1}{a^3}$$

APÉNDICE II

Este trabajo de tesis ha producido las siguientes publicaciones:

* “Desolvatation effects on the dissociation energy of diatomic molecules: Ab initio study of the dissociation of Li-F in polar media”

J. Lahsen, A.Toro-Labbé, R. Contreras, and A. Aizman. *Theor. Chim. Acta*, **86**, 211-217, (1993).

* “Hardness profile and activation hardness for rotacional isomerization processes. I. Application to nitrous acid and hydrogen persulfide”.

Gloria Cárdenas-Jirón, **Joaquín Lahsen**, and Alejandro Toro-Labbé., *J. Phys. Chem.*, **99**, 5325-5330, (1995).

* “Solvent effects on the chemical hardness profile in rotational isomerization processes”

Joaquín Lahsen, Alejandro Toro-Labbé, and Renato Contreras. En preparación, (1997).

Desolvation effects on the dissociation energy of diatomic molecules: *Ab initio* study of the dissociation of Li-F in polar media*

J. Lahsen¹, A. Toro-Labbe¹, R. Contreras¹, and A. Aizman²

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653-Santiago, Chile

² Departamento de Química, Fac. Ciencia, U. F Santa María Casilla 110-V, Valparaíso, Chile

Received November 1, 1991/Accepted November 9, 1992

Summary. The potential curve of the ground state dissociation of Li-F in water has been studied by a combination of a standard *ab initio* Hartree-Fock procedure and a perturbative reaction field approach. The electrostatic solute-solvent interaction is accounted for by the generalized Born formalism introduced through a perturbation approach. The calculations were carried out at a 6-311 + G* basis set level. Diffuse functions of *s* symmetry were included to model a desolvation potential. A double well potential curve was obtained for the dissociation of this molecule in the presence of a highly polarizable medium. The first minimum, corresponding to an ion pair, electrostatically bound, is found at a $R(\text{Li-F}) < 6.0 \text{ \AA}$ distance. As the two ions come together, a desolvation barrier of about 30 kcal/mol is to be overcome before the formation of the neutral Li-F at 1.56 Å. The barrier to ionization towards the ion pair is calculated to be about 14 kcal/mol. The dissociation of the ion pair towards the free ions is discussed in terms of the electrostatic solvation entropy changes.

Key words: Dissociation of Li-F in water – Solvation and desolvation effects – *Ab initio* potential curve of Li-F

1. Introduction

Solvent effect is an important factor in chemical reactivity. In many cases solute-solvent interactions lead to changes in electronic and molecular properties that strongly modify the reactivity pattern of a given substrate, with respect to the gas phase process. Many attempts to evaluate such medium effects have been made in the last decades [1–3]. Most of them are based on the Onsager reaction field theory [4] and usually implemented within semiempirical methods of calculation [5–7]. Most reliable attempts to evaluate medium effects within microscopic models have been reported by Warshel and coworkers [8]. We are interested in performing a type of calculation that, retaining the simplicity of the reaction field theory, be able to overcome the problem of describing the gas

* Contribution No 6 from Centro de Mecánica Cuántica Aplicada (CMCA)

phase properties as a reference state to solvation effects calculations. The progress in this field has been possible with the aid of the methods of quantum chemistry along with the disposability of large computing facilities.

In this paper we present an electrostatic model of solvation which accounts for the interaction of charged solute particles with their surroundings and its application to the study of dissociation of Li-F in solution, as a model system. The main contribution of the present approach consists in using diffuse s type atomic orbitals, centered on each atomic center, to distribute the polarization charge density induced in the solvent. In this way, the problem of superimposing the source and polarization charge densities that was present in previous approach [9, 10], is avoided within the present formalism.

2. Theory

2.1 The reaction field theory including desolvation potential

Within the continuum approach of solvent effects representation, the total free energy of the solute in the field of the solvent is expressed as a function parametrically depending on the macroscopic dielectric constant of the medium E as follows:

$$G(\epsilon) = E(1) + \delta G_s(\epsilon) \quad (1)$$

where $E(1)$ is the total energy of the isolated solute and $\delta G_s(\epsilon)$, is the free energy of solvation. A simple approximation to calculate the quantity $\delta G_s(\epsilon)$ consists in using the generalized Born formula: the free energy of solvation of a molecular solute is built up from atomic contribution of each partially charged atomic center of the molecule plus an interatomic interaction term. The polarized medium is represented within this approach, by a set of virtual charge (polarization charge) distribution, related to the source atomic charges $Q_A(P)$ in the molecule as:

$$Q_A^{pol}(\epsilon, P) = -[1 - 1/\epsilon]Q_A(P) \quad (2)$$

We now introduce a "pseudo molecular orbital" $|\Phi\rangle$ as:

$$|\Phi^*\rangle = [2]^{-1/2}(|X_A^*\rangle \pm |X_B^*\rangle) \quad (3)$$

where $|X_A^*\rangle$ and $|X_B^*\rangle$ are diffuse orbitals of s symmetry. This "pseudo molecular orbital" is then used to build up the polarization charge density $\Gamma^*(r)$ as follows:

$$\Gamma^*(r) = |\Phi^*\rangle\langle\Phi^*| \quad (4)$$

satisfying the boundary condition:

$$\int \Gamma^*(r) dr = Q^{pol} \quad (5)$$

Since these diffuse functions are also added to the basis set for the calculation of the solute total energy, a necessary and sufficient condition to avoid superimposition of a fraction of the source charge density and the polarization charge distribution, is to take the "antibonding" form of $|\Phi^*\rangle$.

Having Eqs. (2)-(5) in mind, the polarization charge may be redefined as:

$$Q_A^{pol}(\epsilon, P) = [1 - S_{AB}^*]Q_A^{pol} \quad (6)$$

Equation (6) entails the following definition of the reaction field potential

(RFP) on the atomic center A [11]:

$$[V_R(\epsilon, P)]_A = -[1 - 1/\epsilon]Q_A(P)/r_A + [1 - 1/\epsilon]S_{AB}^*Q_B(P)/R_{AB} \quad (7)$$

where r_A and R_{AB} are the atomic radius and the interatomic distances, respectively and S_{AB}^* , the overlap integral between the solvation cospheres:

$$S_{AB}^* = \langle X_A^* | X_B^* \rangle \quad (8)$$

The second term of Eq. (6) represents a destabilizing contribution to the RFP as the two ions plus their cosphere of solvation become within an overlapping distance. It has been shown that it may represent a desolvation potential continuously varying with the interatomic R_{AB} distance through S_{AB} [9].

The solvation free energy is then obtained from [9, 11]:

$$\delta G_S(\epsilon, P) = -\frac{1}{2} \sum_A [V_R(\epsilon, P)]_A Q_A \quad (9)$$

The application of this model may be understood in the following way: we may consider, according to a previous model [11], that the formation of an ion pair in solution occurs in three elementary steps. First, the free ions separated by a large R_{AB} distance may be as strongly solvated (depending on the q/r ratio). We may further assume that each ion carries at least, a first solvation shell with a finite number of solvent molecules bound to it. In such a case, we have a weak electrostatic interaction as the driving force governing the ionic association. As the two ions approach each other along the trajectory defined by R_{AB} , some solvent molecules should be "squeezed out", allowing for the direct interaction between the counterions. This desolvation process is expected to be critical within the overlapping distance of the cosphere formed by the ion plus their solvation shells. The overlap integral $\langle 6S_A^* | 6S_B^* \rangle$ is used to account for this critical distance. As a result, the total free energy of the solute-solvent system is increased, creating a first minimum in the curve. This minimum should correspond to an ion pair complex, mainly bound by electrostatic interactions. Eventually, the partially desolvated ions may go further in their approach. In such a case, covalent forces may become relevant causing a second minimum in the free energy curve, corresponding to a neutral species.

A graphical representation of this model is illustrated in Fig. 1.

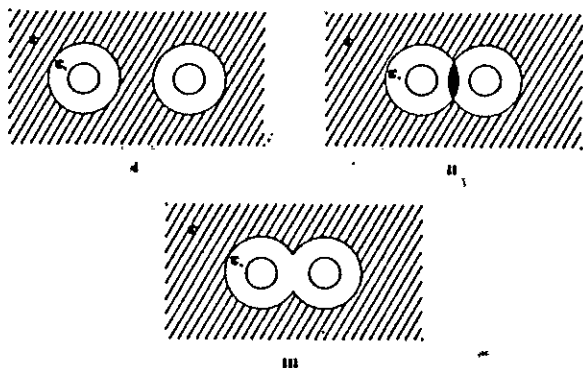


Fig. 1. Solvation model for Li-F including desolvation

3. Results and discussion

The *ab initio* calculations were carried out at 6-311 + G* basis set level, using the MONTERGAUSS package [12]. This basis set was augmented by one diffuse 6s orbital on Li and F atoms, with exponents of 0.08. The diffuse atomic functions play the twofold purpose of improving the description of the F⁻ ion, and defining the cosphere where the polarization charge density is distributed.

Figure 2 shows two curves of dissociation for the ground state in the gas phase of LiF. Curve *a* is the dissociation at the SCF level. The computed dipole moment at the equilibrium distance ($r = 1.56 \text{ \AA}$) is 6.246 D in excellent agreement with the experimental value (8) of 6.284. Curve *b* includes electronic correlation CI. It can be noted that for distances larger than 6.5 Å this curve behaves abnormally. Kahn et al. [13] studied the potential curve of LiF by *ab initio* configuration methods. They found that in order to have a good description of the dissociation, it is necessary to account for the variation of electronic structure. When including solvent effects, according to Eqs. (1) and (7), a double well free energy curve is obtained. It is shown in Fig. 3. It may be seen that at a separation of about 6 Å a first minimum, corresponding to an ion pair is obtained. A desolvation barrier of about 30 kcal/mol must be overcome before the formation of the neutral molecule at about 1.56 Å. In the opposite direction, a dissociation barrier of about 14 kcal/mol has been estimated.

The discussion of the ionic region of the free energy curve beyond 7 Å may not be discussed with great detail because variation of electronic structure, which according to Kahn is required in this case [13], were not included in the present calculation. The *cut off* criterion was established according to the distance at which the overlap between the 6S diffuse orbitals vanishes (i.e. $R_{AB} > 6.5 \text{ \AA}$). Figure 4 displays the variation of the overlap integral with respect to the

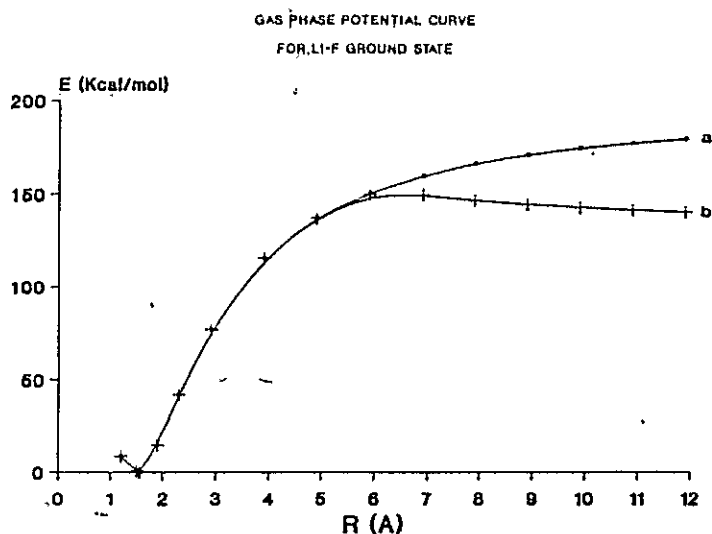


Fig. 2. Gas phase total energy curves for the dissociation of Li-F. SCF (curve A) and SCF + CI (curve B)

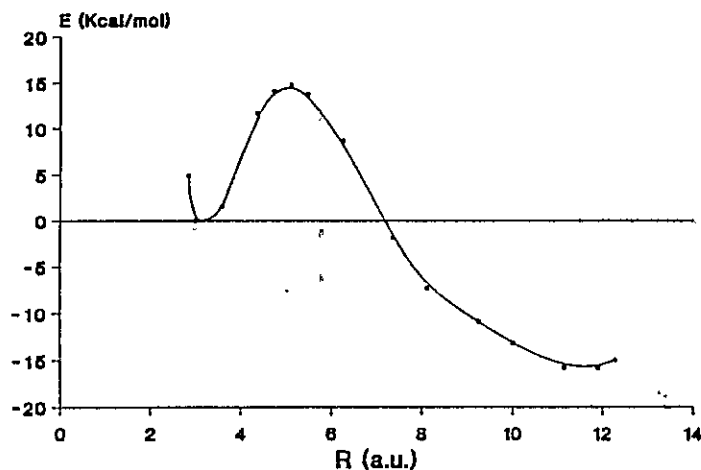


Fig. 3. Free energy curve, including solvent effects, for the dissociation of Li-F

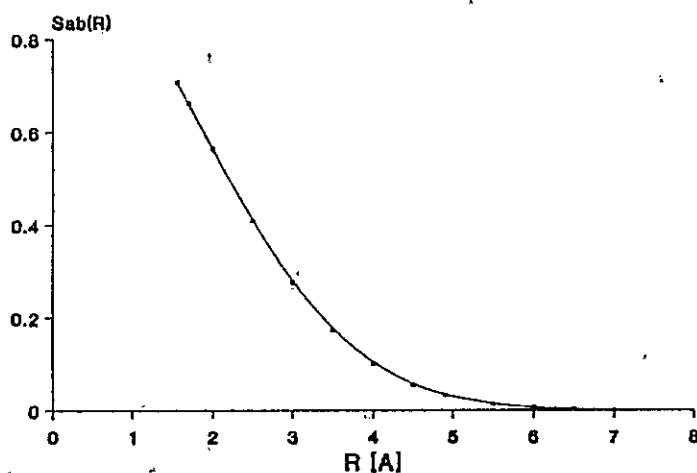


Fig. 4. Variation of the Overlap between diffuse orbitals with respect to the interatomic distance

interatomic distance. It is found that this overlap function behaves as:

$$S(R_{AB}) = \exp[-\alpha R_{AB}^2] \quad (10)$$

with $\alpha = 0.1432$.

Also, it is interesting to characterize the variation of the net charge with respect to the overlap integral. Through a polynomial fit of the calculated points, we have found the following analytic expression:

$$Q(S) = 0.941 - 0.644S + 0.427S^2 \quad (1.56 < r < 6.0) \quad (11)$$

that adequately represents the function $Q(S)$, as can be seen in Fig. 5. Combination of Eqs. (10) and (11) may be used to get a simple analytic expression to

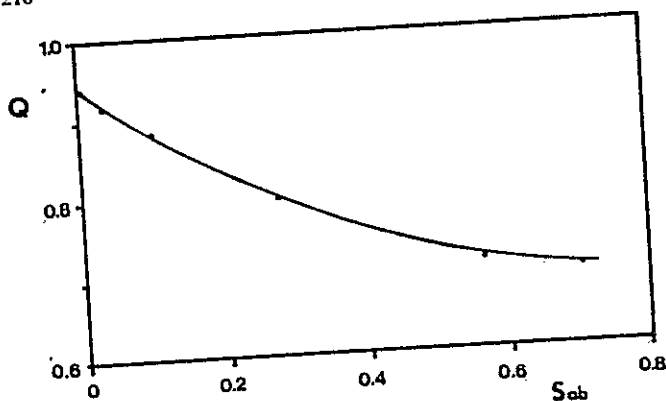


Fig. 5. Net charge variation with the overlap between diffuse 6s atomic orbitals

describe the net charges as a function of R_{AB} , leading to a direct characterization of the polarization charge along the reaction coordinate.

After our results, it seems that the dissociation of Li-F in a strongly polarizable medium occurs in two elementary steps. The first one (ionization) consists in the formation of an ion pair at a distance of about 6 Å. An ionization barrier of about 14 kcal/mol was estimated. The second one corresponds to the dissociation of the ion pair into the free F^- and Li^+ ions. The present calculation does not permit further discussion about this last step, due to the poor description of the free energy curve in the dissociative region (i.e. beyond 6.5 Å). However, some qualitative discussion, in terms of the electrostatic entropy changes, may be drawn for the dissociation process. Starting from Eqs. (5) and (7), and using the classical thermodynamic relationship:

$$DS = -[dD G/dT]_V \quad (12)$$

where V is the volume of the dielectric, we obtain:

$$TDS^{el}(e, P) = -\frac{1}{2} \frac{T dL ne(T)}{dT} \sum_A [V_R(e, P)_A Q_A(P)] \quad (13)$$

Calculations of the electrostatic entropy of solvation were done using Eq. (10) for the neutral Li-F ($R_{AB} = 1.56$ Å), the undissociated ion pair ($R_{AB} < 6$ Å) and the free ions ($R_{AB} \rightarrow \infty$). The intrinsic dissociation entropy was neglected. The following values for the TDS^{el} were obtained: 1.8 kcal/mol, 4.6 kcal/mol and 5.6 kcal/mol for the neutral molecule, ion pair and free ions, respectively. This gives an ionization entropy change of 2.8 kcal/mol and a dissociation entropy change of 1.0 kcal/mol. This result may indicate that the undissociated ion pair appears to behave as a more powerful solvent structure breaker than the neutral molecule. On the other hand, as expected, the free ions behave as more powerful promoters of solvent structure. In other words, a zone of disorder analogous to that proposed to exist around a structure-breaking ion must thus result in passing from the neutral to the undissociated ion pair forms of Li-F [14]. This entropic contribution, although modest, could be relevant to discuss a probable barrier separating the undissociated ion pair and the free ions (i.e. the dissociation barrier). It is clear that a definitive answer to this question requires the

complete calculation of the free energy curve, including long range interactions. Work along this line is actually on course in our group.

4. Concluding remarks

We have presented a perturbative reaction field model of continuum solvent effects representation that includes a desolvation potential. This desolvation potential appears after separating the source and polarization charge distribution using a "pseudo molecular orbital" representation for the polarization charges. As a result, the desolvation potential behaves as a continuous function of the internuclear distance through the overlap integral between the diffuse atomic orbitals. The Li-F system has been used as a model to illustrate the reliability and usefulness of the proposed formulation. A double well potential for the dissociation of Li-F has been obtained. Barriers to ionization towards an ion pair complex and dissociation have also been obtained. In contrast with previous work reported by Klopman and Andreozzi [15], the present methodology includes the macroscopic dielectric constant ϵ as the unique parameter of the calculation.

Acknowledgments. This work was supported by FONDECYT under contracts No 603/88 and 0835/91. Partial financial support from DTI, University of Chile, Project Q-3071/90-13, is very much appreciated.

References

1. Klopman G (1967) *Chem Phys Lett* 1:200
2. Kollman P, Kuntz I (1976) *J Am Chem Soc* 98:6820
3. Schuster P (1970) *Theoret Chim Acta* 19:212
4. Goscinsky Q, Tapia O (1975) *Mol Phys* 29:1653
5. Constanciel R, Tapia O (1978) *Theoret Chim Acta* 48:75
6. Germer H (1974) *Theoret Chim Acta* 35:273
7. Contreras R, Aizman A (1985) *Int J Quantum Chem* 27:293
8. (a) Warshell A (1979) *J Phys Chem* 83:1640
(b) Warshell A, Levitt M (1976) *J Mol Biol* 103:227
(c) Warshell A, Karplus M (1972) *J. Am Chem Soc* 94:5612
9. Constanciel R, Contreras R (1984) *Theoret Chim Acta* 65:1
10. Contreras R, Gomez J (1984) *J Phys Chem* 88:1905
11. Gomez J, Contreras R (1986) *Int J Quantum Chem* 30:581
12. Poirier R, Petersen M (1990) *Monstergauss Program, Univ of Toronto*
13. Kahn LR, Jeffrey P (1974) *J Chem Phys* 61:3530
14. Kurz J, Farrar JM (1969) *J Am Chem Soc* 91:6057
15. Klopman G, Andreozzi P (1980) *Theoret Chim Acta* 55:77

Hardness Profile and Activation Hardness for Rotational Isomerization Processes. 1. Application to Nitrous Acid and Hydrogen Persulfide

Gloria I. Cárdenas-Jirón, Joaquín Lahsen, and Alejandro Toro-Labbé*

Centro de Mecánica Cuántica Aplicada,[†] Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

Received: September 12, 1994; In Final Form: December 8, 1994[⊗]

A theoretical study of the conformational dependence upon internal rotation of molecular hardness and its correlation with the torsional potential energy is performed for two representative molecules that present rotational isomerization. In order to characterize such correlation, the hardness and potential energy along a torsional angle α are expressed as functional forms ($\eta[\omega]$ and $V[\omega]$, respectively) of a reduced variable $\omega(\alpha) = 1/2(1 - \cos \alpha)$ that gives the statistical weight of the reference conformations along α . Correlations among $\eta[\omega]$ and $V[\omega]$ are then found by splitting $\eta[\omega]$ and $V[\omega]$ into symmetric and asymmetric parts. This leads to a formula defining the activation hardness in terms of the activation energy and the energy difference between two reference conformations. From this formula, we perform a qualitative analysis to characterize the conditions under which the principle of maximum hardness (PMH) holds. The procedure is used to analyze HF *ab initio* results of the internal rotation of nitrous acid (HO-NO) and hydrogen persulfide (HS-SH). For both molecules we have found that the PMH is obeyed.

1. Introduction

Density functional theory has provided the theoretical basis for widely used chemical concepts like electronegativity, hardness, and frontier orbital theory.¹⁻⁶ In a density functional description, a rotational isomerization reaction can be viewed as resulting from reorganization and redistribution of electron density among atoms in a molecule, so that the total number of electrons is conserved even though there may be an intramolecular charge transfer process. On the other hand, rotational isomerization processes can be described in terms of the evolution of the statistical weight of two reference conformations along the torsional variable. This provides a theoretical framework to characterize any intermediate state in terms of data associated with these reference conformations.⁷⁻¹⁶

This paper deals with the study of a *trans* \rightleftharpoons *cis* rotational isomerization process and its representation in terms of the conformational dependence of the potential energy and molecular hardness.¹⁻⁶ We explore the possibility of finding correlations among these two global properties and present numerical results that show the validity of mathematical relationships derived on the basis of an adequate analytic form representing the evolution of the properties along the reaction path.

The *hardness profile* has been recently defined as the change in the hardness of a species with the reaction coordinate.¹⁷ The energy and hardness profiles along a torsional angle are obtained by using a procedure which has been defined in previous papers.⁷⁻¹⁶ This is used to analyze the internal rotation process taking place in nitrous acid (HONO) and hydrogen persulfide (HSSH). These molecules are quite representative because they show an opposite behavior concerning the internal rotation: the potential function describing the rotational isomerization of the former molecule has the shape of a *double-well* potential whereas for HSSH it is a *double-barrier* potential.

One of the simplest molecules that presents rotational isomerization is nitrous acid (HO-NO). Determination of the

torsional potential describing the *trans*-*cis* isomerization process in this molecule has been the subject of recent theoretical^{7,8,11-13,18,19} and experimental²⁰⁻²² works. Both *trans* and *cis* planar conformations correspond to stable isomers that are connected by a barrier located about midway between them. Molecular structures, barrier height, and various electronic properties determined from infrared and microwave spectra²⁰⁻²² and from sophisticated *ab initio* MO calculations^{13,18,19} are available.

On the other hand, compounds containing S-S and S-X bonds serve as prototypes for the S-S linkage in proteins and provide a starting point for understanding the structure of many systems. For this reason, considerable experimental and theoretical efforts have been expended in the study of molecules which contain the S-S unit. The structure of hydrogen persulfide (HS-SH) has been recently investigated experimentally by microwave spectroscopy and by electron diffraction methods^{23,24} and theoretically using different levels of calculation.^{8,9,14} This molecule presents a *gauche* stable conformation about midway between the *trans* and *cis* planar reference conformations, which are unstable isomers.

In section 2.1 we review some general equations for torsional potentials that we need to characterize the energy and hardness profiles. In section 2.2 we obtain the hardness profile along the conformational function ω and its relationship with the energy profile. In section 2.3 we focus our attention on obtaining useful formulas for the activation hardness as a function of energetic data. In section 3 we present and discuss our results, and section 4 contains our concluding remarks.

2. Theory

Since nitrous acid (HONO) and hydrogen persulfide (HSSH) present planar reference isomers (*cis* and *trans*), the conformational dependence upon internal rotation of any global property of these molecules can be represented by an even function of the torsional angle. For example, the torsional potential energy is usually represented by a function $V(\alpha)$, which is written in terms of a Fourier series expansion. On the other hand,

[†] CMCA Contribution No. 17.

[⊗] Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, February 1, 1995.

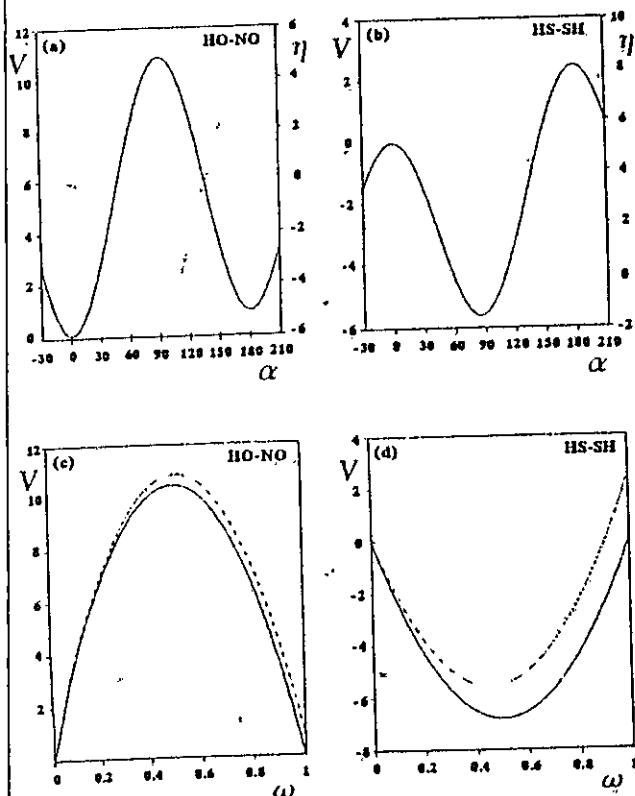


Figure 1. Torsional potential energy (—) and hardness (···) profiles along α for HONO (a) and HSSH (b); and ω -representation of the torsional potential (—, symmetric term; ···, asymmetric term; ---, total function, see eq 5) of HONO (c) and HSSH (d). Energies are in kcal/mol.

molecular hardness, taken from the HOMO–LUMO energy gap, is a scalar global property having the same symmetry as the torsional potential energy, and therefore it can be represented using the same functional dependence on the torsional angle.

2.1. Torsional Potential. In previous papers we have shown that a good model potential describing the internal conversion between two planar reference isomers, say *trans* and *cis*, can be derived from a Fourier expansion to give:^{9–16}

$$V(\alpha) = \frac{1}{4}(k_t + k_c)(1 - \cos^2 \alpha) + \frac{1}{2}\Delta V^\circ(1 - \cos \alpha) \quad (1)$$

The input parameters for this function are the energy difference between the *cis* ($\alpha = 180^\circ$) and *trans* ($\alpha = 0^\circ$, $V(0) = 0.0$) reference isomers (ΔV°) and the force constants associated with the torsional frequencies of these isomers (k_t , k_c). These parameters are determined following the prescription given in our previous works.^{7,8} In short, we need to perform calculations at $\alpha = 0^\circ$ and 10° to obtain k_t and at $\alpha = 170^\circ$ and 180° for k_c . Then, assuming harmonic potentials for the reference wells (or barriers), these four points allow one to estimate their curvatures. Since we are going to use the same approach to describe *double-well* and *double-barrier* torsional potentials, it should be noted that the transition state may correspond to a maximum or minimum of energy (see Figure 1a and b). Therefore the terms *activation energy* and *activation hardness* are properly applied to the first case (*double-well* potentials). However, the formulas for activation energy and hardness that we are going to derive in this section also applied for *double-barrier* potentials.

The transition state associated to the potential $V(\alpha)$ defined in eq 1 is found to be located at an angle α_0 such that $(dV/d\alpha)_{\alpha_0} = 0$, thus leading to

$$\cos \alpha_0 = -\frac{\Delta V^\circ}{k_t + k_c} \quad (2)$$

The above equation leads to the following expression for the potential barrier or activation energy:

$$\Delta V^\ddagger \equiv V(\alpha_0) = \frac{1}{4}(k_t + k_c) + \frac{1}{2}\Delta V^\circ + \frac{(\Delta V^\circ)^2}{4(k_t + k_c)} \quad (3)$$

Since the first term in eq 1 is symmetric with respect to $\alpha = 90^\circ$ whereas the second term is not, we can write $V(\alpha)$ as split into two contributions, a symmetric and an asymmetric one:

$$V(\alpha) = V_s(\alpha) + V_a(\alpha) \quad (4)$$

with $V_s(\alpha) = \frac{1}{4}(k_t + k_c)(1 - \cos^2 \alpha)$ and $V_a(\alpha) = \frac{1}{2}\Delta V^\circ(1 - \cos \alpha)$. Furthermore, instead of using α as an independent variable, we introduce a reduced functional variable $\omega(\alpha) = \frac{1}{2}(1 - \cos \alpha)$ that varies from 0 (*trans*) to 1 (*cis*) to describe the change in energy and hardness for the internal rotation process. The interest of using the ω -representation for the internal rotation (in previous papers we have defined $\omega(\alpha)$ as the *conformational function*^{13,16}) is that since $\omega(\alpha)$ gives the statistical weight of a given reference conformation along α , the potential energy associated to a rotational isomerization process can be defined by specifying the relative distribution of reference isomers along the reaction path. On the other hand, it greatly simplifies the whole treatment we are going to develop in the next sections. In particular, this helps very much to characterize the transition state in terms of the parameter β , which is defined as $\beta \equiv \omega(\alpha_0) = \frac{1}{2}(1 + \Delta V^\circ/(k_t + k_c))$. The parameter β is known as the Brønsted coefficient, and physically it represents a measure of the degree of resemblance of the transition state with respect to the product.^{13,25} Therefore, using ω in eq 1 and following the partition of eq 4, we have

$$V[\omega] = V_s[\omega] + V_a[\omega] \\ = (k_t + k_c)[1 - \omega]\omega + \Delta V^\circ\omega \quad (5)$$

The first term in eq 5 describes a symmetric parabola with respect to $\omega = \frac{1}{2}$, whereas the second term is a straight line along ω (see Figure 1c and 1d).

2.2. Correlation between Hardness and Potential Energy Profiles. Recent works based on density functional theory have developed the concept of molecular hardness, which, by the finite-difference approximation, is given by the following operational formula:^{1–6}

$$\eta \approx \frac{1}{2}(I - A) \quad (6)$$

where I is the ionization potential and A is the electron affinity. These quantities can be directly obtained from Hartree–Fock molecular orbital calculations following Koopmans' theorem. For closed-shell species, η can be written as

$$\eta = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}) \quad (7)$$

where $\epsilon_{\text{HOMO}} = -I$ and $\epsilon_{\text{LUMO}} = -A$ are the energies of the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital, respectively.

The hardness profile along α may be described by an analytic function similar to that defining $V(\alpha)$ in eq 1. This can be done because η , being a scalar global property, can be represented by any function fulfilling the requirements due to the symmetry

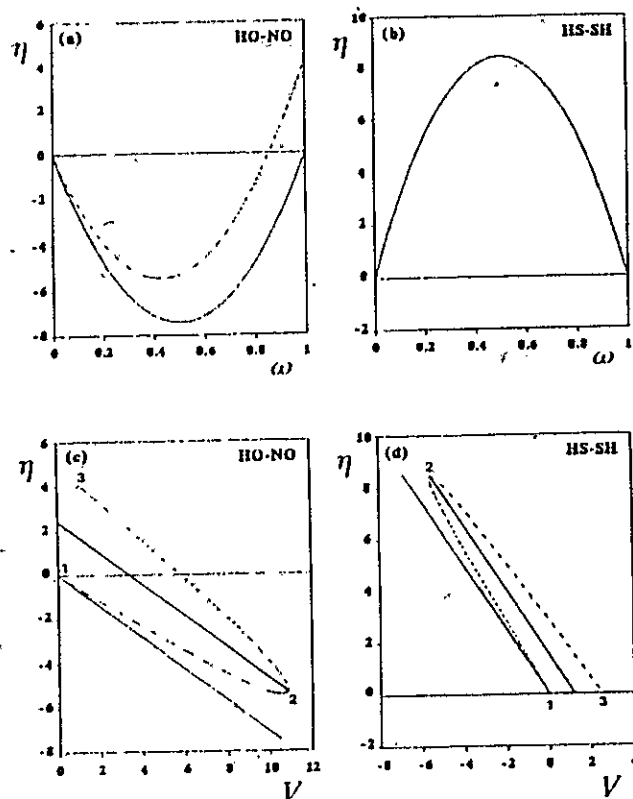


Figure 2. ω -Dependence of the molecular hardness for HONO (a) and HSSH (b) and representation of $\eta[\omega]$ vs $V[\omega]$ for HONO (c) and HSSH (d): (—) symmetric term; (···) asymmetric term; and (---) total function. The bisecting straight lines correspond to the pointwise average hardness along $V[\omega]$. Energies are in kcal/mol. In parts c and d the numbers indicate the position of the three conformations of interest (1, *trans*; 2, *transition state*; 3, *cis*).

elements of the molecule. Equation 1 contains such symmetry requirements. However, in the search of correlations between η and V , the ω -representation is more appropriate than the usual α -representation, and then we define $\eta[\omega]$ by using the same analytic function as for $V[\omega]$, which applied to hardness leads to

$$\begin{aligned} \eta[\omega] &= \eta_s[\omega] + \eta_a[\omega] \\ &= (l_t + l_c)[1 - \omega]\omega + \Delta\eta^\circ\omega \end{aligned} \quad (8)$$

where $\Delta\eta^\circ$, l_t , and l_c are the input parameters defining $\eta[\omega]$ and have the same meaning that ΔV° , k_t , and k_c have for $V[\omega]$. As for $V[\omega]$, the first term in eq 8 describes a symmetric parabola with respect to $\omega = 1/2$, whereas the second term is a straight line along ω (see Figure 2a and b).

From eq 5 we can write

$$[1 - \omega]\omega = \frac{V_s[\omega]}{(k_t + k_c)} \quad (9)$$

and

$$\omega = \frac{V_a[\omega]}{\Delta V^\circ} \quad (10)$$

Replacing the above equations in eq 8, we obtain

$$\chi \quad \eta[\omega] = \frac{l_t + l_c}{k_t + k_c} V_s[\omega] + \frac{\Delta\eta^\circ}{\Delta V^\circ} V_a[\omega] \quad (11)$$

Now, defining $\zeta_s[\omega] = m_s V_s[\omega]$ and $\zeta_a[\omega] = m_a V_a[\omega]$ such that

$$m_s = \frac{l_t + l_c}{k_t + k_c} \quad (12)$$

and

$$m_a = \frac{\Delta\eta^\circ}{\Delta V^\circ} \quad (13)$$

we can rationalize the complete graphic evolution of $\eta[\omega]$ along $V[\omega]$ in terms of a *dynamic* combination of ζ_s and ζ_a in the sense of a pointwise sum along $V_s[\omega]$ and $V_a[\omega]$:

$$\chi \quad \eta[\omega] = \zeta_s[\omega] + \zeta_a[\omega] \quad (14)$$

For symmetric cases ($V_a[\omega] = 0, \forall \omega$) $\eta[\omega]$ is defined by ζ_s and so it depends linearly on $V[\omega]$ whereas for asymmetric cases the *dynamic* combination of ζ_s and ζ_a gives rise to a parabolic form which is quite difficult to rationalize but can be understood by analyzing separately ζ_s and ζ_a (see Figure 2c and d). The most important point to characterize in a chemical reaction is the transition state, which energetically is well defined through eq 3. It will be shown in the following section that the above formulas defining $\eta[\omega]$ allow one to derive expressions for the activation hardness in terms of the Brønsted coefficient and energetic parameters.

2.3. Activation Hardness. Now, to characterize the hardness at the transition state, we need to evaluate $\eta[\omega]$ at $\omega = \beta = 1/2(1 + \Delta V^\circ/(k_t + k_c))$. First, using eq 3 in eqs 9 and 10, we obtain for $V_s[\beta]$ and $V_a[\beta]$

$$V_s[\beta] = \Delta V^\circ - \frac{1}{2}\Delta V^\circ - \frac{(\Delta V^\circ)^2}{2(k_t + k_c)} \quad (15)$$

and

$$V_a[\beta] = \frac{1}{2}\Delta V^\circ + \frac{(\Delta V^\circ)^2}{2(k_t + k_c)} \quad (16)$$

Substituting eqs 15 and 16 into eq 11, we obtain the activation molecular hardness:

$$\Delta\eta^\ddagger = m_s\Delta V^\ddagger - (m_s - m_a)\beta\Delta V^\circ \quad (17)$$

This equation relates the activation hardness to the activation energy (ΔV^\ddagger) and the energy difference between the reference isomers (ΔV°). An expression relating $\Delta\eta^\ddagger$ to ΔV^\ddagger was found by Zhou and Parr for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution.²⁶ At the HMO level, they found that the activation hardness is the negative of half the change in energy going from reactant to transition state. The first term in eq 17 reminds us of the linear relationship between activation hardness and barrier height found by Zhou and Parr.²⁶ However, since we are considering an equilibrium between reactant and product, passing through a transition state, the activation hardness of eq 17 contains an additional term involving the energy difference between products and reactants (ΔV°).

Note that the activation hardness defined in eq 17 is relative to a reference value defined at $\omega = 0$. However, eq 17 can be rearranged in order to obtain a general expression that gives a direct comparison between the absolute hardness of the transition state (η^\ddagger) and those of the reference conformations (η_i and η_f). To do so we replace m_a by $\Delta\eta^\circ/\Delta V^\circ$ and take $\Delta\eta^\circ = (\eta_f - \eta_i)$ and $\Delta\eta^\ddagger = (\eta^\ddagger - \eta_i)$, thus obtaining

$$\eta^\ddagger = (1 - \beta)\eta_i + \beta\eta_f - m_s\beta\Delta V^\circ + m_s\Delta V^\ddagger \quad (18)$$

where η_i and η_f stand for the hardness of the initial and final reference conformations.

The first two terms in eq 18 correspond to the weighted average of the hardnesses of the reference conformations. The leading term of the equation is $m_s \Delta V^\ddagger$. The maximum hardness principle,^{5,6} for double-well potentials, is obeyed only in cases where $m_s \Delta V^\ddagger < 0$. For double-barrier potentials, it is verified when $m_s \Delta V^\ddagger > 0$. To analyze these situations and obtain qualitative results from eq 18, we must better define the slope m_s . Substituting eq 13 into eq 17, we obtain an alternative definition of m_s :

$$m_s = \frac{\Delta \eta^\ddagger - \beta \Delta \eta^\circ}{\Delta V^\ddagger - \beta \Delta V^\circ} \quad (19)$$

A qualitative analysis of m_s from eq 19 indicates systems where the maximum hardness principle is valid. Let us consider the general cases in which we are interested in this paper: (a) For double-well potentials (HONO), $(k_i + k_c) > 0 \rightarrow \Delta V^\ddagger > \beta \Delta V^\circ > 0$; therefore, the maximum hardness principle is only obeyed if $m_s < 0$, leading to $(l_i + l_c) < 0 \rightarrow \Delta \eta^\ddagger < \beta \Delta \eta^\circ$, and we obtain from eq 18 $\eta^\ddagger \ll \eta_i$ and $\eta^\ddagger \ll \eta_f$. (b) For double-barrier potentials (HSSH), $(k_i + k_c) < 0 \rightarrow \Delta V^\ddagger < \beta \Delta V^\circ < 0$; therefore, the maximum hardness principle will be obeyed only if $m_s < 0$, leading to $(l_i + l_c) > 0 \rightarrow \Delta \eta^\ddagger > \beta \Delta \eta^\circ$. In this case, we obtain $\eta^\ddagger \gg \eta_i$ and $\eta^\ddagger \gg \eta_f$ (remember that in this case the initial and final states correspond to unstable conformations). In discussing the numerical results for HONO and HSSH, we will see that this principle is verified in both molecules.

Until now we have developed a methodology aimed at characterizing the activation hardness from energetic data (eqs 17 and 18); however, nothing has been said about the parabolic form of the η -vs- V curve. This curve can be analyzed by making the analogy with the law of rectilinear diameters that is usually used to obtain critical densities from a liquid-vapor coexistence curve. The parabolic η -vs- V curve can be seen as a *trans-cis* coexistence curve in which there are two values of ω for a given energy, at the *trans* and *cis* regions. As for the liquid-vapor coexistence curve, the pointwise average ($\bar{\eta}$) of η along $V[\omega]$ is a linear function of $V[\omega]$ and the slope of such a straight line is m_s . Furthermore, the use of eq 11 for two ω values, say ω_i and ω_j , such that $V[\omega_i] = V[\omega_j] = \bar{V}_{ij}$, leads to the average hardness:

$$\bar{\eta}_{ij} = \bar{\eta}(\omega_i, \omega_j) = \frac{1}{2}[\Delta \eta^\circ - m_s \Delta V^\circ](\omega_i + \omega_j) + m_s \bar{V}_{ij} \quad (20)$$

Of course $\bar{\eta}_{ij}$ does not have physical meaning; however, at the transition state (*i.e.* $\omega_i = \omega_j = \beta$) it becomes $\Delta \eta^\ddagger$. Equation 20 is an independent expression that can be used to obtain the following operational definition for m_s :

$$m_s = \frac{\bar{\eta}_{ij} - \frac{1}{2}(\omega_i + \omega_j)\Delta \eta^\circ}{\bar{V}_{ij} - \frac{1}{2}(\omega_i + \omega_j)\Delta V^\circ} \quad (21)$$

Therefore, for a given pair (ω_i, ω_j) provided that $\bar{V}_{ij} = V[\omega_i] = V[\omega_j]$, it would be possible to compute $\eta[\omega_i]$ and $\eta[\omega_j]$ to obtain $\bar{\eta}_{ij}$ and therefore m_s . What is interesting in eq 21 is that it can be used as an independent test of eq 12. Combining eqs 19 and 21, we obtain a new expression for the activation hardness:

TABLE 1: Input Data ($k_i, k_c, \Delta V^\circ$) and ($l_i, l_c, \Delta \eta^\circ$) Used To Define $V[\omega]$ and $\eta[\omega]$, and Resulting Properties That Characterize the Conformational Dependence upon Internal Rotation of Torsional Potential and Molecular Hardness^a

property	HO-NO ^b	HS-SH ^c
k_i	19.03	-9.47
k_c	23.17	-18.04
ΔV°	0.83	2.53
l_i	-7.05	16.87
l_c	-22.88	17.33
$\Delta \eta^\circ$	4.23	-0.03
β	0.51	0.46
β_{opt}	0.50	0.50
m_s	-0.71	-1.24
m_s^{opt}	-0.72	-2.02
m_s	5.10	-0.01
ΔV^\ddagger	10.97	-5.67
E^\ddagger	10.09	-5.84
$\Delta \eta^\ddagger$	-5.33	8.46
$\Delta \eta^\ddagger_{opt}$	-4.80	14.31
$\Delta \eta^\ddagger_{SCF}$	-4.74	16.32

^a (k_i, k_c) and (l_i, l_c) are in kcal/(mol·rad²); energies are in kcal/mol. ^b 6-31G. ^c 6-31+G*.

$$\Delta \eta^\ddagger = \beta \Delta \eta^\circ + \frac{\left[\bar{\eta}_{ij} - \frac{1}{2}(\omega_i + \omega_j)\Delta \eta^\circ \right]}{\left[\bar{V}_{ij} - \frac{1}{2}(\omega_i + \omega_j)\Delta V^\circ \right]} (\Delta V^\ddagger - \beta \Delta V^\circ) \quad (22)$$

In summary, we have two alternative expressions for m_s , given by eqs 12 and 21, to be used in obtaining the activation hardness through eqs 17 or 22. It is worth mentioning that the methodology developed in this section is valid to be used to correlate any global property with the potential energy, provided that both properties be represented by the same analytic form. In the next section we are going to analyze HF-*ab initio* results for HONO and HSSH in the light of the above relationships between hardness and torsional potential.

3. Results and Discussion

In order to determine the input parameters needed to define $V[\omega]$ and $\eta[\omega]$, we have performed SCF *ab initio* calculations at the HF level using the *Monstergauss* package.²⁷ In HONO a standard 6-31G basis set was used to determine electronic structures and optimized molecular geometries of the reference conformations and the transition state connecting them. For HSSH we used the same 6-31G basis set but we added s and p diffuse functions and d polarization functions on the sulfur atoms. The optimized molecular geometries of both molecules obtained through the above-mentioned calculations have been analyzed in previous papers, and they show an overall good agreement with experimental results.^{11,13,14}

Potential energy functions were built up following the procedure we have depicted in previous papers.⁹⁻¹⁶ Molecular hardness along ω was obtained taking the HOMO-LUMO energy gap following Koopmans' theorem and using the same strategy as for $V[\omega]$. In the remainder of the paper, we will concentrate our analysis on $\eta[\omega]$ in terms of its relationships with $V[\omega]$ without further attention on the accuracy of the approximations involved in calculating the reference energies and hardnesses, but keeping in mind that they are reasonably well described.

In Table 1 we show the input data we need to represent analytically the energy and hardness profiles. In parts a and b of Figure 1 we display the corresponding curves $V(\alpha)$ and $\eta(\alpha)$ for HO-NO and HS-SH, respectively. It is interesting to note that for both molecules the principle of maximum hardness

(PMH)^{5,6} is obeyed. A minimum value for the molecular hardness is found for the unstable isomers. Note that the displayed values are relative with respect to $V(\alpha=0) = 0.0$ and $\eta(\alpha=0) = 0.0$ and therefore $\eta(\alpha)$ may appear to have negative values. A recent study²⁸ of hardness profiles under internal rotation should be mentioned in which the same result concerning the PMH for another series of molecules is reported. Parts c and d of Figure 1 display the ω -dependence of the torsional energy, split into its symmetric and asymmetric contributions. In Figure 1c and 1d, symmetric parabola appear due to the symmetric term $V_s[\omega]$, while the asymmetric term $V_a[\omega]$ is represented by a straight line. The resulting function is therefore an asymmetric parabola.

In Figure 2 is displayed the evolution of the molecular hardness vs ω and $V[\omega]$. Parts a and b of Figure 2 show the parabolas characterizing the molecular hardness profiles of HONO and HSSH, respectively. It should be noted that HSSH shows a quite symmetric behavior because m_s in this molecule is very small, as shown in Table 1. Parts c and d of Figure 2 show the evolution of $\eta[\omega]$ along $V[\omega]$. In the $\{\eta, V\}$ space both molecules present an opposite behavior. Isomerization processes going from one stable conformation to another stable conformation (HO-NO) lead to an *anticlockwise* path: *trans* (1) \rightarrow *transition state* (2) \rightarrow *cis* (3). In contrast to this, in cases where the reference conformations are unstable isomers (HS-SH), a *clockwise* path connecting such conformations is found. In our representation the parameters m_s and m_a characterize the isomerization reaction. They are defined in eqs 12 and 21 for m_s and eq 13 for m_a and quoted in Table 1. The straight lines defined by the pointwise average hardness along $V[\omega]$ are also displayed in Figure 2c and d. For both molecules, we have calculated m_s using eqs 12 and 21 and found that they do not differ significantly from each other. This result shows the autoconsistency of the method, but it needs further verification with respect to independent data.

To test our methodology against independent data, we have computed three additional energy-points for each molecule. Two of them have been chosen in the vicinity of the transition state. For HONO these are $\omega_i = 0.43$ and $\omega_j = 0.62$ ($\alpha_i = 82^\circ$ and $\alpha_j = 104^\circ$) with $\bar{V}_{ij} = V[\omega_i] = V[\omega_j] = 9.77$ kcal/mol, leading to $\bar{\eta}_{ij} = -4.62$ kcal/mol. In the case of HSSH these points correspond to $\omega_i = 0.41$ and $\omega_j = 0.59$ ($\alpha_i = 80^\circ$ and $\alpha_j = 100^\circ$) with $V[\omega_i] = V[\omega_j] = -5.62$ kcal/mol, leading to $\bar{\eta}_{ij} = 13.86$ kcal/mol. A third point for each molecule was obtained by optimizing the transition state of HONO and the *gauche* stable conformation in HSSH. Therefore we obtain new optimized parameters for the Brønsted coefficient and the activation energy (β_{opt} , E^\ddagger). Also we obtain a new value for the activation hardness ($\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$) that will be used later as a reference value. Note that the ΔV^\ddagger and $\Delta\eta^\ddagger$ values displayed in Table 1 are results obtained from eqs 3 and 17, and since they were not obtained from direct *ab initio* calculations, they should be compared with E^\ddagger and $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$, respectively. This last quantity will be used to test the validity of the relationship between hardness and activation energy given by eq 17.

The average values of the hardness and energy at ω_i and ω_j were used in eq 21 to obtain a new value for m_s for both molecules. These are called m_s^{opt} and are displayed in Table 1. We note that for HONO the new m_s value ($m_s^{opt} = -0.72$) is consistent with the old one ($m_s = -0.71$). However in HSSH there is a small difference between them ($m_s^{opt} = -2.02$ and $m_s = -1.24$). Since m_s can be related to β (see eq 12 and the definition of β), the difference in m_s observed in HSSH is partially due to the fact that the optimized position of the transition state changes by a few degrees with respect to the

one predicted by eq 2 ($\beta = 0.46$ and $\beta_{opt} = 0.50$). In HONO, β_{opt} changes quite slightly with respect to the predicted value and so the m_s 's remain constant.

Now we use in eq 17 the optimized parameters (E^\ddagger , β_{opt} , m_s^{opt}) together with ΔV^\ddagger to determine the corresponding *optimized* activation hardness ($\Delta\eta_{opt}^\ddagger$). These values are quoted in Table 1. The values of $\Delta\eta_{opt}^\ddagger$ are in very good agreement with respect to $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$. It should be noted that the agreement between $\Delta\eta_{opt}^\ddagger$ and $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$ in HONO is excellent even though the activation energy predicted by eq 3 does not show a similar agreement with E^\ddagger . In HSSH the ΔV^\ddagger value is very close to the optimized one but the activation hardnesses are not. The deviation of $\Delta\eta_{opt}^\ddagger$ (14.31 kcal/mol) with respect to $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$ (16.32 kcal/mol) is small and is probably due to the parameter $\Delta\eta^\circ$, which in this case corresponds to the difference in hardness of two unstable conformations. However, our results of $\Delta\eta_{opt}^\ddagger$ shown in Table 1 is much better than the original value ($\Delta\eta^\ddagger = 8.46$ kcal/mol), showing the validity of eq 17 in predicting the activation hardness provided that the correct parameters are used.

Our results for HONO and HSSH show that the equations used to determine m_s and $\Delta\eta^\ddagger$ are correct. However, when starting from unstable reference conformations (*double-barrier*), there is a risk that the HOMO-LUMO energy gap will not be well defined. If this is so and to minimize the error that a bad description of the HOMO-LUMO energy gap may produce on $\Delta\eta^\ddagger$, m_s should be calculated by using eq 21 instead of eq 12, choosing ω_i and ω_j at the vicinity of $\omega = \beta$, which in this case is a stable conformation.

4. Summary and Concluding Remarks

The present work has been concerned with a new description of isomerization processes within the framework of the evolution of the statistical weight of the reference conformations along the torsional variable. The formalism is based upon an analytic form representing the evolution of a given global property along the reaction path. The novel feature has been the correlations found between molecular hardness and torsional potential and the quantitative characterization of the activation hardness and the maximum hardness principle. The procedure depicted in this paper allows a complete rationalization of the behavior of global properties along the internal rotation process, provided that their dependence upon the torsional angle be given by eq 1. For *double-well* potentials, our procedure allows one to define the activation hardness in terms of the energy difference between the stable isomers and the barrier height (eq 17 or 22). The same expressions were used in *double-barrier* isomerization reactions for determining the value of hardness at the *gauche* stable conformation.

It has been shown that the use of a reduced reaction coordinate varying from 0 to 1 greatly simplified the task of rationalizing a chemical reaction. The method outlined in this paper may be adapted to be applied to other kinds of chemical reactions. On the other hand, the whole methodology remains valid to be used to correlate any global property with the potential energy, provided that both properties be represented by the same analytic form adapted to the symmetry requirements of the system.

Acknowledgment. This work was supported by FOND-ECYT through Project No. 0835/91.

References and Notes

- (1) Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7512.
- (2) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 6801.
- (3) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.

- (4) Parr, R. G.; Zhou, Z. *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 256.
- (5) Parr, R. G.; Chattaraj, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1854.
- (6) Pearson, R. G.; Palke, W. E. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 3283.
- (7) Toro-Labbé, A. *THEOCHEM* 1988, 180, 209.
- (8) Cárdenas-Jirón, G. I.; Cárdenas-Lailhacar, C.; Toro-Labbé, A. *THEOCHEM* 1990, 210, 279.
- (9) Cárdenas-Lailhacar, C.; Toro-Labbé, A. *Theor. Chim. Acta* 1990, 76, 411.
- (10) Bock, Ch. W.; Toro-Labbé, A. *THEOCHEM* 1991, 232, 239.
- (11) Cárdenas-Jirón, G. I.; Toro-Labbé, A. *An. Quím. (Madrid)* 1992, 88, 43.
- (12) Cárdenas-Jirón, G. I. M.Sc. Thesis, University of Chile, Santiago, 1993.
- (13) Cárdenas-Jirón, G. I.; Letelier, J. R.; Maruani, J.; Toro-Labbé, A. *Mol. Eng.* 1992, 2, 17.
- (14) Cárdenas-Jirón, G. I.; Cárdenas-Lailhacar, C.; Toro-Labbé, A. *THEOCHEM* 1993, 282, 113.
- (15) Cárdenas-Jirón, G. I.; Toro-Labbé, A. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 222, 8.
- (16) Cárdenas-Jirón, G. I.; Toro-Labbé, A. Bock, Ch. W.; Maruani, J. In *Structure and Dynamics of Non-Rigid Molecular Systems*; Smeyers, Y. G., Ed.; Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, 1994; pp 97-120.
- (17) Datta, D. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 2409.
- (18) Darsey, J. A.; Thompson, D. L. *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 3168.
- (19) Letelier, J. R.; Toro-Labbé, A.; Utreras-Díaz, C. *Spectrochim. Acta* 1991, A47, 29.
- (20) Cox, A. P.; Brittain, A. H.; Finnigan, D. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1971, 61, 2179.
- (21) McGraw, G. E.; Bernitt, D. L.; Hisatune, I. C. *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 1392.
- (22) Deeley, C. M.; Mills, I. M. *Mol. Phys.* 1985, 54, 23.
- (23) Herbst, E.; Winnewisser, G. *Chem. Phys. Lett.* 1989, 155, 572.
- (24) Herbst, E.; Winnewisser, G.; Yamada, K. M. T.; DeFrees, D. J.; McLean, A. D. *J. Chem. Phys.* 1989, 91, 5905.
- (25) Leffler, J. E. *Science* 1953, 117, 340.
- (26) Zhou, Z.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5720.
- (27) Peterson, M. R. *Monstergauss*; Department of Chemistry, University of Toronto: Toronto, Ontario, Canada.
- (28) Chattaraj, P. K.; Nath, S.; Sannigrahi, A. B. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 9143.

JP942439H