

UCH-FC
MAG-12
C 266

C.1

Dinámica de la Rotación Interna en Sistemas Moleculares de un Rotor

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Magister en Ciencias Químicas

Facultad de Ciencias

por

GLORIA INES CARDENAS JIRON

-1993-

01-0206521

Director de Tesis: Dr. Alejandro Toro Labbé



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS

INFORME DE APROBACION
TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por la Candidata:

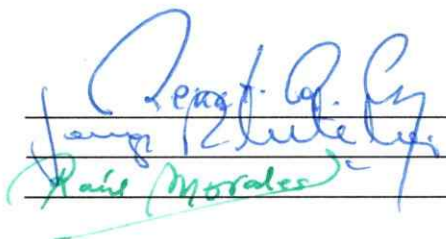
GLORIA INES CARDENAS JIRON

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar al Grado de Magister en Ciencias Químicas.

Director de Tesis:
Prof. Dr. Alejandro Toro Labbé



Comisión Informante de Tesis:
Prof. Dr. Renato Contreras
Prof. Dr. Ricardo Letelier
Prof. Dr. Raúl G.E. Morales



1993

*A mis encantadores padres, quienes con la ayuda de Dios,
contribuyeron en mi formación personal y profesional.*

*Y especialmente a mi esposo Edgardo,
quien me brindó siempre todo
su apoyo y comprensión.*

Agradecimientos

Deseo expresar mis agradecimientos a las siguientes personas, quienes han colaborado en el desarrollo de esta Tesis:

- A mi director de Tesis Dr. Alejandro Toro Labbé, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, quien dedicó gran parte de su tiempo en favor de mi formación profesional. Su valiosa ayuda ha sido determinante en el aprendizaje que he adquirido, tanto para la realización de este trabajo de investigación, como para la publicación de los artículos incluidos en esta Tesis.
- Al Dr. Renato Contreras de la Facultad de Ciencias, al Dr. Ricardo Letelier de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, y al Dr. Raúl G.E. Morales de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, por sus valiosas críticas y sugerencias para este trabajo.
- Al Prof. José Rogan y al Dr. Miguel Lagos, ambos de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, por las facilidades y asesorías computacionales otorgadas durante el desarrollo de esta Tesis.
- Al Dr. Roberto Rosas y a la Dra. Leonor Contreras, ambos de la Universidad de Santiago, por el tiempo computacional otorgado para la realización de algunos de los cálculos presentados en esta Tesis.
- A los Profesores Yves G. Smeyers (CSIC, Madrid) y Jean Maruani (CNRS, París) por su interés en este trabajo y sus estimulantes discusiones científicas.
- A mis compañeros de grupo, María Paz Benavides y Cristián Cárdenas, por su amistad y estímulo.
- A la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile por la Beca de Colaboración Académica otorgada entre los años 1988-91.
- A la Dirección de Postgrado y Post-Título de la Universidad de Chile por el financiamiento otorgado a través del Proyecto N° 007-1991.
- Esta Tesis ha sido realizada en el marco de los siguientes Proyectos FONDECYT: N° 1175/89 y N° 0835/91.

Indice de Contenidos

Resumen	<i>i</i>
Indice de Tablas	<i>ii</i>
Leyenda de las Figuras	<i>vi</i>
1 INTRODUCCION	1
2 TEORIA	10
2.1 Introducción	10
2.2 Cálculos <i>ab-initio</i>	14
2.3 Determinación de Potenciales Torsionales	24
2.3.1 Representación del Potencial de <i>Fourier</i>	24
2.3.2 Potenciales Locales y Funciones Conformacionales	32
2.3.3 Correcciones al Potencial Torsional Aproximado $V_0(\alpha)$	36
2.3.3.1 Contribución $V_1(\alpha)$	36
2.3.3.2 Contribución $V_2(\alpha)$	40
2.3.4 Barreras de Rotación	43
2.3.5 Funciones de Potencial Reducidas	46
2.3.6 Definición de Propiedades Locales	47
2.4 Métodos de Cálculo	50

2.4.1 Formas Analíticas para $V(\alpha)$	51
2.4.2 Programas Computacionales	53
2.5 Procedimiento Computacional	54
3 RESULTADOS Y DISCUSION	57
3.1 Estructuras Moleculares	57
3.1.1 HONO: Efecto de la base de orbitales atómicos	57
3.1.2 Serie de moléculas HXNX	58
3.1.3 Serie de moléculas FXNX	63
3.2 Potencial Torsional	70
3.2.1 HONO: Efecto de la base de orbitales atómicos	70
3.2.2 Serie de moléculas HXNX	78
3.2.3 Serie de moléculas FXNX	86
3.3 Estado de Transición Aproximado y Barreras de Rotación	95
3.3.1 HONO: Efecto de la base de orbitales atómicos	95
3.3.2 Serie de moléculas HXNX	98
3.3.3 Serie de moléculas FXNX	104
3.4 Funciones de Potencial Reducido	108
3.5 Naturaleza del Potencial Torsional	117

4 CONCLUSIONES	129
Apéndice 1: Energías <i>ab-initio</i> de Referencia	132
Apéndice 2: Teoría de Orbitales Moleculares	134
Apéndice 3: Índice de Publicaciones	156
Referencias	158

Indice de Tablas

- **Tabla 1:** Clasificación de las propiedades moleculares según sus características físicas y matemáticas 11
- **Tabla 2:** Parámetros geométricos completamente optimizados para las conformaciones *trans* (t), *cis* (c) y estado de transición (ts) de la molécula de HONO a distintos niveles de aproximación. Longitudes de enlace en Å. Angulos diedros y de enlace en grados 61
- **Tabla 3:** Parámetros geométricos completamente optimizados para las conformaciones *trans* (t), *cis* (c) y estado de transición (ts) de las moléculas HONS, HSNO y HSNS. Longitudes de enlace en Å. Angulos diedros y de enlace en grados 62
- **Tabla 4:** Parámetros geométricos completamente optimizados para las conformaciones *trans* (t), *cis* (c) y estado de transición (ts) de la serie de moléculas FXNX (X=O,S). Longitudes de enlace en Å. Angulos

diedros y de enlace en grados	66
• Tabla 5: Datos de entrada, parámetros de potencial y propiedades asociadas a la conversión interna de HONO a distintos niveles de aproximación SCF. Constantes de fuerza torsional k_t y k_c en $kcal/molrad^2$, Coeficientes de potencial, ΔV° y ΔV^\ddagger en $kcal/mol$). σ y σ^* son las desviaciones standard no reducida y reducida, respectivamente. α'_0 y α_0 corresponden a la posición del estado de transición aproximada y exacta, respectivamente	72
• Tabla 6: Datos de entrada, parámetros de potencial y propiedades de potencial torsional resultantes para la rotación interna de la serie de moléculas HXNX. Constantes de fuerza torsional k_t y k_c en $kcal/molrad^2$, Coeficientes de potencial, ΔV° y ΔV^\ddagger en $kcal/mol$. σ y σ^* son las desviaciones standard no reducida y reducida, respectivamente. α'_0 y α_0 corresponden a la posición del estado de transición aproximada y exacta, respectivamente	81

- **Tabla 7:** Datos de entrada, parámetros de potencial y propiedades de potencial torsional resultantes para la rotación interna de la serie de moléculas FXNX. Constantes de fuerza torsional k_t y k_c en $kcal/molrad^2$, Coeficientes de potencial, ΔV° y ΔV^\ddagger en $kcal/mol$. σ y σ^* son las desviaciones standard no reducida y reducida, respectivamente. α'_0 y α_0 corresponden a la posición del estado de transición aproximada y exacta, respectivamente 91

- **Tabla 8:** Barreras de rotación ($kcal/mol$) y densidades electrónicas de Mulliken correspondientes al enlace torsional del estado de transición (α_0) en la serie de moléculas HXNX 100

- **Tabla 9:** Parámetros de entrada para determinar las barreras de torsión reducidas, posición del estado de transición y valores de ΔV° para las moléculas HONO, HONS, FONO y FONS. Energías no reducidas en $kcal/mol$ 116

- **Tabla 10:** Parámetros definiendo las formas analíticas que representan la dependencia conformacional respecto a la rotación interna del potencial torsional y la densidad electrónica local asociada a la región *bond* O-N y *space* de la molécula HONO^a. Constantes de fuerza (k_t, k_c) en *kcal/mol rad²*, ΔV° y V_{ref} en *kcal/mol* 122

- **Tabla 11:** Estabilidades relativas, alturas de barrera *trans* y constantes de fuerza torsionales totales y locales para la molécula HONO^a. Energías están dadas en *kcal/mol* y constantes de fuerza torsionales en *kcal/mol rad²* 126

Leyenda de las Figuras

- **Figura 1:** Representación de los potenciales locales asociados a reactivos y productos 27
- **Figura 2:** Representación de la dependencia en α de las funciones conformacionales 35
- **Figura 3:** Contribuciones al potencial torsional $V_0(\alpha)$ (—) y $V_1(\alpha)$ (- - -) en *kcal/mol*: (a) HONO: (k_r, k_p) positivos (b) HSSH: (k_r, k_p) negativos 37
- **Figura 4:** Contribuciones al potencial torsional $V_0(\alpha)$ (—) y $V_1(\alpha)$ (- - -) en *kcal/mol*: (a) Butano: n° par de puntos críticos entre las conformaciones de referencia. (b) Cloruro de oxalil: sin puntos críticos entre las conformaciones de referencia 39
- **Figura 5:** Potencial torsional de HONO, $V(\alpha)$ (—), y contribuciones

- $V_0(\alpha)$ (- - -) y $V_1(\alpha)$ (\cdots) a distintos niveles *ab-initio*. (a) STO-3G; (b) 4-31G; (c) 6-31G*. Energías en *kcal/mol* 73
- **Figura 6:** Representación de las interacciones intramoleculares presentes en las conformaciones *trans* y *cis* de HONO 74
 - **Figura 7:** Funciones de potencial torsional para la serie de moléculas HXNX, en su forma total $V(\alpha)$ (—) y particionada $V_0(\alpha)$ (- - -), $V_1(\alpha)$ (\cdots). (a) HONO; (b) HONS; (c) HSNO; (d) HSNS. Energías en *kcal/mol* 80
 - **Figura 8:** Funciones de potencial torsional para la serie de moléculas FXNX, en su forma total $V(\alpha)$ (—) y particionada $V_0(\alpha)$ (- - -), $V_1(\alpha)$ (\cdots). (a) FONO; (b) FONS; (c) FSNO; (d) FSNS. Energías en *kcal/mol* 88
 - **Figura 9:** Diferencia entre las funciones de potencial torsional $V(\alpha)$

- ab-initio* y experimental para la molécula HONO/4-31G. (a) Potenciales no reducidos (—); (b) Potenciales reducidos (- - -) 111
- **Figura 10:** Potenciales torsionales reducidos $V^*(\alpha)$ de las moléculas: (a) HONO (—), (b) HONS (- - -), (c) FONO (···) y (d) FONS (—) 113
 - **Figura 11:** Comparación de los potenciales locales: $V^b(\alpha)$ (- - -) y $V^s(\alpha)$ (···) respecto al potencial total $V(\alpha)$ (—) para la molécula HONO al nivel de aproximación 4-31G 123
 - **Figura A2-1:** Diagrama de configuración electrónica 147

Resumen

Presentamos un método químico-matemático para el análisis de potenciales torsionales en moléculas que presentan un grado de libertad rotacional. Se muestra que el uso particionado de la función de potencial torsional es de gran utilidad para racionalizar adecuadamente propiedades características asociadas al proceso de rotación interna, tales como barreras de activación y posición de estados de transición. Funciones conformacionales son introducidas y usadas junto con el coeficiente de *Brønsted* para obtener una versión cuantitativa del postulado de *Hammond*. Aunque los resultados teóricos relacionados con las estructuras moleculares y energías presentan buen acuerdo con los datos experimentales disponibles, mostramos que una mejor comparación de funciones de potencial provenientes de distintas fuentes puede obtenerse a partir del uso de potenciales torsionales reducidos. También analizamos la naturaleza de las barreras de rotación interna en términos de las interacciones específicas *a través del enlace* y *a través del espacio*. Este procedimiento es aplicado al estudio del isomerismo rotacional *cis-trans* en la serie de moléculas YXNX (Y=H,F; X=O,S).

1 Introducción

Además de la importancia en la comprensión de mecanismos moleculares fundamentales, la modelización de procesos de isomerización es un problema de relevancia corriente en la ingeniería de materiales a nivel molecular. La determinación de las estabilidades relativas de los diferentes isómeros, la identificación del mecanismo de transición y la evaluación de las barreras de potencial, y las velocidades de transferencia entre las distintas conformaciones son componentes esenciales de las investigaciones enfocadas a la optimización de propiedades biológicas, químicas o físicas [1]– [4]. Por ejemplo, desde el punto de vista biológico, se sabe que las enzimas, componentes fundamentales de las cadenas de proteínas, son biológicamente activas siempre que adopten conformaciones muy específicas [5], [6]. Si la cadena de proteínas, que naturalmente se encuentra plegada en forma de espiral, es extendida, la actividad biológica de las enzimas se pierde. En algunos casos se ha observado que cuando la proteína en su forma extendida, se coloca en un ambiente adecuado; por ejemplo, solvente, temperatura, pH; ésta espontáneamente se enrolla en forma de espiral consiguiendo su forma activa [5], [6].

En el presente trabajo se propone un método de interpolación matemático para determinar funciones de potencial torsional con el objeto de caracterizar procesos de isomerización rotacional. Limitaremos nuestro estudio a procesos que pueden describirse a través de funciones monodimensionales. Esto con el fin de establecer una metodología que permita distinguir los parámetros que caracterizan dichos procesos, aislando así los efectos de acoplamiento entre los distintos grados de libertad. Una vez establecida dicha metodología, la idea podrá ser extendida para estudiar sistemas de mayor complejidad, por ejemplo, sistemas que involucren mayor cantidad de átomos o sistemas que contengan más de un grupo rotor.

La determinación de funciones de potencial exactas que describen la rotación interna de moléculas no-rígidas usualmente demanda un gran esfuerzo computacional. En cálculos teóricos el criterio más importante para la exactitud de una función potencial es la estimación de la altura de la barrera y la diferencia de energía entre los isómeros estables. Esta última cantidad usualmente determina el nivel de aproximación en el esquema de cálculo *ab initio*. El primer problema a resolver en este tipo de estudio, es decidir que

parámetros geométricos serán usados en los cálculos. Una elección común es usar una geometría determinada experimentalmente y luego relajar el ángulo torsional suponiendo que este movimiento está desacoplado de la restante dinámica molecular [7]. Sin embargo, con los rápidos desarrollos en el área de optimización de geometría en cálculos de orbitales moleculares *ab-initio* en los últimos años, la optimización de geometría de los isómeros a lo largo de la variable torsional, ciertamente ha llegado a ser posible, pero es usualmente impracticable en sistemas complejos, a menos que la exactitud pueda ser conseguida con un nivel de aproximación razonablemente bajo en los cálculos SCF y un número limitado de parámetros a optimizar. En general, sólo recientemente, la variación de parámetros estructurales a lo largo del ángulo torsional ha sido sistemáticamente incluida en los cálculos de funciones de potencial torsional.

Las barreras experimentales son usualmente estimadas a partir de funciones de potencial analíticas las que son obtenidas de la interpolación de datos espectroscópicos (Microonda, Raman, IR) de los isómeros estables [8]. Aunque la estimación de alturas de barrera a través de este procedimiento

es ampliamente aceptada, es claro que las funciones de potencial resultantes pueden no ser suficientemente exactas en la región del estado de transición [9]. Sin embargo, la idea de interpolar datos asociados a las conformaciones de referencia, con el objeto de obtener funciones de potencial, constituye un procedimiento interesante para ser usado en cálculos teóricos, básicamente porque las variaciones geométricas a lo largo del ángulo torsional, son incluidas en la determinación de parámetros de potencial en una forma simple y directa. Por otra parte, este procedimiento es de gran utilidad para decidir acerca del nivel de cálculo requerido para describir adecuadamente un determinado proceso de isomerización. Hasta ahora, la elección de un dado nivel de cálculo estaba basada en la calidad de solamente el valor de la diferencia de energía entre los isómeros estables, mientras que el uso de este procedimiento de ajuste de datos teóricos proporciona una visión global rápida del proceso en cuestión, lo que constituye un criterio más completo para decidir la conveniencia de las aproximaciones usadas en los cálculos [9].

En estudios de procesos de rotación interna [5], [8], [10], es habitual representar el potencial que determina las características del proceso en tér-

minos de una serie de *Fourier*, limitada solamente por el número de datos disponibles. En el presente trabajo se muestra que las funciones de potencial que describen estos procesos pueden ser obtenidas por la interpolación de un número reducido de puntos de energía (cálculos teóricos) convenientemente escogidos. El método se basa en la idea, físicamente intuitiva, de que las conformaciones estables se encuentran en *pozos* de potencial perfectamente localizados, los que son descritos a través de funciones de potencial local. El procedimiento consiste esencialmente en la interpolación matemática de estos potenciales locales, para lo cual se utilizan solamente tres parámetros: las constantes de fuerza torsional de las dos conformaciones de referencia y la diferencia de energía entre ellas. En contraste a lo anterior, la expansión clásica en serie de *Fourier* conduce a una forma analítica parametrizada que permite determinar algunas características elementales de la función y sus derivadas, tales como los puntos críticos. Sin embargo, poco o nada se sabe acerca del significado físico de los coeficientes de la expansión. Teniendo esto en cuenta, planteamos aquí una nueva metodología que corresponde a un potencial de *Fourier* modificado, el que permite representar procesos de isomerización rotacional agregando además un claro significado físico a los

parámetros que allí aparecen. El potencial propuesto presenta varias ventajas sobre el uso de los potenciales de *Fourier* utilizados inicialmente. Una de las ventajas más significativas es la posibilidad de caracterizar cada porción de la función a lo largo de la coordenada de reacción en contribuciones bien particulares, y poder mejorar iterativamente su representación. Por otra parte, permite la determinación de funciones relativamente precisas a un costo muy bajo, en tiempo de cálculo. En general, las ventajas del procedimiento que proponemos se pueden resumir como sigue: (a) es capaz de producir funciones de potencial completamente exactas a partir de un número mínimo de puntos de energía; (b) la función potencial resultante presenta una forma analítica única y queda determinada por solo tres parámetros que son característicos del proceso, lo que contribuye a facilitar su análisis; (c) el efecto de los cambios en la estructura molecular a lo largo del ángulo torsional queda incluido de manera sistemática en la determinación del potencial; y (d) el procedimiento permite el refinamiento iterativo de la función interpolada para describir correctamente la energía de la conformación del *estado de transición*.

La metodología que aquí presentamos, la hemos usado para analizar procesos de isomerismo rotacional del tipo *cis-trans* en diferentes sistemas moleculares [9], [11], [12], [13]. Las moléculas que estudiamos aquí constituyen los prototipos más elementales de sistemas que presentan isomerización de tipo rotacional y corresponden a la serie de moléculas YXNX (Y=H,F; X=O,S). Las moléculas del tipo HXNX, a excepción de HONO (ácido nítrico), son casi desconocidas tanto teórica como experimentalmente. Respecto a HONS y HSNO (ácido tionítrico), se dispone de algunos resultados experimentales y teóricos. Los datos experimentales que se tienen dicen relación con la síntesis por fotólisis selectiva en matrices de Argón a bajas temperaturas, y el estudio vibracional correspondiente [14](a), [14](b). A diferencia de HSNO, la cual es sintetizada en sus formas *cis* y *trans*, la molécula de HONS sólo es producida experimentalmente en su forma *trans* [14](b). Cabe señalar que estos autores han estudiado durante algunos años la fotólisis selectiva de un conjunto de moléculas que están relacionadas unas a otras como intermediarios reactivos dentro de un mismo proceso fotoquímico. De ahí la importancia que reviste el poder caracterizar el proceso de isomerización que ocurre en este tipo de moléculas a partir de métodos

teóricos. Aunque los compuestos nitritos (RONO) están entre la clase más importante de compuestos conteniendo nitrógeno y han sido muy estudiados [15]- [22], los correspondientes análogos con Azufre (RSNS) son prácticamente desconocidos. Es el caso de HSNS que solamente ha sido estudiado recientemente por métodos teóricos [23]. La molécula de HONO ha sido ampliamente estudiada desde hace muchas décadas y fue una de las primeras reacciones fotoquímicas inducidas con infrarrojo. Esta ha sido caracterizada por medio de métodos espectroscópicos IR y microonda [17]- [22].

Con respecto a la serie de moléculas FXNX, existe menos información que la existente para HXNX. Los datos experimentales y teóricos que se disponen corresponden a la molécula de FONO [24]- [28]. Esta ha presentado algún interés debido a que, la existencia de una especie estable FNO_2 , supone también la existencia de un isómero menos estable FONO con una estructura análoga a la del ácido nitroso. De las restantes moléculas de esta serie, no se tiene ningún tipo de información, en consecuencia, aunque no podemos confrontar nuestros resultados con otros, resulta ser importante poder proponer desde ya los procesos de isomerización que caracterizarían a estas moléculas.

La presente Tesis está estructurada de la siguiente forma: en la Sección 2 se presentan las bases cuánticas fundamentales de este trabajo, así como también el tratamiento teórico que permite derivar formas analíticas para los diferentes parámetros que caracterizan los procesos de isomerización rotacional *cis-trans*. En la Sección 3 se presentan y discuten los resultados numéricos obtenidos. Finalmente la Sección 4 presenta nuestras conclusiones.

2 Teoría

2.1 Introducción

El conocimiento de la dependencia conformacional de las propiedades físicas de un sistema molecular es crucial en el estudio de la estructura, espectroscopía y dinámica de procesos que involucran moléculas no-rígidas. Propiedades moleculares pueden ser clasificadas de diferentes maneras. Por ejemplo, en la Tabla 1 se presenta una clasificación de algunas propiedades moleculares, por un lado en función de sus características matemáticas (escalar, vectorial, tensorial), y por otra parte en función de sus características físicas (global o local). Una propiedad global, tal como la energía y el momento dipolar, se define como una cantidad característica constante en toda la topología molecular. Por otra parte, entendemos por propiedad local, aquella que adopta diferentes valores dependiendo de la región específica de la topología molecular donde esté definida. Estas pueden ser mononucleares, binucleares, de enlace, etc..

En la aproximación de *Born-Oppenheimer*, es posible definir diversas variables conformacionales relacionadas con las posiciones de equilibrio de los

Tabla 1: Clasificación de algunas propiedades moleculares. V: parte de la energía total E que depende de la conformación; F: fuerza internuclear; G: acoplamiento internuclear; μ : momento dipolar; D: tensor de estructura fina; g: tensor de acoplamiento espectroscópico; α : polarizabilidad eléctrica; Θ : momento cuadrupolar; σ_i^p : desplazamiento químico; c_i : acoplamiento hiperfino; Q_i : acoplamiento cuadrupolar; D_{ij} : interacción internuclear.

Propiedad	Escalar	Vectorial	Tensorial
Global	V(E)	F,G, μ	D,g, α , Θ
Mononuclear	σ_i^p		c_i, Q_i
Binuclear	J_{ij}		D_{ij}

distintos átomos que forman la molécula. La aproximación de *Born-Oppenheimer* tiene su base en la suposición que las moléculas son estructuras semi-rígidas. Puesto que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, los que muestran una distribución promedio más continua en el tiempo, se puede obtener una descripción adecuada de la estructura electrónica de la molécula suponiendo que los núcleos se encuentran fijos en el espacio [29]. Continuando con la idea anterior, las moléculas diatómicas por ejemplo, presentan una única variable conformacional, la distancia interatómica r ; las moléculas triatómicas presentan una variable angular φ , además de las dos distancias interatómicas r_1 y r_2 . En general, una molécula formada por N átomos presenta $3N-6$ variables conformacionales si se trata de moléculas no

lineales, y $3N-5$ en el caso de moléculas lineales [29].

Definimos un sistema molecular arbitrario como no rígido, si este puede encontrarse en distintas conformaciones de equilibrio, caracterizadas por diferentes valores de las variables conformacionales, y separadas por barreras de potencial mayores que la energía de agitación térmica (0.6 kcal/mol a temperatura ambiente), pero sobrepasables. En el caso de estas moléculas, el paso de una conformación estable a otra conformación estable, puede ser definido como el cambio de una o varias variables conformacionales.

Las dependencias de propiedades moleculares con respecto a las variables conformacionales presentan naturalmente diferentes grados de complejidad. En casos favorables, un procedimiento general para obtener formas semi-analíticas es el uso de expansiones en serie limitadas. Por ejemplo, las variaciones de las distancias de enlace en una molécula, con respecto a los valores de equilibrio pueden desarrollarse en series de Taylor. En cambio, para movimientos de mayor amplitud, como es el caso de rotaciones internas y flexiones angulares, es más adecuado utilizar expansiones en series armó-



nicas. En particular, en el caso de rotaciones internas, las dependencias conformacionales se expresan adecuadamente en términos de series de funciones trigonométricas linealmente independientes, conocidas como series de *Fourier*. En moléculas que poseen un solo rotor, la función que representa la dependencia conformacional de una propiedad global \mathcal{P} con respecto al ángulo de rotación interna α , puede expresarse como:

$$\mathcal{P}(\alpha) = \sum_{n=0}^{\infty} [\mathcal{P}_n^c \cos(n\alpha) + \mathcal{P}_n^s \text{sen}(n\alpha)], \quad (1)$$

donde $\mathcal{P}_n^{c/s}$ son los coeficientes de Fourier que acompañan a las respectivas funciones trigonometricas. Este desarrollo es en principio infinito, pero en la práctica y en la mayoría de los sistemas sólo unos pocos términos son necesarios, ya que la serie converge rápidamente. El uso de algún criterio de convergencia, como por ejemplo la desviación standard, muestra que efectivamente las dependencias conformacionales de la mayor parte de las propiedades moleculares, pueden ser descritas adecuadamente con los primeros términos significativos de la expansión [30].

Del mismo modo, es posible utilizar otro tipo de expansión para $\mathcal{P}(\alpha)$, por ejemplo, polinomios de *Jacobi*, de *Legendre* u otros. Sin embargo la expansión en *Fourier* (Ec.(1) de la Sección 2.1) presenta la ventaja crucial de tener una forma funcional más cómoda y simple para la racionalización de las propiedades moleculares que son de nuestro interés, tales como la energía potencial y densidades de carga dependientes de la rotación interna.

En la siguiente Sección presentamos en términos generales las herramientas básicas que se utilizan en cálculos mecano cuánticos.

2.2 Cálculos Ab-Initio

Cuando se realizan cálculos *ab-initio* es necesario determinar el mejor nivel de aproximación para obtener el mayor grado de exactitud dentro de un costo computacional razonable. La forma analítica de las funciones base que representan orbitales atómicos y el número de tales funciones juegan un rol preponderante en la calidad de los cálculos.

Dos tipos de funciones de base atómica han recibido un amplio uso [31].

Orbitales atómicos tipo Slater (STO) que tienen una parte radial exponencial.

Ellos son denominados igual que los orbitales atómicos del hidrógeno, 1s, 2s,

2p_x, ... y tienen la forma normalizada:

$$\begin{aligned}\phi_{1s} &= \left(\frac{\xi_1^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\xi_1 r) \\ \phi_{2s} &= \left(\frac{\xi_2^5}{96\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r \exp\left(\frac{-\xi_2 r}{2}\right) \\ \phi_{2p_x} &= \left(\frac{\xi_2^5}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} x \exp\left(\frac{-\xi_2 r}{2}\right) \\ &\vdots\end{aligned}\tag{1}$$

donde ξ_1 y ξ_2 son constantes que determinan el tamaño de los orbitales. Las STO proporcionan representaciones razonables de orbitales atómicos con valores de ξ standard recomendados por *Slater* [32]. Ellas son, sin embargo, no muy adecuadas para trabajos numéricos, y su uso en cálculos de orbital molecular ha sido limitado.

El segundo tipo de funciones de base consiste en *funciones atómicas tipo gaussianas* (GTO). Estas son potencias de x,y,z multiplicadas por un factor $\exp(-\alpha r^2)$, siendo α una constante determinando el tamaño, esto es, la

extensión radial de la función. Las diez primeras funciones son: $g_s, g_x, g_y, g_z, g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}, g_{xy}, g_{xz}, g_{yz}$, todas función de las coordenadas α y r . Las funciones gaussianas g_s, g_x, g_y y g_z tienen la simetría angular de los orbitales atómicos s y los tres p . Las seis funciones de segundo orden $g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}, g_{xy}, g_{xz}$ y g_{yz} no tienen la simetría angular de orbitales atómicos. Sin embargo, ellas pueden ser combinadas para dar un conjunto de 5 funciones atómicas tipo d , esto es, $g_{xy}, g_{xz}, g_{yz}, g_{3zz-rr}, g_{xx-yy}$. Una sexta combinación lineal produce una función tipo s , g_{rr} . En una manera similar, las diez funciones gaussianas de tercer orden pueden ser recombinadas en un conjunto de 7 funciones atómicas tipo f y un conjunto adicional de 3 funciones p .

Funciones tipo gaussianas fueron introducidas en cálculos orbital molecular por *Boys* [33]. Ellas son menos satisfactorias que las STO como representaciones de orbitales atómicos, particularmente porque dichas funciones no pueden reproducir el comportamiento de las funciones *Hartree-Fock* ni en regiones próximas al núcleo ($r \rightarrow 0$) ni en aquellas regiones muy alejadas de él ($r \rightarrow \infty$). Dichas dificultades no pueden eludirse mediante el uso de un mayor número de funciones GTO de base ya que son inherentes a la forma

funcional de las GTO. Sin embargo, las funciones gaussianas poseen la importante ventaja que todas las integrales en el cálculo pueden ser evaluadas explícitamente sin recurrir a integración numérica.

Una tercera posibilidad es usar combinaciones lineales de funciones gaussianas como funciones base. Por ejemplo, una función base tipo s , ϕ_μ , puede ser expandida en términos de gaussianas tipo s :

$$\phi_\mu = \sum_s d_{\mu s} g_s. \quad (2)$$

Aquí los coeficientes $d_{\mu s}$ son fijos. Funciones base de este tipo son denominadas *gaussianas contraídas*, las individuales g_s son llamadas *gaussianas primitivas*.

Como se mencionó en la sección anterior, los orbitales moleculares ψ_i en un tratamiento *Hartree-Fock* son expresados como combinaciones lineales de N funciones base ϕ_μ ($\mu = 1, 2, \dots, N$) centradas en los núcleos:

$$\psi_i = \sum_{\mu}^N c_{\mu i} \phi_{\mu}. \quad (3)$$

Un tratamiento en el límite de *Hartree-Fock* involucrará un conjunto infinito de funciones base ϕ_{μ} . Esto es claramente impracticable puesto que el cálculo es formalmente proporcional a la cuarta potencia del número total de funciones base. Por lo tanto, la elección del tamaño de la base depende del compromiso entre la exactitud y la eficiencia.

Para facilidades computacionales, es deseable usar funciones gaussianas $g(\mathbf{r})$, donde \mathbf{r} es el vector posición (x, y, z) . Estas pueden ser escogidas como funciones gaussianas simples (no contraídas o *primitivas*), o como combinaciones lineales predefinidas de tales funciones, denominadas *contraídas*.

El nivel más simple de teoría orbital molecular *ab-initio* involucra el uso de una *base mínima* de funciones centradas en los núcleos. En el sentido estricto, tal representación contiene exactamente el número de funciones requeridas para acomodar todos los electrones del átomo, mientras mantiene

toda su simetría esférica. Así dentro del fragmento de una base mínima, Hidrógeno y Helio son representados por una función simple tipo s , Litio y Berilio, por un par de tales funciones, y el resto de los elementos de la primera fila (Boro al Neón) por 2 funciones s y un conjunto completo de 3 funciones tipo p . Los átomos de la segunda fila son tratados similarmente agregando a la descripción de capa interna $1s, 2s, 2p$, una función base tipo s simple para Sodio y Magnesio, y una función s y 3 de tipo p para los elementos del Aluminio al Argón. Los átomos de las posteriores filas son tratados en forma similar.

Las series de bases mínimas denominadas STO-NG, consisten de expansiones de orbitales atómicos tipo *Slater* (STO) en términos de N funciones gaussianas. Mientras energías absolutas de átomos y moléculas calculadas usando la base mínima STO-NG exhiben fuerte dependencia con respecto al valor de N , otras propiedades, tales como las diferencias de energía, geometrías, distribución de carga y momentos dipolares, pueden ser menos sensibles al tamaño de la expansión.

Bases mínimas, tales como la STO-3G tienen varios problemas inherentes. Uno de ellos es que el número de funciones de base atómica no es proporcional a la cantidad de electrones. Por ejemplo, el átomo de Litio, el cual tiene solamente 3 electrones, es descrito por 5 funciones base (cada una compuesta de 3 gaussianas): una para el orbital 1s y cuatro funciones para describir los orbitales 2s, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$. Sin embargo, un átomo como el Flúor, el cual tiene 9 electrones, es descrito por la misma cantidad de funciones base (5). Por lo tanto las descripciones en base mínima de compuestos conteniendo elementos tales como Oxígeno y Flúor serán igualmente pobres que aquellas moléculas conteniendo pocos electrones. Un segundo problema se origina a causa de que una base mínima usando exponentes gaussianas fijos es incapaz de expandirse y contraerse en respuesta a las diferencias de ambiente molecular. Esto es porque una base mínima contiene solamente una función de valencia para cada tipo de simetría particular, por ejemplo, 2s, $2p_x$. Así, en la ausencia de optimización del exponente radial para cada átomo en una molécula, no hay un mecanismo para ajustar el tamaño del conjunto individual de las funciones.

Un mejoramiento de las bases mínimas lo constituyen las denominadas *bases extendidas* o de "*split valence*". Es sabido que los electrones de capa interna son importantes cuando se considera la energía total, su efecto en el enlace molecular es de menor magnitud. Por lo tanto, estas bases extendidas serán más adecuadas debido a que consideran más de una función gaussiana para representar la región de valencia. Entre las bases *split valence* se encuentran el grupo de las N-21G (N=3,4,5,6), éstas tienen en común el número de funciones gaussianas contraídas que describen a los orbitales externos de cada átomo. Cada gaussiana contraída es expandida en términos de 2 y 1 gaussiana primitiva. El valor de N corresponde al número de primitivas que describen a los orbitales de capa interna. Bases de orbitales atómicos más grandes son representadas por el grupo de las N-31G con N=4,5,6. La diferencia que existe entre la N-21G y la N-31G radica en que ésta última agrega una función gaussiana más en la descripción de los orbitales de valencia de cada átomo. Existe una base de orbitales atómicos aún más grande, la 6-311G. Aquí la capa interna es representada por 6 gaussianas y la región de valencia por tres conjuntos de funciones cada uno compuesto de 3, 1 y 1 primitiva.

Una forma de permitir pequeños desplazamientos del centro de carga electrónica a lo largo de las posiciones nucleares, es simplemente incluir en la base de orbitales atómicos, funciones de número cuántico de momento angular más alto que el máximo necesario para describir el estado basal de un átomo neutro. Esto significa incluir funciones tipo d sobre átomos pesados y funciones tipo p sobre hidrógeno. Por ejemplo, el efecto de mezclar una función tipo p_x en la función s de valencia de un átomo de hidrógeno, es desplazar el centro de la función base a lo largo del eje x y a lo largo del núcleo del hidrógeno. Mezclas con funciones tipo p_y o p_z resulta en desplazamientos análogos a lo largo de los ejes y y z respectivamente. Desplazamientos de orbitales de valencia p pueden ser realizados en una manera análoga, por la mezcla de funciones de tipo d . Una base que incorpora funciones de número cuántico de momento angular más alto, es denominada *base atómica de polarización* y es denotada por medio de un asterisco (*). Las funciones de polarización son necesarias: (a) para describir exactamente la densidad electrónica en una molécula, donde la simetría es mucho más baja que en un átomo, y (b) para describir la respuesta de la densidad de electrones a un campo externo. Se

ha observado que las funciones de polarización son altamente convenientes en la descripción electrónica de átomos pesados debido a que estos presentan un gran número de electrones.

Cálculos involucrando moléculas iónicas o configuraciones excitadas presentan problemas especiales. Debido a que las afinidades electrónicas de moléculas neutras o estados fundamentales son generalmente pequeñas, el electrón del anión o de un estado excitado se encontrará débilmente enlazado. Las bases atómicas anteriormente mencionadas no incorporan funciones con significativa amplitud tan distante del centro de carga electrónica, y por lo tanto no proporcionan una descripción completamente adecuada de moléculas en la cual una gran porción de la densidad electrónica de valencia está distribuida en orbitales difusos de par libre o antienlazantes. Por ejemplo, para la mayoría de los aniones estables, el uso de las bases ya mencionadas produce energías positivas para el orbital molecular más alto ocupado (HOMO), indicando erróneamente que los electrones de valencia más externos están libres y no enlazados. Una forma de superar este tipo de problemas es incluir en la representación de la base atómica un conjunto o más de *fun-*

ciones difusas, las que son denotadas por un signo +. Se ha mostrado incluso que la adición de funciones difusas tiene efectos dramáticos sobre el cálculo de afinidades electrónicas, afinidades protónicas y barreras de inversión.

En la sección siguiente presentaremos las bases teóricas que hemos desarrollado en el presente trabajo de tesis de un procedimiento matemático que permite representar adecuadamente la dependencia conformacional con respecto a la rotación interna de cualquier propiedad global de la molécula. Esta metodología está basada en la representación de *Fourier* (Ec.(1) de la Sección 2.1) y en la posibilidad de interpolar matemáticamente las propiedades de interés asociadas a conformaciones de referencia. En particular desarrollaremos esta metodología para representar la energía potencial asociada a la rotación interna.

2.3 Determinación de Potenciales Torsionales

2.3.1 Representación del Potencial de Fourier

La expansión en *Fourier* del potencial de rotación interna conduce a una forma analítica parametrizada que permite determinar algunas característi-

cas elementales de la función y sus derivadas, tales como los puntos críticos. Sin embargo, poco o nada se sabe acerca del significado físico que estos parámetros pueden eventualmente mostrar [11]. Partiendo de este potencial, determinaremos formas analíticas a través de las cuales la clasificación y racionalización de procesos de rotación interna se hace en forma directa y simple. El método se basa en la idea químicamente convencional que las conformaciones estables se encuentran en *pozos de potencial* perfectamente localizados. El procedimiento consiste esencialmente en la adecuada interpolación de estos potenciales locales como se muestra en la Figura 1. Una de las ventajas de la metodología que presentamos a continuación es que permite determinar formas analíticas para representar procesos de rotación interna y caracterizar los parámetros del potencial en términos de propiedades que presentan un claro significado físico.

En general el potencial de *Fourier* con respecto al ángulo de torsión α se escribe como:

$$V(\alpha) = \sum_{n=0}^{N_{max}} [V_n^c \cos(n\alpha) + V_n^s \text{sen}(n\alpha)]. \quad (1)$$

Para moléculas que presentan simetría de reflexión (plano de simetría), que son las moléculas que estudiamos en esta Tesis, el número de parámetros de la Ec.(1) se reduce drásticamente ya que $V(-\alpha) = V(\alpha)$ y por lo tanto $V_n^s = 0 \forall n$. De esta forma la función del potencial torsional $V(\alpha)$ puede ser escrita como:

$$V(\alpha) = V_0 + \sum_{n=1}^{N_{max}} V_n \cos(n\alpha). \quad (2)$$

Ahora hemos acotado la serie en N_{max} , que representa el número mínimo de datos independientes necesarios para determinar los parámetros V_n ($V_n \equiv V_n^c$). Tomamos $N_{max} = 3$ puesto que en la gran mayoría de los casos se cuenta con tres datos experimentales: la diferencia de energía entre los isómeros de referencia $\Delta V^0 = [V(\alpha_p) - V(\alpha_r)]$, y las respectivas frecuencias torsionales a partir de las cuales se pueden determinar las constantes de fuerza torsionales (k_r, k_p) [8]. Los coeficientes de la expansión de Fourier (Ec.(2)) se obtienen

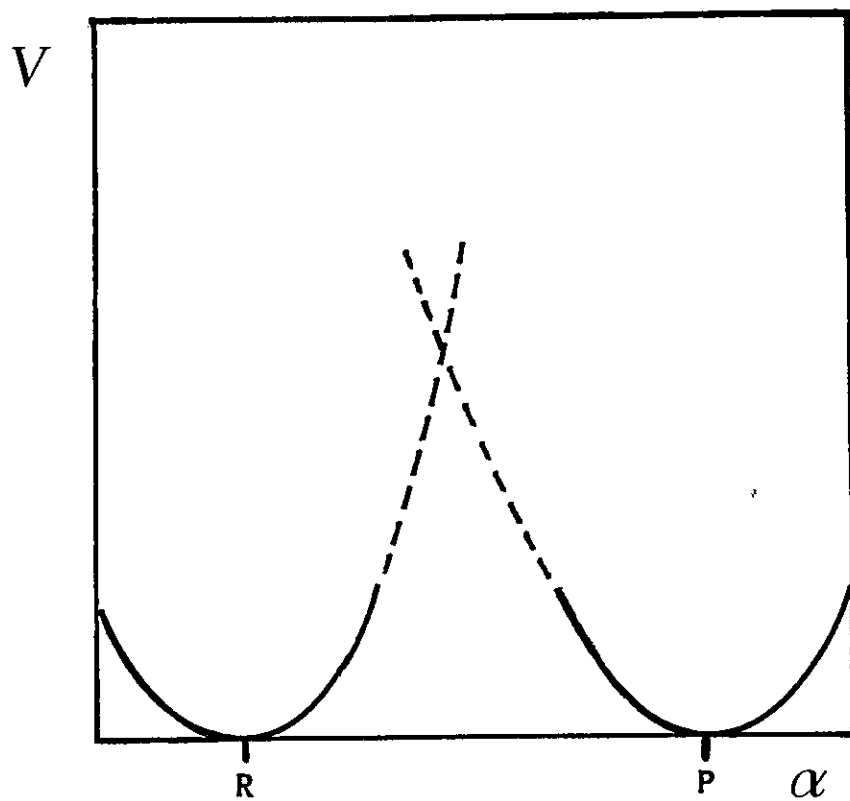


Figura 1: Representación de los potenciales locales asociados a reactivos y productos.

a través de las siguientes ecuaciones:

$$k_r = \left(\frac{d^2V(\alpha)}{d\alpha^2} \right)_{\alpha_r=0^\circ} = -V_1 - 4V_2 - 9V_3, \quad (3)$$

$$k_p = \left(\frac{d^2V(\alpha)}{d\alpha^2} \right)_{\alpha_p=\pi} = V_1 - 4V_2 + 9V_3, \quad (4)$$

$$\Delta V^\circ = V(\alpha_r) - V(\alpha_p) = -2V_1 - 2V_3. \quad (5)$$

Los subíndices r y p indican reactivos y productos, respectivamente. Además, el coeficiente V_0 viene dado por $V_0 = -\sum_{n=1}^3 V_n$. En estos términos, se deduce que los parámetros del potencial de la Ec.(2), vienen dados por [9], [12]:

$$V_0 = \frac{1}{2}\Delta V^\circ + \frac{1}{8}(k_r + k_p), \quad (6)$$

$$V_1 = -\frac{1}{2}\Delta V^\circ + \frac{1}{16}(k_r - k_p - \Delta V^\circ), \quad (7)$$

$$V_2 = -\frac{1}{8}(k_r + k_p), \quad (8)$$

$$V_3 = -\frac{1}{16}(k_r - k_p - \Delta V^\circ). \quad (9)$$

donde el origen de la energía ha sido escogido en la conformación de reactivos para $\alpha = 0^\circ$, mientras que la conformación de productos se encuentra en $\alpha = 180^\circ$.

Introduciendo los parámetros recién definidos, el *potencial de Fourier* de la Ec.(2) puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} V(\alpha) = & \frac{1}{2}\Delta V^\circ(1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4}(k_r + k_p)(1 - \cos^2 \alpha) \\ & + \frac{1}{4}(k_r - k_p - \Delta V^\circ)(1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha. \end{aligned} \quad (10)$$

Naturalmente esta expresión es equivalente a la Ec.(2) sin embargo presenta la ventaja evidente de representar el potencial en términos de parámetros de

interés físico, como lo son k_r , k_p y ΔV° .

Desde el punto de vista teórico, la manera más simple para obtener las constantes de fuerza torsionales consiste en ajustar expresiones analíticas adecuadas a un conjunto de energías calculadas en las vecindades de los isómeros de referencia. Estas expresiones analíticas pueden ser consideradas como potenciales locales, $V^{(m)}(\alpha)$, que describen correctamente las características del pozo de potencial asociado con la m -ésima conformación de referencia. Estos potenciales locales pueden ser convenientemente expresados como:

$$V^{(m)}(\alpha) = \sum_{n=1}^{N_c} V_n^{(m)} \cos(n\alpha) \quad (11)$$

donde N_c es el número de puntos de energías usadas para ajustar $V^{(m)}(\alpha)$ en orden a obtener los coeficientes $V_n^{(m)}$ a través de la siguiente ecuación:

$$V_n^{(m)} = \sum_{i=1}^{N_c} C_{ni} V(\alpha^{(i)}), \quad i \in \{m\}. \quad (12)$$

Aquí $V(\alpha^{(i)})$ representa la energía torsional calculada para la i -ésima con-

formación localizada en el m -ésimo pozo de potencial. Los coeficientes C_{ni} que aparecen en la Ec.(8) son elementos de la matriz definida por $\mathbf{C} = \{\cos(n\alpha^{(i)})\}^{-1}$. Puesto que k_r y k_p son cantidades exclusivamente asociadas con los correspondientes pozos de potencial, es claro que ellas pueden ser obtenidas directamente diferenciando la Ec.(8). Combinando el resultado con la Ec.(9), uno obtiene:

$$k_m = - \sum_{n=1}^{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} n^2 C_{ni} V(\alpha^{(i)}) \cos(n\alpha_m). \quad (13)$$

donde los α_m son los valores (conocidos) de α en los cuales están localizadas las conformaciones de referencia.

Puesto que las energías $V(\alpha^{(i)})$ son calculadas usando geometrías optimizadas, la determinación de las constantes de fuerza torsionales a través de la Ec.(9) asegura que las variaciones en la estructura geométrica de al menos las conformaciones de referencia esté siendo implícitamente considerada lo cual significa disponer de una buena descripción de los pozos de potencial.

2.3.2 Potenciales Locales y Funciones Conformacionales

El análisis de la expresión para el potencial de la Ec.(7) de la sección 2.3.1 muestra que el potencial torsional puede ser convenientemente particionado como la suma de dos contribuciones [34], [35]:

$$V(\alpha) = V_0(\alpha) + V_1(\alpha). \quad (1)$$

El término $V_0(\alpha)$ puede ser expresado como una combinación de dos funciones de potencial localizadas en torno a valores específicos de α donde se encuentran las conformaciones de referencia. Estos potenciales locales, $V_r(\alpha)$ (r=reactivo) y $V_p(\alpha)$ (p=producto), aparecen ponderados por funciones $\omega(\alpha)$ que son funciones de distribución que entregan el peso estadístico de las conformaciones de referencia a lo largo de la coordenada de reacción y que llamamos funciones conformacionales [36]. De acuerdo a esta definición, $\omega(\alpha)$ toma valores en el intervalo [0,1] y es igual a los valores extremos precisamente en las conformaciones de referencia. Así, escribimos $V_0(\alpha)$ como:

$$\begin{aligned}
 V_0(\alpha) &= \omega_r(\alpha)V_r(\alpha) + \omega_p(\alpha)V_p(\alpha) \\
 &= \frac{1}{2}\Delta V^\circ(1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4}(k_r + k_p)(1 - \cos^2 \alpha). \quad (2)
 \end{aligned}$$

Los potenciales locales asociados a los isómeros de referencia quedan definidos a través de:

$$V_r(\alpha) = \frac{1}{2}k_r(1 - \cos \alpha), \quad (3)$$

$$V_p(\alpha) = \frac{1}{2}k_p(1 + \cos \alpha) + \Delta V^\circ. \quad (4)$$

Nótese que $V_r(\alpha)$ y $V_p(\alpha)$, aunque válidamente definidas en todo el rango de la variable torsional, sólo describen correctamente la región en la cual se encuentran localizadas. Por otra parte, las *funciones conformacionales* $\omega_r(\alpha)$ y $\omega_p(\alpha)$ quedan definidas como:

$$\omega_p(\alpha) = \frac{\partial V_0(\alpha)}{\partial \Delta V^\circ} = \frac{1}{2}(1 - \cos \alpha) \quad (5)$$

$$\omega_r(\alpha) = 1 - \omega_p(\alpha) = \frac{1}{2}(1 + \cos \alpha). \quad (6)$$

y son representadas en la Figura 2.

Es interesante notar que la evaluación de la función $\omega(\alpha)$ en el estado de transición α_0 define al coeficiente de *Brønsted*:

$$\beta_0 \equiv \left(\frac{\partial V_0}{\partial \Delta V^\ddagger} \right)_{\alpha_0} = \frac{1}{2}(1 - \cos \alpha_0) \quad (7)$$

El parámetro β_0 es definido como una aproximación al coeficiente de *Brønsted* $\beta = \frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial \Delta V^\circ}$, el cual de acuerdo al postulado de *Leffler* [37] representa una medida del grado de semejanza del estado de transición con respecto al producto de la reacción. De esta forma la Ec.(7) constituye una manifestación cuantitativa del postulado de *Leffler* y puede ser usada como una base cuantitativa del postulado de *Hammond* en procesos de isomerización rotacional, como veremos más adelante.

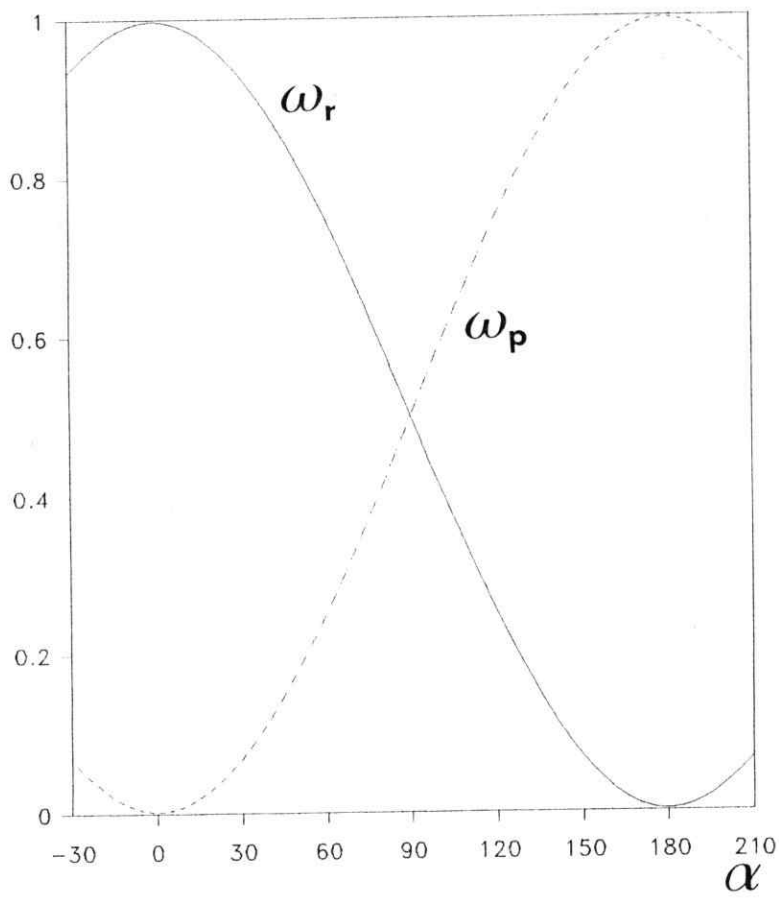


Figura 2: Representación de la dependencia en α de las funciones conformacionales.

2.3.3 Correcciones al Potencial Torsional aproximado $V_0(\alpha)$

2.3.3.1 Contribución $V_1(\alpha)$

El segundo término de la Ec.(1) de la Sección (2.3.2), $V_1(\alpha)$, viene dado por (Ec.(7), Sec.(2.3.1)):

$$V_1(\alpha) = \frac{1}{4}(k_r - k_p - \Delta V^\circ)(1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha. \quad (1)$$

Es interesante notar que cuando k_r y k_p presentan el mismo signo, $|V_1(\alpha)| \ll |V_0(\alpha)|$ en el rango completo de la variable torsional, como se muestra en la Figura 3. En tales casos, las funciones de potencial muestran un punto crítico a medio camino entre las conformaciones de referencia y las formas características de la curva de potencial son descritas esencialmente por el término $V_0(\alpha)$ en la Ec.(1) de la sección 2.3.2. Además, la forma analítica de $V_1(\alpha)$ muestra que esta es despreciablemente pequeña en la vecindad de los isómeros de referencia y cerca de la conformación intermedia, como lo indica la Figura 3.

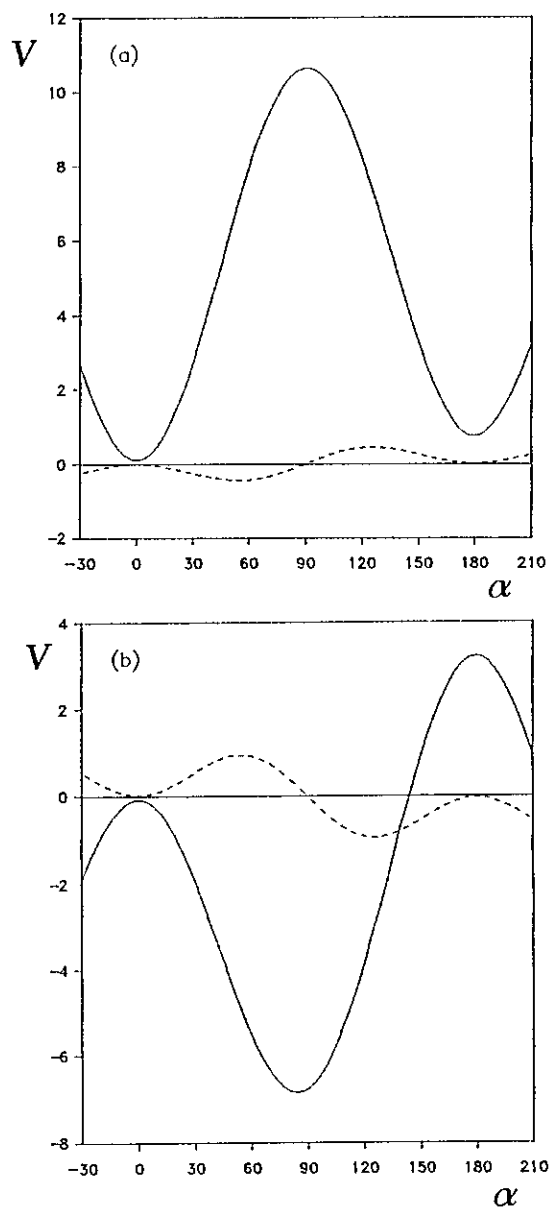


Figura 3: Contribuciones al potencial torsional $V_0(\alpha)$ (—) y $V_1(\alpha)$ (- - -) en kcal/mol: (a) HONO: (k_r, k_p) positivos (b) HSSH: (k_r, k_p) negativos.

Por lo tanto la Ec.(1) muestra que cuando el Signo $k_r = \text{Signo } k_p$, $V_1(\alpha)$ es básicamente una pequeña corrección en la región situada entre dos puntos críticos a la forma de la curva $V_0(\alpha)$, y puede ser considerada como una perturbación al potencial $V_0(\alpha)$ mencionado en la Sección anterior.

Por otra parte, cuando k_r y k_p difieren en signo, la función de potencial mostrará un número par (o cero) de puntos críticos intermediarios a las conformaciones de referencia, como puede observarse en la Figura 4, por ejemplo en Butano y Cloruro de oxalil [13], [38]. En tales situaciones, el término $(k_r - k_p)$ en $V_1(\alpha)$ llega a ser importante en la determinación de las propiedades características de $V(\alpha)$ y puede llegar a determinar el comportamiento de la función global. Sin embargo, puede notarse que el efecto debido a este término es atenuado en alguna extensión por la magnitud de ΔV° , el cual representa la diferencia de energía entre conformaciones que estarían asociadas con un máximo y un mínimo en la curva de potencial.

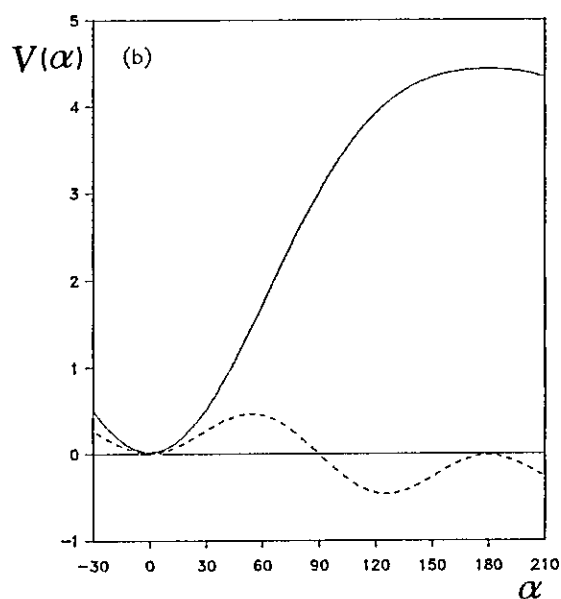
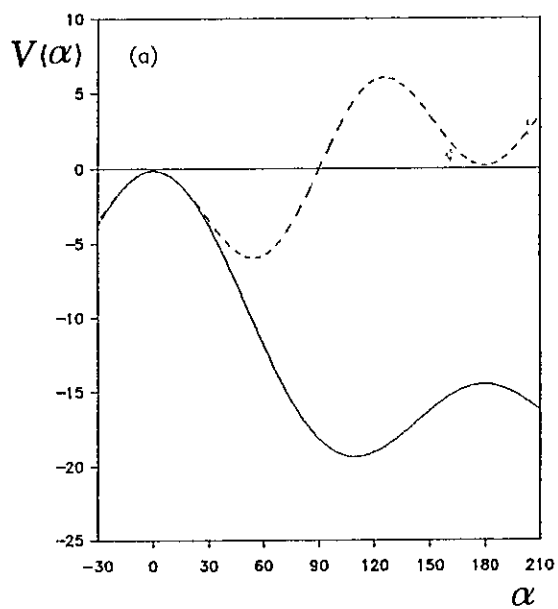


Figura 4: Contribuciones al potencial torsional $V_0(\alpha)$ (—) y $V_1(\alpha)$ (- - -) en kcal/mol: (a) Butano: n° par de puntos críticos entre las conformaciones de referencia; (b) Cloruro de oxalil: sin puntos críticos entre las conformaciones de referencia.

En analogía al coeficiente de *Brønsted* aproximado β_0 , la contribución parcial al coeficiente β debida al término $V_1(\alpha)$ queda descrita a partir de:

$$\beta_1 \equiv \left(\frac{\partial V_1}{\partial \Delta V^\circ} \right)_{\alpha_0} = -\frac{1}{4} \cos \alpha_0 (1 - \cos^2 \alpha_0). \quad (2)$$

La Ec.(2) refleja que la contribución de β_1 al coeficiente de *Brønsted* es despreciable entre los puntos críticos e igual a cero en aquellos puntos. Nótese que la magnitud de β_1 resulta ser independiente del signo que presenten las constantes de fuerza (k_r, k_p) y por lo tanto de la importancia que pueda tener el término $V_1(\alpha)$ en la curva del potencial torsional $V(\alpha)$. Esto es una consecuencia de la propia definición del coeficiente de *Brønsted*, el cual representa la variación de la función potencial evaluada en el estado de transición con respecto únicamente al parámetro ΔV° .

2.3.3.2 Contribución $V_2(\alpha)$

La forma como es particionada la función potencial torsional resulta ser de gran utilidad. En primer término, $V_0(\alpha)$ entrega una descripción *gruesa* del potencial a lo largo de la variable α . Descripción que es esencialmente

correcta en las vecindades de las conformaciones de referencia. Sin embargo, la descripción de conformaciones intermedias, incluido el estado de transición, puede ser menos precisa. Esta situación se corrige en parte al agregar la función $V_1(\alpha)$ que viene a mejorar la descripción que entrega $V_0(\alpha)$ de las conformaciones intermediarias, entre el estado de transición y los isómeros de referencia. Por otra parte, una descripción correcta del estado de transición requiere la introducción de un cuarto dato externo, la energía $E^\ddagger \equiv E(\alpha_0)$ de la estructura activada completamente optimizada. Esto conduce a un potencial refinado, $V^{ref}(\alpha)$ de la forma [13]:

$$V^{ref}(\alpha) = V_0(\alpha) + V_1(\alpha) + V_2(\alpha), \quad (1)$$

donde

$$V_2(\alpha) = -\left[\frac{1}{4}(k_r + k_p) + 2f(E^\ddagger)\right] \sin^4 \alpha, \quad (2)$$

y

$$f(E^\neq) = \frac{1}{2 \sin^4 \alpha_0} \{ [(k_r + k_p)(\cos \alpha_0) - (k_r - k_p)] \frac{1}{4} \cos \alpha_0 \operatorname{sen}^2 \alpha_0 - E^\neq + \left[\frac{1}{2}(1 - \cos \alpha_0) - \frac{1}{4} \cos \alpha_0 \operatorname{sen}^2 \alpha_0 \right] \Delta V^\circ \}. \quad (3)$$

Es interesante notar que la Ec.(2) es proporcional a $\sin^4(\alpha)$, lo cual indica que la función $V_2(\alpha)$ será relativamente importante solamente cerca del punto medio entre las conformaciones de referencia.

Así se tiene un potencial particionado en el cual los términos $V_1(\alpha)$ y $V_2(\alpha)$ cumplen el rol de mejorar en regiones específicas la curva de potencial $V_0(\alpha)$.

En términos de la Ec.(2) de la sección 2.3.1, que corresponde a la expansión del potencial de torsión en una serie de *Fourier*, este cuarto dato de entrada se traduce en un valor de $N_{max} = 4$ y por lo tanto la aparición de un nuevo coeficiente, V_4 , el cual corresponde a la diferencia entre el coeficiente V_2 original y refinado según la ecuación:

$$V_4 = \frac{1}{4} [V_2 - V_2^{ref}], \quad (4)$$

siendo

$$V_2^{ref} = 4E^\ddagger - \cos \alpha_0 (1 - \cos^2 \alpha_0) [\Delta V^\circ + k_r - k_p] + \cos^2 \alpha_0 (1 + \cos^2 \alpha_0) (k_r + k_p) - 2(1 + \cos \alpha_0) \Delta V^\circ. \quad (5)$$

Por lo tanto, si la calidad de $V(\alpha)$ es determinada por la exactitud del valor predicho de las barreras de potencial, las que fundamentalmente están determinadas por el coeficiente V_2 (Sec.(2.3.4)), entonces V_4 puede ser considerado como una medida de la calidad de la función original [36].

2.3.4 Barreras de Rotación

Es evidente que partiendo de $V_0(\alpha)$ se puede tener una visión rápida y muchas veces adecuada de las curvas de potencial además de una estimación de la posición y energía relativa del estado de transición. En casos en que $|V_0(\alpha)| \gg |V_1(\alpha)|$, la posición del estado de transición puede ser determinada a partir de $\frac{dV_0(\alpha)}{d\alpha} = 0$. Esto nos conduce a definir el ángulo α'_0 , que

representa algún punto tan cercano a α_0 como $V_1(\alpha) \rightarrow 0$:

$$\frac{dV_0(\alpha)}{d\alpha} = 0 \Rightarrow \cos \alpha'_0 = -\frac{\Delta V^\circ}{(k_r + k_p)} \quad (1)$$

el cual corresponde a una configuración muy cercana al complejo activado y llamamos *estado de transición aproximado* [34] (ETA). El ángulo α'_0 permite adelantar cualitativamente el efecto de los parámetros del potencial ($k_r, k_p, \Delta V^\circ$) sobre la posición del complejo activado. Es interesante notar que esta fórmula refleja correctamente el Postulado de *Hammond*: cuando $\Delta V^\circ > 0$ el estado de transición se desplazará hacia los productos, mientras que si $\Delta V^\circ < 0$ el estado de transición se desplazará hacia los reactivos. La ecuación anterior por lo tanto puede ser considerada como una formulación cuantitativa del Postulado de *Hammond*. La proporcionalidad inversa con respecto a (k_r, k_p) no modifica las consideraciones basadas en ΔV° , y su efecto se traduce en pequeños corrimientos con respecto al ángulo de referencia $\alpha = 90^\circ$.

Puesto que $(k_r + k_p) \gg \Delta V^\circ$ la Ec.(1) muestra que el *complejo activado*

se encuentra en las vecindades de $\alpha = 90^\circ$, donde según la Ec.(1) de la sección 2.3.3.1, $V_1(\alpha)$ es prácticamente cero. Entonces la barrera de rotación puede ser aproximada por:

$$\Delta V_0^\ddagger = V_0(\alpha'_0) = \frac{1}{4}(k_r + k_p) + \frac{1}{2}\Delta V^\circ + \frac{(\Delta V^\circ)^2}{4(k_r + k_p)} \quad (2)$$

Esta ecuación escrita en función del coeficiente de *Fourier* V_2 (Ec.(5), Sec.- (2.3.1)):

$$\Delta V_0^\ddagger = -2V_2 + \frac{1}{2}\Delta V^\circ - \frac{(\Delta V^\circ)^2}{32V_2} \quad (3)$$

muestra que las barreras rotacionales quedan esencialmente determinadas por el coeficiente V_2 , como se había mencionado en la Sección anterior en la discusión del significado del coeficiente V_4 . De esta manera el uso de una forma particionada para el potencial torsional permite estimar en términos aproximados barreras de activación a partir de datos asociados a los isómeros de referencia.

Para efectos de determinar barreras de activación con mayor exactitud, es necesario evaluar la Ec.(1) de la Sec.(2.3.3.2) en el estado de transición optimizado.

2.3.5 Funciones de Potencial Reducidas

En termodinámica se encuentra que muchas veces un conjunto de variables cuando toman valores extremos (muy altos o muy bajos) producen resultados inexactos de la propiedad determinada. Por ejemplo, a altas presiones, la determinación de constantes de equilibrio a través de la ecuación de estado del virial difiere en alguna medida del valor real. Sin embargo, estos resultados son mejorados cuando se utilizan variables reducidas, como por ejemplo, presión, temperatura y volumen reducido. Esto significa en este caso particular, dividir la variable por el valor que esta tiene en el punto crítico ($p^* = \frac{p}{p_c}$).

Basados en esta misma idea, hemos definido funciones de potencial reducidas $V^*(\alpha) = \frac{V(\alpha)}{R}$, con el objeto de confrontar cuantitativamente curvas de potencial provenientes de distintas fuentes [36]. *A priori* no existe una

regla definida que establezca el mejor factor de escala o de reducción. Entre muchos parámetros posibles nosotros escogemos $R = V_0$ (el coeficiente de *Fourier* de la Ec.(2) de la Sec.(2.2.1) debido a que corresponde al término dependiente en la Ec.(1) de la misma sección, y depende de los tres parámetros básicos del potencial. De esta forma el potencial torsional reducido se expresa a través de:

$$V^*(\alpha) = 1 + \sum_{n=1}^3 V_n^* \cos n\alpha \quad (1)$$

donde los coeficientes de la expansión V_n^* se determinan según:

$$V_n^* = \frac{V_n}{V_0}. \quad (2)$$

2.3.6 Definición de Propiedades Locales

En años recientes han aparecido en la literatura una serie de trabajos que consideran la determinación de propiedades locales en moléculas. Estas son propiedades físicas que dependen de la región de la topología molecular donde están definidas. La mayoría de esos trabajos hace uso de la teoría de

Bader de átomos en moléculas [39]. Esta teoría establece que propiedades locales (por ejemplo interacciones intramoleculares específicas) pueden ser definidas en términos de la topología de la densidad electrónica ($\rho(r)$). En esta Sección presentamos un modelo analítico, basado en una partición arbitraria de la densidad electrónica, con el objeto de determinar la dependencia conformacional de propiedades locales con respecto al movimiento torsional. El objetivo básico es la identificación de las interacciones específicas que pudieran caracterizar a los potenciales de rotación interna. Así, el término *local* tiene una connotación distinta a la dada en la Sección 2.3.2 y debe entenderse relativo a la topología de la molécula y no a la coordenada de reacción.

Proyecciones locales de propiedades moleculares globales, son obtenidas por medio de un operador de densidad local, $\rho^x(\alpha)$, el cual corresponde a la población electrónica de *Mulliken* asociada a la *región x* del sistema. En particular, la densidad electrónica es una propiedad escalar que tiene la característica de comportarse como un operador de proyección, el que es usado comúnmente en *Teoría de Grupos*. En este caso, el operador de densidad local transforma una función descrita en su forma global en una función de

tipo local. Podemos escribir la dependencia conformacional con respecto al ángulo torsional de una propiedad dada P del sistema a través de:

$$P^x(\alpha) = \rho^x(\alpha) \langle P(\alpha) \rangle \quad (1)$$

donde $\langle P(\alpha) \rangle = \frac{P(\alpha)}{\rho}$ es el promedio para la propiedad global, y $P^x(\alpha)$ es la parte local.

El método de interpolación que aplicamos al potencial torsional con excelente resultado, puede también ser aplicado a la densidad electrónica $\rho^x(\alpha)$ debido a que es una propiedad que presenta dependencia en la variable α . Además, $\rho^x(\alpha)$ puede expandirse en una serie de *Fourier* análoga al potencial de torsión $V(\alpha)$ (Ec.(1), Sec.(2.2.1)) bajo la condición que la simetría asociada a $\rho^x(\alpha)$ sea la misma como para $\rho(\alpha)$. Nótese que $\rho(\alpha)$ es invariante bajo todas las transformaciones del grupo C_s . Como ocurre para $V(\alpha)$, se tiene que $\rho^x(-\alpha) = \rho^x(\alpha)$, y la dependencia conformacional de la densidad electrónica local se determina según:

$$\rho^x(\alpha) = \rho_0^x + \sum_{n=1}^{N_{max}} \rho_n^x \cos(n\alpha), \quad (2)$$

siendo $N_{max} = 3$. Esto significa tomar en cuenta (ρ_r^x, ρ_p^x) las cuales representan las segundas derivadas de la densidad local en las regiones de las conformaciones de reactivos y productos, y $\Delta\rho^o = \rho^x(180^\circ) - \rho^x(0^\circ)$. La Ec.(2) finalmente es reducida a una expresión similar a la Ec.(1) de la Sección (2.3.2) para $V(\alpha)$:

$$\rho^x(\alpha) = \rho_0^x(\alpha) + \rho_1^x(\alpha). \quad (3)$$

Estas ecuaciones son la base para caracterizar las interacciones específicas, a través del enlace torsional y a través del espacio, que estudiaremos en la Sección (3.5).

2.4 Métodos de Cálculo

En esta sección se describen los métodos numéricos que se utilizaron en esta Tesis, en la determinación del conjunto de propiedades características

del proceso de rotación interna de los sistemas moleculares escogidos.

2.4.1 Formas Analíticas para $V(\alpha)$

Es bien sabido que una determinada función puede ser representada equivalentemente a través de diferentes expansiones. Las ventajas o desventajas que pueden plantearse entre ellas reside fundamentalmente en la maniobrabilidad y simplicidad de las formas analíticas resultantes.

Entre las expansiones que usamos, presentamos aquí tres formas que resultaron ser las más adecuadas para representar las funciones periódicas que nos interesan [40]:

- **Potencial de Fourier** (Ec.(2) sección 2.3.1):

$$V_F(\alpha) = V_0^F + V_1^F \cos(\alpha) + V_2^F \cos(2\alpha) + V_3^F \cos(3\alpha), \quad (1)$$

- **Potencial de Jacobi**:

$$\begin{aligned} V_J(\alpha) = & V_0^J + \frac{1}{2}V_1^J(3 \cos \alpha + 1) + \frac{1}{2}V_2^J(5 \cos^2 \alpha + 2 \cos \alpha - 1) \\ & + \frac{1}{8}V_3^J(35 \cos^3 \alpha + 15 \cos^2 \alpha - 15 \cos \alpha - 3), \end{aligned} \quad (2)$$

• Potencial de Legendre:

$$\begin{aligned}
 V_L(\alpha) = & V_0^L + V_1^L \cos \alpha + \frac{1}{2} V_2^L (3 \cos^2 \alpha - 1) \\
 & + \frac{1}{3} V_3^L (5 \cos^3 \alpha - 3 \cos \alpha). \quad (3)
 \end{aligned}$$

En cada uno de estos casos, los coeficientes V_n son determinados por un conjunto de 3 ecuaciones que involucran a los parámetros k_r , k_p y ΔV° .

Los coeficientes de la expansión de *Fourier* pueden escribirse en términos de los coeficientes de *Jacobi* y de *Legendre* a partir de las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
 V_0^F &= V_0^J + \frac{1}{2} V_1^J + \frac{3}{4} V_2^J + \frac{9}{16} V_3^J \\
 &= V_0^L + \frac{1}{4} V_2^L \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V_1^F &= \frac{3}{2} V_1^J + V_2^J + \frac{45}{32} V_3^J \\
 &= V_1^L + \frac{1}{4} V_3^L \quad (5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V_2^F &= \frac{5}{4}V_2^J + \frac{15}{16}V_3^J \\
 &= \frac{3}{4}V_2^L
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
 V_3^F &= \frac{35}{8}V_3^J \\
 &= \frac{5}{12}V_3^L
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

Aunque los potenciales de *Jacobi* y de *Legendre* son formalmente equivalentes al potencial de *Fourier*, es más conveniente el uso de este último, básicamente debido a la simplicidad analítica que éste presenta. Por esta razón, hemos desarrollado nuestra metodología sobre la base de potenciales de *Fourier*.

2.4.2 Programas Computacionales

En la obtención de un conjunto de propiedades como son: geometría optimizada, energía total, electrónica y de repulsión nuclear, energías de orbitales moleculares, vectores propios, densidades de carga, población de *Mulliken*,

orden de enlace, momento dipolar y cargas netas, se usaron 2 programas computacionales *ab-initio*: *Monstergauss* versión 90 y *Gaussian* versión 86. El programa *Monstergauss* fue utilizado en dos computadores: en un VAX 3600 de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, y en computadores HP/Apollo DN 10000 y DN 3500 de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Por otra parte, el programa *Gaussian* fue utilizado en un computador Vax 3100 del Laboratorio de Química Computacional de la Universidad de Santiago de Chile.

El procesamiento de los datos *ab-initio* obtenidos para determinar posteriormente las propiedades derivadas del potencial torsional y las propiedades locales, se realizó por medio de un programa computacional diseñado en lenguaje FORTRAN, el cual se ejecutó en un microcomputador tipo AT.

2.5 Procedimiento Computacional

Hemos usado el paquete de programas *Gaussian 86* y *Monstergauss 90* para optimizar la geometría de todos los parámetros estructurales de los isómeros de referencia y de los complejos activados intermediarios, y determinar

el conjunto de propiedades electrónicas características de cada especie. Las optimizaciones estructurales se llevaron a cabo empleando técnicas numéricas de gradiente.

Con el propósito de estudiar el efecto de la base atómica sobre todos los parámetros estructurales y otras propiedades de interés, hemos realizado cálculos *ab-initio*, en el esquema SCF *Hartree-Fock* autoconsistente, a diferentes niveles de aproximación para la molécula de HONO. Las bases de orbitales atómicos utilizadas son del tipo: STO-3G, 3-21G, 4-31G, 6-31G, 4-31G*, 6-31G* y 4-31G**. El primer asterisco (*) denota la inclusión de funciones de polarización de tipo *d* sobre los átomos de Oxígeno y Nitrógeno; mientras que el segundo asterisco indica la introducción de funciones de polarización de tipo *p* sobre el átomo de Hidrógeno.

Para moléculas conteniendo átomos de Azufre como: HONS, HSNO, HSNS, FONS, FSNO y FSNS se utilizó la base atómica *split valence* 3-21G*. La base 3-21G* coloca orbitales de polarización *d* exclusivamente sobre los átomos de Azufre. Para estas moléculas sólo se utilizaron bases que inclu-

y eran orbitales *d*, ya que se ha observado que la presencia de funciones de polarización tipo *d* disminuye la contracción de los orbitales atómicos internos (core) especialmente cuando se trata de átomos pesados, es decir, que presentan una gran densidad electrónica. Esto resulta en una mejor descripción electrónica en el entorno molecular tanto de los átomos pesados como de los restantes átomos.

Finalmente para la molécula de FONO se hicieron cálculos *ab-initio* a distintos niveles de aproximación: 3-21G, 4-31G y 6-31+G. Debido a la ausencia de átomos pesados en FONO, no fue necesario considerar orbitales de polarización de tipo *d*.

3 Resultados y Discusión

3.1 Estructuras Moleculares

3.1.1 HONO: Efecto de la base de orbitales atómicos

Los resultados muestran que las geometrías optimizadas en las conformaciones isoméricas estables, *trans* y *cis*, a distintos niveles de aproximación se comparan favorablemente con la geometría experimental determinada por *Cox y col.* [17] a través de espectroscopía microonda, como se muestra en la Tabla 2. Aunque las variaciones al pasar de un isómero a otro son en general bastante pequeñas, vemos que todos los parámetros estructurales siguen la misma tendencia observada experimentalmente. La menor desviación promedio con respecto a los valores experimentales para las longitudes de enlace, se observa en las bases extendidas no polarizadas, alcanzando un valor cercano de 1% a 3%. Con respecto a los ángulos de enlace, la desviación promedio es mínima para la base STO-3G (3%) y máxima en las bases extendidas no polarizadas (alrededor de 7.7%). Los resultados que se obtienen para la optimización del ángulo diedro en el estado de transición muestran que las bases extendidas no polarizadas se comparan bastante bien con el valor experimental a diferencia de las restantes bases. A la luz de estos re-

sultados, concluimos que las bases 4-31G y 6-31G son las que entregan una descripción más adecuada de las estructuras moleculares involucradas. Estos últimos cálculos muestran que se produce una disminución de la longitud del enlace O-N al pasar del isómero *trans* al *cis*, sin embargo los restantes parámetros aumentan de una conformación a otra. Este efecto estaría indicando algún grado de hiperconjugación el cual sería más importante en el caso *cis* que en el *trans* debido a la estabilización por atracción electrostática entre el Hidrógeno y el Oxígeno terminal.

3.1.2 Serie de moléculas HXNX

Nuestros estudios previos referentes a la elección de la base de orbitales en la serie de moléculas que contienen Azufre, mostraron que el uso de orbitales de polarización sobre este átomo es fundamental con el objeto de describir adecuadamente la estructura electrónica molecular. Ante la imposibilidad de incluir orbitales de polarización de tipo *d* sobre el átomo de Azufre en bases del tipo N-31G, se escogió la base 3-21G* que presenta las características positivas de una base extendida del tipo antes mencionado, junto a la posibilidad de incluir orbitales *d* sobre el Azufre. La Tabla 3 presenta las

estructuras moleculares completamente optimizadas, usándo la base 3-21G*, de las moléculas HONS, HSNO y HSNS para las conformaciones isoméricas estables y el complejo activado.

En el caso de HONO, como mencionamos anteriormente, los parámetros geométricos al nivel 4-31G representan razonablemente bien las estructuras involucradas en el proceso de isomerización rotacional. Para las moléculas restantes, vale decir HONS, HSNO y HSNS solamente se dispone de la geometría proveniente de resultados teóricos. En HONS y HSNO, *Nonella y col.* han informado una geometría optimizada con base *Huzinaga D95*** con contracción *Dunning* tanto para las conformaciones isoméricas *trans* y *cis* como para el estado de transición [14]. La base utilizada por estos autores, si bien más extendida que la nuestra, presenta características similares básicamente debido a la inclusión de orbitales de polarización sobre el Azufre. Las diferencias que se observan con respecto a nuestros resultados de las longitudes y ángulos de enlace es reducida (3%) con excepción del parámetro $r(\text{O-N})$ que difiere en un 7% en HONS. En relación a la posición del estado de transición, se encuentra que a diferencia del ángulo diedro $\angle\text{HSNO}$, el

cual presenta la misma magnitud que el publicado por *Nonella y col.* [14], el ángulo diedro HONS presenta una diferencia de un 7% respecto de este. Las desviaciones que se observan entre nuestros parámetros y los informados por *Nonella y col.* [14] naturalmente se deben al efecto del nivel de aproximación empleado. Para HSNS se dispone de un trabajo realizado por *Nakamura y col.* [23] con base 4-31G* cuyos resultados se encuentran en la Tabla 3. La comparación de la geometría optimizada con nuestros resultados es satisfactoria, encontrándose la mayor desviación en el parámetro \angle SNS de alrededor de un 2%. Esto último debe ser el resultado del efecto de la base atómica en los parámetros geométricos, debido a que *Nakamura y col.* [23] utilizan una base atómica más extendida (4-31G*) que la que nosotros utilizamos (3-21G*) y por ende debe entregar resultados más precisos. En las moléculas HONS, HSNO y HSNS puede observarse al igual que en HONO, como lo mencionáramos recientemente, una disminución de la magnitud del parámetro $r(X-N)$ ($X=O,S$) en la conversión desde el isómero *trans* al isómero *cis* y un aumento de los restantes parámetros estructurales. Esto estaría reflejando que en todos los casos está presente un fenómeno de hiperconjugación el que naturalmente se acrecienta en la forma *cis*.

Tabla 2: Parámetros geométricos completamente optimizados para las conformaciones *trans* (t), *cis* (c) y estado de transición (ts) de la molécula de HONO a distintos niveles de aproximación. Longitudes de enlace en Å. Angulos diedros y de enlace en grados.

Parámetro	STO-3G	4-31G	6-31G	4-31G*	6-31G*	Exp ^a
r(O-N)						
t	1.415	1.402	1.391	1.348	1.347	1.432
ts	1.444	1.450	1.436	1.395	1.393	
c	1.402	1.379	1.370	1.329	1.328	1.392
r(N=O)						
t	1.225	1.169	1.173	1.151	1.153	1.170
ts	1.224	1.163	1.168	1.146	1.148	
c	1.227	1.179	1.184	1.159	1.161	1.185
r(H-O)						
t	0.995	0.957	0.956	0.951	0.951	0.958
ts	0.998	0.960	0.959	0.954	0.954	
c	1.001	0.967	0.967	0.960	0.960	0.982
∠ONO						
t	108.27°	111.22°	111.49°	111.33°	111.35°	110.70°
ts	109.33°	111.86°	112.06°	111.69°	111.74°	
c	110.26°	113.85°	113.90°	113.69°	113.73°	113.60°
∠HON						
t	101.55°	107.76°	107.99°	105.23°	105.34°	102.10°
ts	102.42°	110.67°	111.47°	106.60°	106.86°	
c	103.88°	111.38°	112.05°	107.37°	107.58°	104.00°
∠HONO						
t	0.0°	0.0°	0.0°	0.0°	0.0°	0.0°
ts	97.0°	95.0°	95.0°	91.0°	91.0°	94.0°
c	180.0°	180.0°	180.0°	180.0°	180.0°	180.0°
^a [17]						

Tabla 3: Parámetros geométricos completamente optimizados para las conformaciones *trans* (t), *cis* (c) y estado de transición (ts) de las moléculas HONS, HSNO y HSNS. Longitudes de enlace en Å. Angulos diedros y de enlace en grados.

	r(H-O)	r(O-N)	r(N=S)	∠HON	∠ONS	∠HONS
HONS						
t	0.970	1.422	1.545	104.39°	113.69°	0°
ts	0.976	1.465	1.539	106.71°	114.30°	101°
c	0.979	1.394	1.556	110.02°	117.60°	180°
<i>Nonella y col.^a</i>						
t	0.949	1.329	1.552	105.30°	115.20°	0°
ts	0.950	1.377	1.542	107.30°	115.20°	94°
c	0.957	1.310	1.562	109.90°	118.10°	180°

	r(H-S)	r(S-N)	r(N=O)	∠HSN	∠SNO	∠HSNO
HSNO						
t	1.323	1.759	1.208	92.92°	113.75°	0°
ts	1.327	1.845	1.194	92.55°	112.85°	93°
c	1.330	1.741	1.210	97.17°	115.97°	180°
<i>Nonella y col.^a</i>						
t	1.331	1.763	1.168	93.40°	113.70°	0°
ts	1.334	1.853	1.157	92.70°	113.40°	93°
c	1.337	1.752	1.170	97.60°	116.30°	180°

	r(H-S)	r(S-N)	r(N=S)	∠HSN	∠SNS	∠HSNS
HSNS						
t	1.323	1.680	1.559	95.28°	122.84°	0°
ts	1.327	1.783	1.540	94.96°	120.11°	94°
c	1.337	1.647	1.559	101.51°	127.80°	180°
<i>Nakamura y col.^b</i>						
t	1.327	1.674	1.551	95.20°	120.10°	0°
c	1.338	1.649	1.550	100.50°	125.00°	180°
^a [14]						
^b [23]						

3.1.3 Serie de moléculas FXNX

La serie de moléculas FXNX fue optimizada con la misma técnica numérica de gradiente al nivel 3-21G, 4-31G y 6-31+G en FONO, y 3-21G* para las moléculas FONS, FSNO y FSNS. Los resultados de los parámetros geométricos para los isómeros estables y el estado de transición se presentan en la Tabla 4. En FONO existen algunos trabajos teóricos [24]- [26] como también un número reducido de trabajos experimentales [27], [28]. La geometría experimental que se dispone para el FONO (nitrosyl hipofluorito) publicada por *Sorenson y Noble* [28] ha sido asignada inicialmente para la conformación *trans*. Estos autores, a través de un análisis de coordenadas normales, lograron reproducir los datos experimentales de frecuencias IR medidas por *Smardzewski y Fox*, [27] y luego a través de un ajuste de cuadrados mínimos obtuvieron los parámetros estructurales experimentales de la molécula. Un artículo reciente de *Noble* [25] presenta una serie de cálculos teóricos para FONO los que incluyen optimización al nivel *Hartree-Fock* (HF) con base extendida 6-31+G* (+: funciones difusas), y cálculos más sofisticados tipo CISD/6-31+G* (interacción de configuraciones considerando monoexcitaciones y biexcitaciones) que entregan una mejor descripción del

sistema molecular, puesto que dan cuenta del efecto de la correlación electrónica. Por otra parte, *Vance y Turner* [24] ha informado la geometría optimizada de FONO al nivel HF/3-21G y HF/6-31G*, y *Dixon y Christie* [26] han realizado un estudio de Funcional de Densidad Local para determinar los parámetros geométricos de ambos isómeros. Nuestros resultados con bases 3-21G, 4-31G y 6-31+G en general se comparan bastante bien con los informados tanto por *Vance y Turner* [24] como por *Noble* [25], encontrándose desviaciones en los parámetros $r(\text{O-N})$ y $r(\text{F-O})$ de alrededor de un 7% cuando comparamos nuestros resultados con base 6-31+G con los publicados por *Vance y Turner* al nivel 6-31G*. Este resultado es una consecuencia normal que puede esperarse cuando se comparan bases de diferente extensión como las recién mencionadas. Sin embargo, las desviaciones que se presentan tanto de nuestros cálculos teóricos como los de referencia con respecto a los datos experimentales son significativas. Los resultados que obtuvimos al nivel 4-31G presentan una mayor desviación que los obtenidos con base 6-31+G. Considerando esta última base hemos observado que la menor desviación ocurre en el enlace $r(\text{N=O})$ con un 2.2%, y la mayor desviación se presenta en el ángulo $\angle\text{ONO}$ con un valor de un 32%. Si comparamos los

datos experimentales asignados por *Sorenson y Noble* [28] a la conformación *trans*, con los resultados que hemos obtenido para el isómero *cis*, se encuentra que las desviaciones disminuyen siendo mínima para el parámetro \angle FON (1.1%) y máxima para el parámetro \angle ONO (27%). Las mismas diferencias se encuentran con los resultados teóricos publicados. Incluso los datos teóricos publicados por *Noble* [25] al nivel CISD/6-31+G* presentan desviaciones para el parámetro ONO del orden de 28% para *cis* y de 33% para *trans*.

Hasta el momento existen algunos desacuerdos respecto a la asignación que han hecho *Sorenson y Noble* [28] de los datos experimentales. Por una parte, ellos han confirmado, a partir de un análisis de coordenadas normales, que la molécula detectada por *Smardzewski y Fox* [27] es efectivamente nitrosil hipofluorito (FONO) en su conformación *trans*. Además han determinado que su estructura sería del tipo $\text{ONO}\cdots\text{F}$, es decir, un átomo de Flúor muy débilmente enlazado a uno de los átomos de Oxígeno de un radical NO_2 , y no sería una estructura análoga al HONO como se pensaba en un comienzo.

Tabla 4: Parámetros geométricos completamente optimizados para las conformaciones *trans* (t), *cis* (c) y estado de transición (ts) de la serie de moléculas FXNX (X=O,S). Longitudes de enlace en Å. Angulos diedros y de enlace en grados.

	r(F-O)	r(O-N)	r(N=O)	∠FON	∠ONO	∠FONO
FONO¹						
t	1.429	1.528	1.158	100.90°	107.94°	0°
ts	1.441	1.582	1.150	99.37°	109.22°	92°
c	1.430	1.515	1.155	106.78°	113.14°	180°
<i>Vance y col.</i> ¹ [24]						
t	1.429	1.528	1.158	100.00°	107.90°	0°
ts	1.440	1.582	1.150	99.40°	109.20°	99°
c	1.430	1.515	1.155	106.80°	113.10°	180°
FONO²						
t	1.425	1.506	1.146	102.73°	108.48°	0°
ts	1.444	1.584	1.136	100.41°	109.60°	91°
c	1.435	1.474	1.146	109.62°	115.33°	180°
<i>Noble y col.</i> ² [25]						
t	1.431	1.505	1.156	102.10°	108.50°	0°
c	1.439	1.465	1.155	110.20°	115.60°	180°
FONO³						
t	1.417	1.476	1.154	104.17°	108.55°	0°
ts	1.436	1.557	1.143	100.40°	109.90°	92°
c	1.430	1.449	1.154	111.17°	116.07°	180°
<i>Vance y col.</i> ³ [24]						
t	1.429	1.380	1.144	104.50°	108.80°	0°
ts	1.371	1.464	1.133	101.90°	119.80°	102°
c	1.363	1.365	1.142	111.11°	115.80°	180°
¹ 3-21G						
² 4-31G						
³ 6-31G						

Tabla 4: Continuación.

	r(F-O)	r(O-N)	r(N=S)	∠FON	∠ONS	∠FONS
FONS						
t	1.429	1.466	1.534	103.09°	110.51°	0°
ts	1.439	1.525	1.525	101.75°	110.95°	91°
c	1.436	1.446	1.531	111.16°	120.16°	180°

	r(F-S)	r(S-N)	r(N=O)	∠FSN	∠SNO	∠FSNO
FSNO						
t	1.595	1.713	1.216	95.64°	114.02°	0°
ts	1.610	1.830	1.198	95.63°	112.09°	91°
c	1.598	1.669	1.219	103.85°	120.08°	180°

	r(F-S)	r(S-N)	r(N=S)	∠FSN	∠SNS	∠FSNS
FSNS						
t	1.591	1.584	1.570	100.47°	131.49°	0°
ts	1.609	1.766	1.540	97.21°	119.04°	90°
c	1.604	1.544	1.567	108.37°	140.87°	180°

Por otra parte, todos los autores que han publicado trabajos teóricos han coincidido en que los parámetros estructurales reportados por *Sorenson y Noble* [25] son compatibles solamente con una estructura tipo *cis* y no un isómero *trans* como fue asignado inicialmente. Hasta el momento se ha llegado a la conclusión que los métodos *ab-initio* convencionales han probado ser ineficaces en la obtención de una geometría semejante a la predicha por el experimento, y además la escasa información experimental que se dispone, debido a la alta reactividad del FONO, no ha permitido establecer hasta la fecha una buena confrontación con datos teóricos.

Con respecto a las moléculas FONS, FSNO y FSNS no se dispone de datos teóricos ni experimentales. Es posible que el escaso interés por estudiar el comportamiento de estas moléculas, se deba a la dificultad que existe generalmente en cálculos teóricos por conseguir una buena descripción de los átomos de azufre, y a la problemática que se presentaría en la síntesis de éstas moléculas, que probablemente sean tan reactivas como FONO. En el caso de FONS se encuentra que la distancia del enlace central $r(\text{O-N})$ disminuye respecto a lo observado en FONO a un nivel 3-21G, como puede verse

en la Tabla 4, tanto para el isómero *cis* como para el isómero *trans*. Esto debe ser atribuido al efecto que produce una menor electronegatividad del átomo terminal, como ocurre con el Azufre, concentrándose de esta manera mayor densidad electrónica en el enlace O-N. A su vez el parámetro $r(N=S)$ en FONS resulta ser menor que el calculado para FSNS en ambos isómeros, lo cual puede ser debido a una fuerte repulsión presente entre los átomos de Azufre en la molécula de FSNS, determinada por la importante cantidad de electrones que presentan este clase de átomos. Esta repulsión debería producir una mayor concentración de carga en el enlace torsional S-N de la molécula FSNS, la cual es efectivamente confirmada por una disminución de la longitud de este enlace en los isómeros *trans* y *cis* (1.57Å) respecto a lo que ocurre en FONS ($1.71\text{--}1.67\text{Å}$). En el caso del parámetro $r(N=O)$ se observa que éste disminuye, en ambas conformaciones, desde FSNO a FONO lo cual debe ser el resultado de la presencia del Azufre produciendo necesariamente un aumento en la repulsión entre átomo central y terminal. A diferencia de los parámetros recién mencionados, la longitud del enlace F-O y F-S permanece casi invariable de una molécula a otra a lo largo de la serie, siendo esto válido para las dos conformaciones estables. La presencia de átomos

de Azufre notoriamente afecta los ángulos de enlace, por ejemplo, el ángulo $\angle\text{FON}$ aumenta al ir desde FONO a FONS, observándose la misma tendencia para el ángulo $\angle\text{FSN}$ desde FSNO a FSNS. Respecto al ángulo $\angle\text{XNX}$ se observa la misma tendencia en ambos isómeros, es decir, un aumento gradual al comienzo de la serie y que llega a ser importante al acercarse a FSNS. Sin embargo, en la conformación *cis* el efecto es más notorio al pasar de una molécula a otra debido más bien a la cercanía del átomo de Flúor, el cual es fuertemente electronegativo y por lo tanto presenta un centro de carga negativa importante, respecto al átomo terminal. Finalmente los ángulos diedros, que determinan la posición del estado de transición, no varían en forma significativa a lo largo de la serie con valores que van desde 90° a 92° .

3.2 Potencial Torsional

3.2.1 HONO: Efecto de la base de orbitales atómicos

Las funciones de potencial torsional de HONO en su forma total $V(\alpha)$ y particionada $V_0(\alpha)$ y $V_1(\alpha)$ fueron determinadas para cada una de las aproximaciones teóricas. Los datos necesarios para evaluar $V_0(\alpha)$ y $V_1(\alpha)$, según la Ec.(2) de la Sección 2.3.2 y Ec.(1) de la Sección 2.3.3.1, junto con los

parámetros característicos extraídos del potencial están dados en la Tabla 5, en la cual también incluimos la información experimental.

Presentamos en la Figura 5 las curvas obtenidas con la base 4-31G, que corresponde a la base atómica que mejor se aproxima a los datos experimentales. Se observa que el término $V_1(\alpha)$ es una pequeña corrección a $V_0(\alpha)$ que adquiere cierta relevancia sólo en conformaciones intermediarias a los puntos críticos de $V_0(\alpha)$. Más aún, $V_1(\alpha)$ no tiene ninguna influencia en las vecindades de los isómeros de referencia, y estos quedan completamente caracterizados a través de $V_0(\alpha)$. Sin embargo, la Ec.(1) de la Sección 2.3.3.1 muestra que si las constantes de fuerza presentan diferente signo entonces $V_1(\alpha)$ puede llegar a determinar el comportamiento global de la rotación interna [13].

Otro aspecto interesante que se observa en la Figura 5 es la diferencia en la curvatura de los pozos de potencial. El pozo correspondiente al isómero *cis* es más agudo que el asociado al isómero *trans*.

Tabla 5: Datos de entrada, parámetros de potencial y propiedades asociadas a la conversión interna de HONO a distintos niveles de aproximación SCF. Constantes de fuerza torsional k_t y k_c en $kcal/molrad^2$, Coeficientes de potencial, ΔV° y ΔV^\ddagger en $kcal/mol$. σ y σ^* son las desviaciones standard no reducidas y reducidas, respectivamente. α'_0 y α_0 corresponden a la posición del estado de transición aproximada y exacta, respectivamente.

	STO-3G	4-31G	6-31G	4-31G*	6-31G*	EXP ^a
k_t	16.88	18.78	19.02	22.20	22.29	19.24
k_c	27.20	22.87	23.16	30.13	29.88	24.15
ΔV°	0.09	0.64	0.83	-1.58	-1.42	0.46
k	0.62	0.82	0.82	0.74	0.75	0.80
V_0	5.56	5.53	5.69	5.75	5.81	5.65
V_1	-0.70	-0.62	-0.73	0.39	0.32	-0.56
V_2	-5.51	-5.21	-5.27	-6.54	-6.52	-5.42
V_3	0.65	0.30	0.31	0.40	0.39	0.34
σ	0.26	0.20	0.17	1.04	1.01	
α'_0	90°	91°	91°	88°	88°	91°
ΔV_0^\ddagger	11.07	10.74	10.97	12.30	12.34	11.08
α_0	97°	94°	94°	92°	92°	94°
ΔV^\ddagger	11.22	10.79	11.03	12.30	12.34	11.13
$(\Delta V^\ddagger)^*$	2.02	1.95	1.94	2.14	2.12	1.97
σ^*	0.05	0.02	0.03	0.18	0.16	
^a [22]						

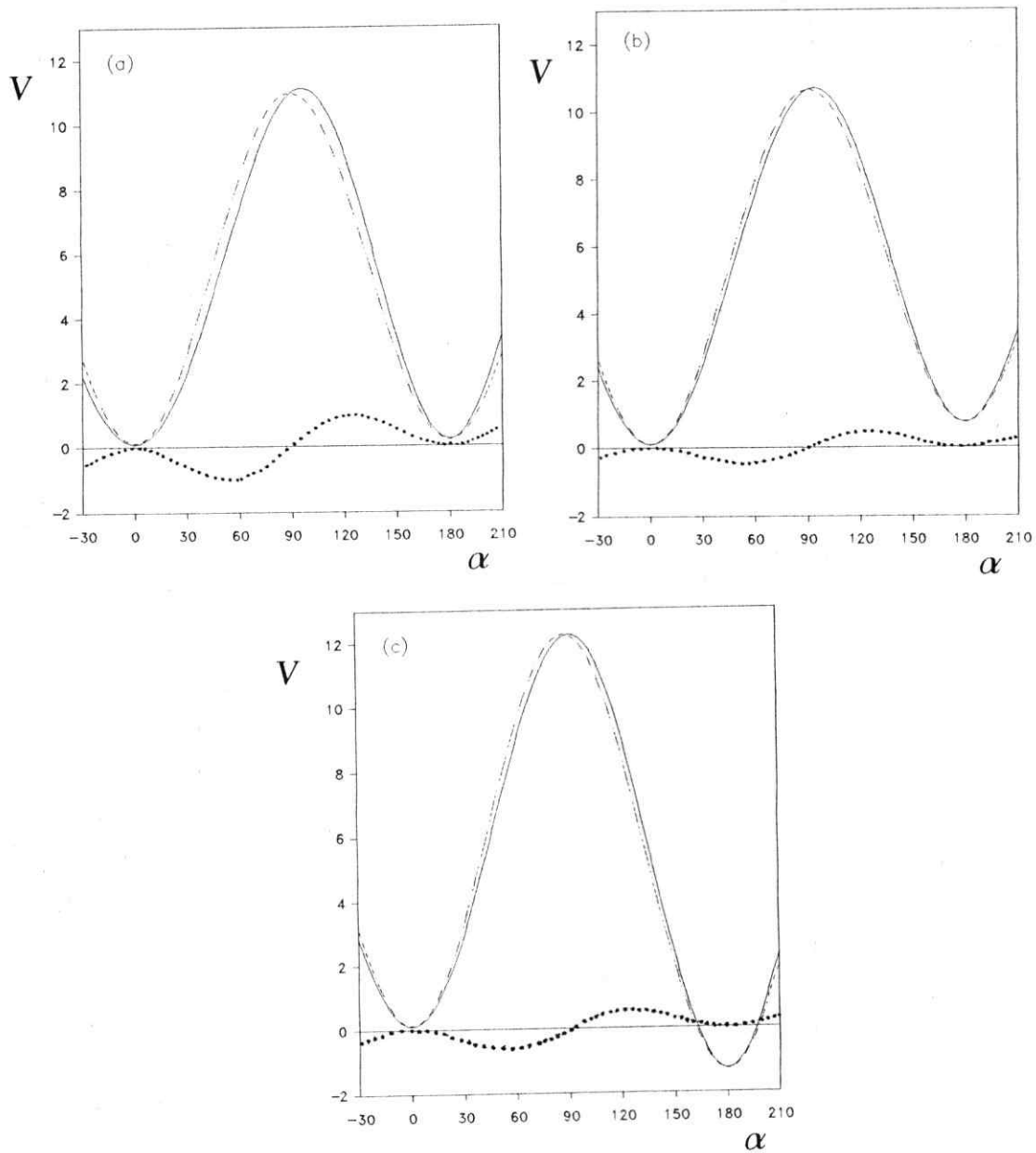


Figura 5: Contribuciones al potencial torsional $V_0(\alpha)$ (- - -) y $V_1(\alpha)$ (···) a distintos niveles *ab-initio*. (a) STO-3G; (b) 4-31G; (c) 6-31G*. Energías en kcal/mol.

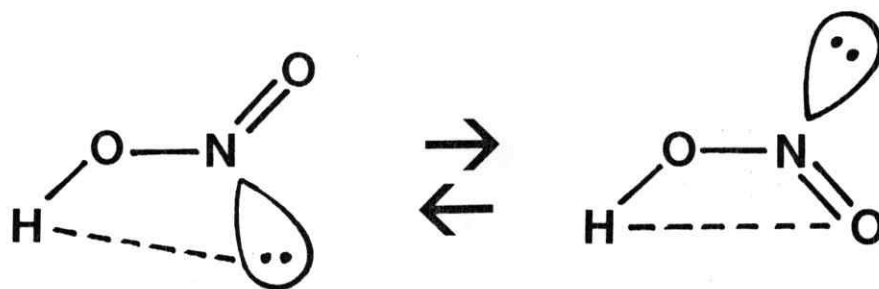


Figura 6: Representación de las interacciones intramoleculares presentes en las conformaciones *trans* y *cis* de HONO.

Esto es debido fundamentalmente al puente de hidrógeno que se establece en la conformación *cis* entre los átomos terminales, como queda de manifiesto en la Figura 6. Esta interacción específica debe restringir el movimiento de vibración torsional del protón, el cual debe ser de menor amplitud que el que pueda observarse en el rotámero *trans*. A modo de ilustración, la comparación de la energía de agitación térmica a temperatura ambiente con respecto al mínimo de energía, permite estimar la amplitud del movimiento libracional en ambos pozos de potencial. Esta amplitud se estima determinando el valor de α asociado a la energía de agitación térmica ($kT \approx 0.60$ kcal/mol, a temperatura ambiente) dentro del respectivo pozo de potencial. La amplitud que se obtiene es de alrededor de $\pm 15^\circ$ y $\pm 13^\circ$ para los isómeros *trans* y *cis*, respectivamente. Estas estimaciones deben variar en función de los valores relativos de k_t y k_c y de los correspondientes *puntos cero de energía*, los que podrían determinarse para precisar los resultados [41]. De la Tabla 5 se encuentra que la magnitud de las constantes de fuerza varía significativamente de una base a otra. Tomando como referencia los valores experimentales determinados por *Deeley y Mills* [22], se observa un buen acuerdo, especialmente con los valores exhibidos por las bases extendidas sin

polarización, la diferencia oscila entre un 1% y un 5%, mientras que las bases polarizadas presentan fuertes desviaciones (entre 16% y 25%), las que se ven especialmente reflejadas en los valores de k_c .

Es evidente que la inclusión de orbitales de polarización produce una sobre estimación de la fuerza de las interacciones específicas Hidrógeno-Oxígeno e hidrógeno-par libre.

Aparte de la comparación directa de las constantes de fuerza, un criterio adicional para estimar la calidad de la representación del potencial se obtiene a través del parámetro $k = \frac{k_t}{k_c}$. Los resultados muestran que las bases 4-31G y 6-31G debieran describir correctamente las principales características del proceso de isomerización con un valor de k igual a 0.82, muy cercano al valor experimental (0.80).

Aunque el factor de estabilización debido a la atracción electrostática parece ser exagerado, a juzgar por los valores de k_c , ambas bases polarizadas describen correctamente la distancia O...H en el isómero *cis*: 2.09 Å, que se

compara muy bien con el valor experimental de 2.08 \AA . Los correspondientes valores calculados con bases extendidas no polarizadas son sensiblemente mayores (2.22 \AA), lo que sugiere la inconveniencia del uso de estas últimas para describir interacciones específicas relativamente fuertes. Con el propósito de estudiar con más detalle la interacción $\text{O} \cdots \text{H}$ en la conformación *cis*, determinamos el potencial $V(\alpha)$ para una base extendida 4-31G* a la cual además agregamos orbitales de polarización de tipo *p* sobre el Hidrógeno. Estos resultados no están incluidos en la Tabla 5 puesto que son muy similares a los obtenidos con bases extendidas que incluyen sólo polarización sobre los átomos pesados. En resumen, nuestros resultados sugieren la necesidad de incluir los efectos de correlación electrónica si se quiere cuantificar adecuadamente estas interacciones específicas.

Se observa en la Tabla 5 una fuerte dependencia de ΔV° y, en menor grado, la barrera de rotación (ΔV_0^\ddagger y ΔV^\ddagger) con respecto a la elección de la base. El valor de ΔV° calculado con la base 4-31G es el que más se acerca al dato experimental. Los parámetros de potencial entregados en la Tabla 5 muestran un acuerdo global con los valores del potencial experimental. Sin

embargo, debido al alto valor de k_c las bases polarizadas presentan $V_1 > 0$ junto a un valor de V_2 claramente exagerado, lo que conduce a barreras de rotación altas.

La desviación cuadrática media (σ) de los potenciales de torsión teóricos con respecto al determinado a partir de datos experimentales es una medida que se usa como criterio para determinar la calidad global de los potenciales teóricos [30]. Esta viene dada por:

$$\sigma^2 = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi [V^t(\alpha) - V^e(\alpha)]^2 d\alpha = \delta V_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^3 \delta V_n^2. \quad (8)$$

donde $\delta V_i = (V_i^t - V_i^e)$ (t : teórico, e : experimental). Valores de σ se incluyen en la Tabla 5. Estos indican que las bases 4-31G y 6-31G presentan la menor desviación, estableciendo la calidad global de las funciones de potencial determinadas a partir de ellas.

3.2.2 Serie de moléculas HXNX

Las funciones de potencial torsional para la serie de moléculas HXNX,

determinadas según la metodología descrita en la Sección 2.3, se presentan en la Figura 7 en su forma total $V(\alpha)$, y particionada, $V_0(\alpha)$ y $V_1(\alpha)$. La curva de potencial para HONO corresponde a los resultados obtenidos al nivel 4-31G y para las restantes moléculas al nivel 3-21G*. De la Figura 7 se observa que en todos los casos $|V_0(\alpha)| \gg |V_1(\alpha)|$ lo cual nos permite considerar como una buena aproximación que el proceso de isomerización en cada una de las reacciones está determinado principalmente por $V_0(\alpha)$. Un análisis más detallado de $V_0(\alpha)$ muestra que en todos los casos las curvas de potencial son determinadas básicamente por el segundo término de la Ec.(2) de la Sección 2.3.2, debido a que en todas las moléculas de esta serie las constantes de fuerza asociadas al reactivo (isómero *trans*) y al producto (isómero *cis*) presentan el mismo signo.

Las energías relativas, $\Delta V^\circ = V(180^\circ) - V(0^\circ)$, entre las conformaciones de referencia son incluídas en la Tabla 6. A partir de este parámetro se puede ver que los procesos de isomerización desde *trans* a *cis* son de tipo endoenergéticos en el caso de HONO y HONS, y exoenergéticos en HSNS.

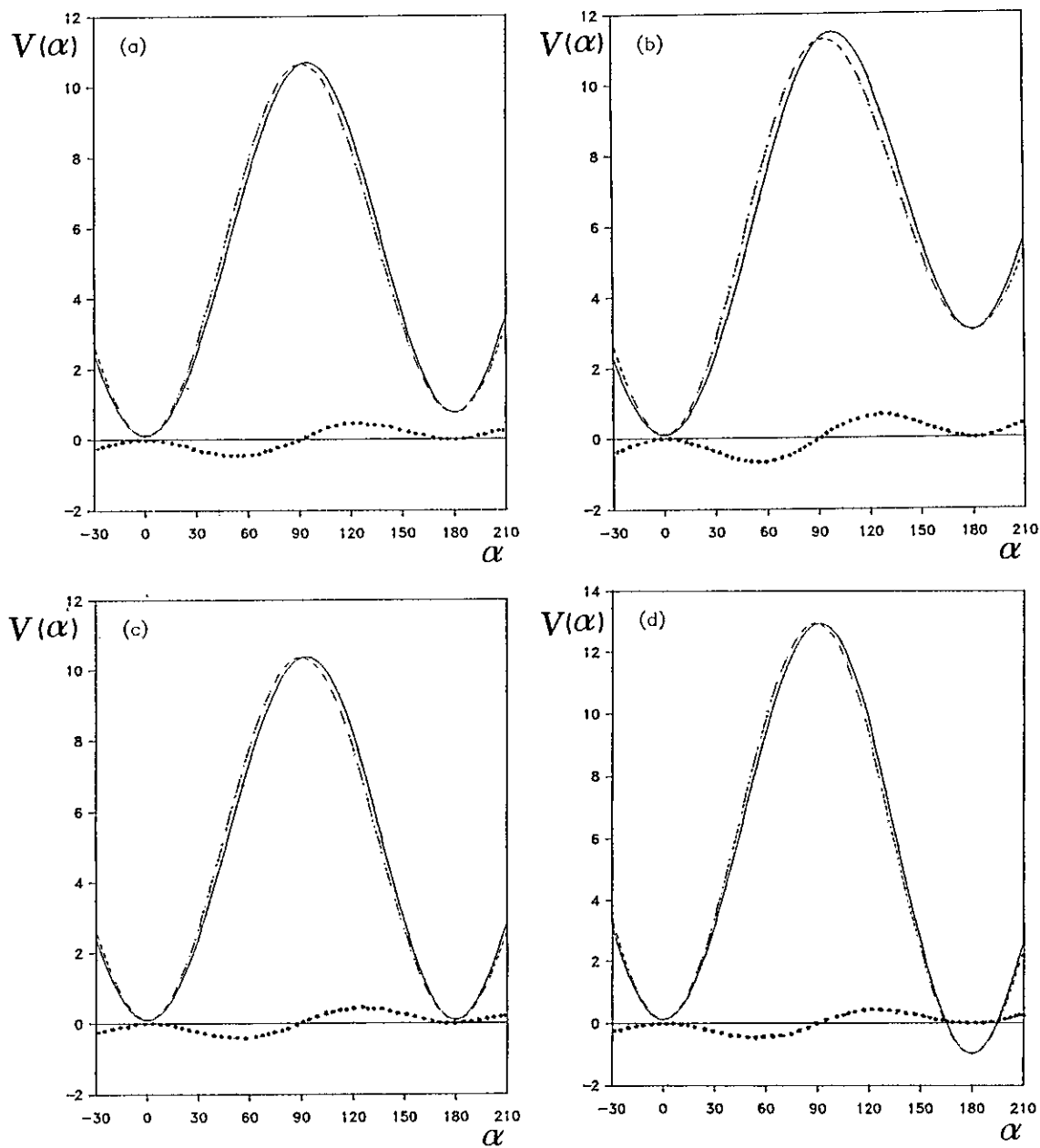


Figura 7: Funciones de potencial torsional para la serie de moléculas HXNX, en su forma total $V(\alpha)$ (—) y particionada $V_0(\alpha)$ (- - -), $V_1(\alpha)$ (···). (a) HONO; (b) HONS; (c) HSNO; (d) HSNS. Energías en *kcal/mol*.

Tabla 6: Datos de entrada, parámetros de potencial y propiedades de potencial torsional resultantes para la rotación interna de la serie de moléculas HXNX. Constantes de fuerza torsional k_t y k_c en $kcal/molrad^2$, Coeficientes de potencial, ΔV° y ΔV^\ddagger en $kcal/mol$. σ y σ^* son las desviaciones standard no reducidas y reducidas, respectivamente. α'_0 y α_0 corresponden a la posición del estado de transición aproximada y exacta, respectivamente.

	HO-NO ^a	HO-NS	HS-NO	HS-NS
k_t	18.78	17.65	18.65	24.37
k_c	22.87	21.76	23.20	30.11
ΔV°	0.64	2.94	-0.02	-1.12
k	0.82	0.81	0.80	0.81
V_0	5.53	6.40	5.22	6.25
V_1	-0.62	-1.91	-0.27	0.27
V_2	-5.21	-4.93	-5.23	-6.81
V_3	0.30	0.44	0.28	0.29
α'_0	91°	94°	90°	89°
ΔV_0^\ddagger	10.74	11.38	10.45	13.07
α_0	94°	99°	93°	91°
ΔV^\ddagger	10.79	11.58	10.48	13.07
β	0.57	0.62	0.54	0.52
β_0	0.54	0.58	0.53	0.51
α_0^{opt}	95°	101°	93°	94°
E^\ddagger	9.66	10.88	9.11	13.35
^a 4-31G				

En HSNO, el proceso es prácticamente isoenergético. Estas diferencias en el carácter del cambio químico están asociadas con la competencia entre las interacciones específicas atractivas (interacción hidrógeno-par libre e interacción hidrógeno-heteroátomo) que aparecen involucradas en los isómeros de referencia. La comparación entre el valor calculado de ΔV° para HONO (0.64 kcal/mol) con el determinado en forma experimental (0.46 kcal/mol) muestra un acuerdo satisfactorio [34], [22]. Para las restantes moléculas no disponemos de información experimental y por lo tanto sólo es posible una comparación a nivel de resultados teóricos.

La información teórica disponible difiere en alguna extensión con respecto a nuestros resultados. *Nonella y col.* han informado un valor de ΔV° para HONS, calculado con base 6-31G**, de 0.38 kcal/mol [14](a), el cual es bastante menor al nuestro (2.94 kcal/mol) que ha sido calculado con base 3-21G*. Utilizando la misma base (6-31G**) estos autores informan un valor de ΔV° de 0.44 kcal/mol para HSNO [14](b), valor que nuevamente difiere de nuestro resultado (-0.02 kcal/mol). En HSNS *Nakamura y col.* han informado un valor de ΔV° de -0.80 kcal/mol calculado con base 4-31G*

[23]. Este resultado es cercano al valor que nosotros determinamos (-1.12 kcal/mol). Como puede observarse nuestros resultados de ΔV° difieren de los valores publicados por *Nonella y col.* debido fundamentalmente a la calidad de la base utilizada. Como hemos mostrado en las Secciones 3.1.1 y 3.2.1, el efecto que produce un cambio de base atómica en el cálculo *ab initio*, reflejado notoriamente en los resultados, es extremadamente importante especialmente cuando se utilizan bases con orbitales de polarización. La presencia de orbitales de polarización sobre los átomos de Hidrógeno, Nitrógeno y Oxígeno sin duda debiera mejorar la descripción de las interacciones específicas, por lo que se hace necesario tenerlos en cuenta. Por otra parte, en este tipo de moléculas donde los efectos de hiperconjugación pueden ser importantes [11], la correlación electrónica debe también estar jugando un rol no despreciable. Desafortunadamente no se cuenta con datos experimentales de HONS, HSNO y HSNS lo que permitiría una confrontación más valiosa de los resultados teóricos que entregamos.

Otro aspecto de interés que observamos en la Tabla 6, es la diferencia en la curvatura de los mínimos de energía, reflejada en los valores de las cons-

tantes de fuerza. Estos muestran que en todos los casos el pozo de potencial correspondiente al isómero *cis* es más agudo que el asociado al isómero *trans*, lo cual es debido a la interacción entre el heteroátomo ligado al Nitrógeno y el átomo de Hidrógeno. Como en HONO, esta interacción restringe el movimiento de vibración torsional del protón, el cual es de menor amplitud que el que pueda observarse en el rotámero *trans*, aún cuando en este último isómero también existe una interacción atractiva entre el átomo de hidrógeno y el par de electrones del nitrógeno. Por otra parte, y para completar la discusión anterior, es interesante señalar que la simetría relativa de los pozos de potencial local se mantiene aproximadamente constante a lo largo de la serie de moléculas HXNX. Esta característica es descrita por el parámetro $k = \frac{k_t}{k_c}$ presentado en la Tabla 6. Los valores de (k_t, k_c) experimentales reportados por *Nonella y col.* [14](b), obtenidos a partir del uso del método de *Campo de Fuerza de Valencia Transferible (TVFF)*, presentan un valor de $k=0.94$ para HSNO. Estos mismos autores, utilizando una base atómica *Huzinaga standard* [14](b), calcularon un valor de $k=0.90$, pero al considerar la correlación electrónica, a través de cálculos que incluían interacción de configuraciones, obtuvieron un valor de k más cercano al resultado expe-

rimental (0.92). Aún cuando el valor que calculamos para este parámetro (0.80), dado en la Tabla 6, difiere un poco del dato experimental (0.94), debido fundamentalmente al tipo de base utilizada, obtenemos un buen acuerdo para la constante de fuerza asociada al isómero *trans* ($18.65 \text{ kcal/mol rad}^2$) respecto a la determinada a partir de datos experimentales ($17.67 \text{ kcal/mol rad}^2$). Sin embargo, nuestro valor para la constante de fuerza describiendo al isómero *cis* ($23.20 \text{ kcal/mol rad}^2$), resulta ser sobreestimada en comparación al valor experimental ($18.88 \text{ kcal/mol rad}^2$). En HONS ocurre que estos autores solamente pudieron sintetizar experimentalmente la conformación *trans*, y determinaron un valor de $k_t = 18.42 \text{ kcal/mol rad}^2$ [14](a), el cual es bastante cercano al valor que nosotros calculamos con base 3-21G*. Cabe señalar que la constante de fuerza teórica que determinaron para este mismo isómero sin y con la inclusión de correlación electrónica son respectivamente, $24.14 \text{ kcal/mol rad}^2$ y $25.10 \text{ kcal/mol rad}^2$. Nótese que el cálculo con correlación electrónica en esta molécula es el que predice el valor para k_t más diferente al determinado experimentalmente.

Por completitud incluimos también en la Tabla 6 los parámetros del *po-*

tencial de Fourier definido en la Ec.(2) de la Sección 2.3.1. En todos los casos, V_2 es el coeficiente de mayor magnitud (V_0 es un término dependiente del resto de los coeficientes). Además, es interesante destacar que para todas las moléculas, a excepción de HONS, el parámetro V_3 es muy similar. Si se revisa la dependencia de V_3 con respecto a k_t , k_c y ΔV° (Ec.(6),Sec.(2.3.1)) y se compara con la Ec.(1) de la Sección (2.3.3.1) que define la función $V_1(\alpha)$, se concluirá que estas tres moléculas deben presentar una distorsión a $V_0(\alpha)$ de similar magnitud. Esto se confirma al observar el comportamiento de $V_1(\alpha)$ en la Figura 7.

Finalmente mencionamos que las energías absolutas, provenientes de cálculos *ab-initio*, que se utilizaron para determinar los parámetros de entrada (k_t , k_c , ΔV°) y las propiedades características del potencial de la serie de moléculas HXNX son incluidas en el Apéndice 1.

3.2.3 Serie de moléculas FXNX

Con respecto a la serie de moléculas FXNX, ésta presenta un comportamiento similar a la serie HXNX en cuanto a la función de potencial torsional.

En la Figura 8 se presentan las curvas de potencial en su forma total $V(\alpha)$ y particionada $V_0(\alpha)$, $V_1(\alpha)$ para la molécula FONO determinada con base 4-31G y el conjunto de moléculas FONS, FSNO y FSNS determinadas al nivel de aproximación 3-21G*. Debido a la escasa información experimental disponible para la molécula de FONO y a la dificultad para realizar una adecuada confrontación entre nuestros datos teóricos y los experimentales, hemos escogido los resultados obtenidos con base 4-31G para el análisis de la función potencial y los parámetros resultantes. Nuestra elección está basada fundamentalmente en el conocimiento que se tiene en cuanto a la calidad que presenta ésta base atómica y por lo tanto se esperaría obtener una aproximación adecuada de las curvas de potencial y los parámetros que se derivan de ésta.

Se observa en todos los casos que $|V_0(\alpha)| \gg |V_1(\alpha)|$, luego el potencial de rotación estará determinado principalmente por la contribución $V_0(\alpha)$, es decir, todos los parámetros característicos del proceso de rotación interna quedarán determinados esencialmente a partir de la función $V_0(\alpha)$. Una característica que presenta la serie FXNX es que se trata en todos los casos de

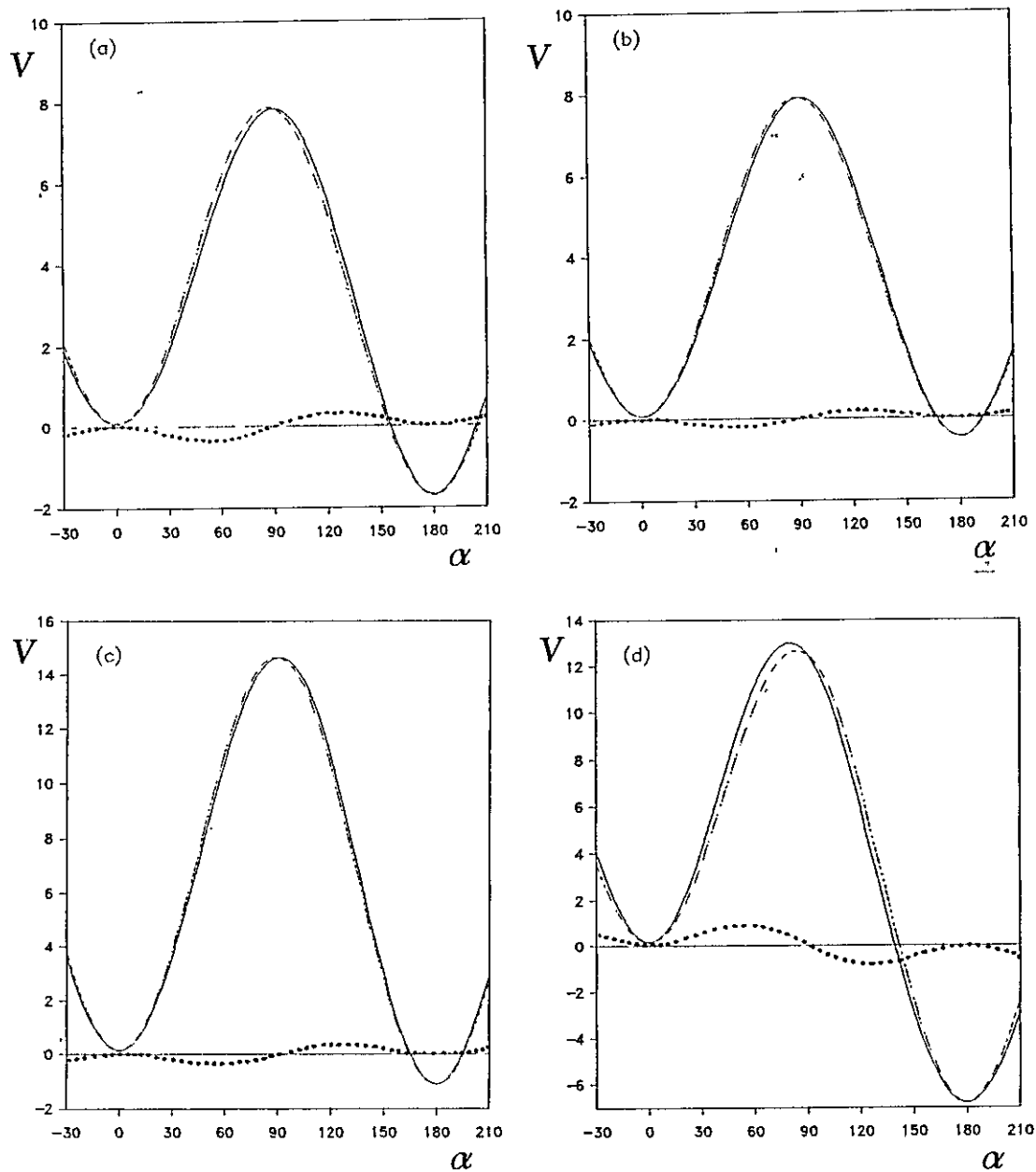


Figura 8: Funciones de potencial torsional para la serie de moléculas FXNX, en su forma total $V(\alpha)$ (—) y particionada $V_0(\alpha)$ (- - -), $V_1(\alpha)$ (···). (a) FONO; (b) FONS; (c) FSNO; (d) FSNS. Energías en *kcal/mol*.

procesos de tipo exoenergéticos, vale decir, en todas las moléculas el isómero *cis* aparece como la estructura más estable.

En FONO el valor que obtenemos para el parámetro ΔV° (-1.80 kcal/mol) con base 4-31G no corresponde esencialmente a un valor intermedio entre los publicados por *Vance y Turner* [24] usando la base 3-21G (-1.42 kcal/mol) y 6-31G* (-1.24 kcal/mol), como se esperaría. Con el objeto de conocer el efecto que estarían produciendo los orbitales *d* en el parámetro ΔV° , se realizaron cálculos *ab-initio* al nivel 6-31G y los comparamos con los resultados publicados por *Vance y Turner* [24] usando la base 6-31G*. El valor que obtuvimos fue de -1.88 kcal/mol . Este resultado, aunque muy similar al obtenido con la base 4-31G, muestra que las bases extendidas 4-31G y 6-31G sin polarización estarían sobreestimando la magnitud de ΔV° respecto a las bases polarizadas, contrariamente a lo que ocurre en HONO donde la polarización produce cambios sustanciales en éste parámetro al punto de cambiar incluso la estabilidad de los isómeros. Por otra parte, realizamos cálculos *ab-initio* al nivel 6-31G incluyendo funciones difusas, que equivale a considerar un conjunto de 4 orbitales: uno del tipo *s* y 3 del tipo *p*, con el objeto de

visualizar el efecto que podrían tener sobre el parámetro de estabilidad ΔV° . El resultado entrega un valor (-1.18 kcal/mol) muy cercano al obtenido por *Vance y Turner* [24] usando una base polarizada (6-31G*). Debido a que no se cuenta con valores experimentales para éste parámetro sólo es posible concluir hasta el momento a partir de resultados teóricos. Aparentemente el rol que estarían cumpliendo las funciones de polarización y difusas es bastante similar. La primera considera 5 orbitales *d* y la última toma en cuenta solamente 4 orbitales, como se mencionó anteriormente. Es esperable además que estas funciones estén jugando un rol preponderante en la descripción principalmente de los pares libres que presenta el átomo de Flúor y de ahí que sea necesario considerarlas en un cálculo *ab-initio* para FONO.

En relación a las moléculas restantes de la serie FXNX se observa a partir de la Tabla 7 que la sustitución de uno de los átomos de Oxígeno por un átomo de Azufre resulta en una disminución en el parámetro de estabilidad reduciendo así la magnitud de ΔV° respecto a lo que se puede observar en FONO. En FSNO se encuentra que la diferencia de energía entre los isómeros (-1.27 kcal/mol) es mayor que lo que se observa en FONS (-0.55 kcal/mol).

Tabla 7: Datos de entrada, parámetros de potencial y propiedades de potencial torsional resultantes para la rotación interna de la serie de moléculas FXNX. Constantes de fuerza torsional k_t y k_c en $kcal/molrad^2$, Coeficientes de potencial, ΔV° y ΔV^\ddagger en $kcal/mol$. σ y σ^* son las desviaciones standard no reducidas y reducidas, respectivamente. α'_0 y α_0 corresponden a la posición del estado de transición aproximada y exacta, respectivamente.

	FO-NO ^a	FO-NS	FS-NO	FS-NS
k_t	14.98	15.23	28.37	33.63
k_c	20.34	17.81	33.33	30.81
ΔV°	-1.80	-0.55	-1.27	-6.96
k	0.74	0.86	0.85	1.09
V_0	3.52	3.85	7.08	4.58
V_1	0.68	0.15	0.40	4.09
V_2	-4.42	-4.13	-7.71	-8.05
V_3	0.22	0.13	0.23	-0.61
α'_0	87°	89°	89°	84°
ΔV_0^\ddagger	7.95	7.99	14.80	12.82
α_0	90°	91°	91°	80°
ΔV^\ddagger	7.93	7.99	14.79	13.16
β	0.50	0.51	0.51	0.37
β_0	0.50	0.51	0.50	0.41
α_0^{opt}	91°	91°	91°	90°
E^\ddagger	6.81	7.35	13.45	19.68

^a 4-31G

Esto puede ser atribuido a que en FSNO existiría una mayor interacción específica entre los átomos terminales del isómero *cis* y por lo tanto una mayor estabilidad asociada a este isómero. Los valores de $r(\text{F}\cdots\text{O})=2.71$ Å y $r(\text{F}\cdots\text{S})=2.73$ Å estarían confirmando lo anterior. Con respecto a la molécula de FSNS se observa que la magnitud del parámetro ΔV° es considerablemente mayor (-6.96 kcal/mol) que lo observado en FONO. Usando el mismo criterio anterior se debería esperar para FSNS una distancia entre átomos terminales mucho menor que en FONO ($r(\text{F}\cdots\text{O})=2.47$ Å). Sin embargo, en la práctica se observa que la distancia $r(\text{F}\cdots\text{S})$ tiene un valor de 3.31 Å. Esto último debe entenderse como un aumento de la repulsión electrónica entre los átomos de Azufre debido principalmente a la cantidad de electrones que presentan las capas internas (core) de estos átomos. El parámetro geométrico $\angle\text{XNX}$, el cual entrega un indicio de la repulsión entre los átomos X, dado en la Tabla 4 para el isómero *cis* muestra efectivamente que este valor es mayor en FSNS ($\approx 141^\circ$) respecto a FONO ($\approx 113^\circ-116^\circ$). Finalmente debido a que el Azufre es menos electronegativo que el Oxígeno, se debiera esperar que el grado de hiperconjugación, presente en ambas moléculas, sea mayor en FSNS. Esto debería explicar el aumento del parámetro

ΔV° para esta molécula.

Otros parámetros que resultan ser interesantes en nuestro análisis son las constantes de fuerza torsional asociadas a cada isómero de referencia. En la Tabla 7 se puede observar que la constante de fuerza asociada a la conformación *cis* es mayor que la correspondiente a la conformación *trans* en las moléculas FONO, FONS y FSNO. Esto lo atribuimos a la presencia de una interacción intramolecular atractiva que se genera a través de un mecanismo hiperconjugativo, que dejaría al átomo de Oxígeno (o Azufre) terminal con un gradiente de carga positiva en una configuración aproximadamente sp^3 . Bajo esta hipótesis, el átomo de Flúor quedaría cargado negativamente. Un análisis comparativo de la molécula FSNS (donde $k_t > k_c$) con respecto a FONS, muestra que la estructura hiperconjugativa propuesta pierde relevancia en la primera molécula debido a la presencia del Azufre torsional que, con un *core* de mayores proporciones que el Oxígeno, disminuye la posibilidad de interacción atractiva Flúor-Azufre terminal. Este efecto, asociado a la presencia del Azufre torsional, también se manifiesta en el caso del par FONO y FSNO donde la relación k_t/k_c aumenta desde 0.74 a 0.85 (Tabla 7),

denotando una pérdida relativa en FSNO de la relevancia de la estructura hiperconjugativa propuesta. Notamos sin embargo que la discusión anterior queda sujeta a verificación a través de cálculos teóricos más refinados que los empleados en el presente trabajo.

Los coeficientes de Fourier dados en la Tabla 7 muestran en todos los casos una fuerte contribución del término V_2 , lo que de acuerdo a la Ec.(3) (Sec.(2.3.4)), determina en un alto porcentaje la barrera de rotación. En FSNS la altura de la barrera estará además determinada por el segundo y tercer término de esta ecuación, debido a la magnitud relativamente importante de ΔV° . En analogía a la serie de moléculas HXNX, la contribución $V_1(\alpha)$ deberá ser muy similar en FONO y FSNO debido a la similitud del coeficiente V_3 .

Finalmente el valor del parámetro k indica que la simetría relativa entre los pozos de potencial local se mantiene constante en FONS y FSNO, a diferencia de lo que ocurre en las restantes moléculas de esta serie.

En el Apéndice 1 se incluyen las energías absolutas de todas las conformaciones optimizadas determinadas por cálculos *ab-initio* para la serie de moléculas FXNX.

En la Sección siguiente se presenta un análisis detallado acerca de los valores obtenidos para las barreras de activación y posición del estado de transición de todas las moléculas estudiadas en esta tesis. Es necesario señalar que como el proceso de isomerización que estudiamos va desde una conformación *trans* a una de tipo *cis*, las barreras de torsión que analizaremos corresponden a las denominadas *barreras trans*.

3.3 Estado de Transición Aproximado y Barreras de Rotación

3.3.1 HONO: Efecto de la base de orbitales atómicos

Las barreras rotacionales ΔV_0^\ddagger y ΔV^\ddagger calculadas para la molécula de HONO a distintos niveles de aproximación SCF se incluyen en la Tabla 5. Se observa en general un acuerdo muy satisfactorio con el valor experimental. Sin embargo, las bases polarizadas sobreestiman las magnitudes de las

barreras respecto al valor experimental en $\approx 11\%$, lo cual es debido principalmente al alto valor de k_c descrito por este tipo de bases. En cuanto a las bases extendidas no polarizadas, se observa que la base 6-31G presenta una desviación significativamente menor, ($\approx 0.9\%$) que la 4-31G ($\approx 3\%$) respecto a los valores experimentales. Esto se explica en términos de la mejor descripción de los parámetros de entrada ($k_t, k_c, \Delta V^\circ$) que se requieren para la determinación de las barreras. Aunque la base 4-31G describe un valor para ΔV° más cercano al dato experimental que la base 6-31G, ésta última entrega constantes de fuerza que resultan ser más semejantes al valor experimental. Si se observan las formas analíticas que se tienen para determinar las barreras rotacionales aproximadas y totales (Sección 2.3.4 y 2.3.1), se puede concluir fácilmente que las constantes de fuerza presentan una mayor ponderación en la magnitud de las barreras. Esto produce como consecuencia una desviación standard (σ) algo menor con la base más extendida, (0.17) como se puede observar en la Tabla 5, y por ende una mayor similitud entre las barreras teóricas y experimentales. Los resultados obtenidos a través de la Ec.(2) de la Sección 2.3.4, siendo *aproximados*, deben compararse con los valores *exactos* que se obtienen al resolver $\Delta V^\ddagger = V(\alpha_0)$. En todos los casos

se encuentra que las magnitudes de ΔV_0^\ddagger son menores pero muy similares a las que se obtienen a partir de ΔV^\ddagger . Esto indica que en situaciones donde se cumple la relación $|V_0(\alpha)| \gg |V_1(\alpha)|$, como ocurre en HONO, es válido considerar como una buena aproximación la barrera de rotación dada por ΔV_0^\ddagger .

En relación a la posición del estado de transición, las bases extendidas no polarizadas son las únicas que presentan un valor para α_0 y α'_0 que resulta ser igual al obtenido a partir de datos experimentales, como se observa en Tabla 5. Este resultado es una consecuencia del hecho que ambas bases presentan una desviación standard reducida. A partir de la Tabla 5 puede notarse que los valores de α_0 y α'_0 son similares en la mayoría de las bases estudiadas con excepción de la base STO-3G que otorga una diferencia más significativa. En todos los casos los resultados para el parámetro α'_0 son menores a los que se obtienen para α_0 . Recordemos que en el primer parámetro se está considerando solamente la contribución $V_0(\alpha)$ en la derivada del potencial torsional $\frac{dV(\alpha)}{d\alpha} = 0$, mientras que en la determinación de α_0 se consideran las dos contribuciones: $V_0(\alpha)$ y $V_1(\alpha)$. Sobre la base de nuestros resultados

podemos concluir que el uso de una contribución única en el potencial torsional, como es el término $V_0(\alpha)$, para la determinación de la posición del estado de transición resulta ser muy adecuada en este tipo de molécula.

3.3.2 Serie de moléculas HXNX

En el análisis de esta Sección consideraremos los resultados obtenidos con base 4-31G para HONO, debido a que entre las bases extendidas que representan adecuadamente el potencial torsional, ésta constituye la base de menor extensión y por lo tanto la comparación entre estos resultados y los correspondientes a las restantes moléculas de esta serie con base 3-21G* resulta ser una aproximación válida, aún cuando estas bases no presentan la misma extensión. Como se mencionó en la Sección 3.2.2, las contribuciones al potencial torsional $V(\alpha)$ para la serie HXNX siguen la relación $|V_0(\alpha)| \gg |V_1(\alpha)|$, por lo tanto deberíamos esperar que las barreras de activación determinadas según la aproximación $\frac{dV_0(\alpha)}{d\alpha} = 0$ fueran muy similares a las obtenidas a partir de $\frac{dV(\alpha)}{d\alpha} = 0$. Los resultados que se obtienen, dados en la Tabla 6, muestran que efectivamente las desviaciones de ΔV_0^\ddagger respecto a ΔV^\ddagger son pequeñas, entre un 0.3% y un 1.7%, incluso llegando a ser nula en la mo-

lécua HSNS. Esto indica que los valores determinados para $\Delta V_0^\ddagger = V_0(\alpha'_0)$ pueden ser considerados como un buen indicio de la magnitud de las barreras torsionales. La ventaja que presenta esto, radica en que la obtención de las barreras a partir de ΔV_0^\ddagger es simple y rápida debido fundamentalmente a que ésta presenta una forma analítica más simplificada (Ec.(2) Sección 2.3.4) que la forma correspondiente a ΔV^\ddagger .

Por otra parte, los valores para ΔV^\ddagger , según la Tabla 6, están indicando que el grado de hiperconjugación, presente en todas las moléculas a lo largo de esta serie, sigue el siguiente orden : HSNS > HONS > HONO > HSNO. Cabe señalar que este ordenamiento no se modificaría si se considerara el valor de ΔV^\ddagger a un nivel 6-31G para HONO. Si consideramos las moléculas de a pares, teniendo el mismo enlace torsional, la altura de la barrera puede correlacionarse con la longitud de este enlace.

Para las moléculas con enlace torsional S-N se tiene que en el estado de transición de HSNS esta longitud de enlace es menor (1.78 Å) que lo que se observa en HSNO (1.85 Å). Esto indica que HSNS presentará una mayor

barrera respecto a HSNO, debido a que la rotación estará más impedida. Nótese que la electronegatividad del átomo X terminal afecta fuertemente la altura de la barrera: al disminuir la electronegatividad se facilita una mayor densidad electrónica en el enlace torsional S-N, como puede observarse en la Tabla 8, con la consiguiente reducción de la longitud de este enlace y aumento de la barrera.

Tabla 8: Barreras de rotación (*kcal/mol*) y densidades electrónicas de *Mulliken* correspondientes al enlace torsional del estado de transición (α_0) en la serie de moléculas HXNX.

	HONO	HONS	HSNO	HSNS
ΔV^\ddagger	10.79	11.58	10.48	13.07
ρ_{X--N}	0.042	0.128	0.151	0.152

Siguiendo este análisis, se observa, a partir de las Tablas 2, 3 y 6, que HONO presenta una longitud de enlace O-N menor (1.45 Å) que la molécula HONS (1.47 Å), por lo tanto se esperaría que la mayor altura de la barrera se encontrara en HONO. Los valores de ΔV^\ddagger muestran que el orden relativo de las barreras en estas moléculas es contrario al predicho. Se obtiene un valor más alto para HONS aunque similar al de HONO. Esta aparente contradicción confirma que la dependencia de las barreras torsionales con respecto a

las constantes de fuerza y el parámetro de estabilidad de los isómeros, ΔV° , debe ser analizada con atención. En efecto, la Ec.(2) de la Sección 2.3.4, da cuenta de la relación que existe entre ΔV_0^\ddagger y los distintos parámetros correspondientes a las conformaciones de referencia. Si analizamos esta ecuación para HONO y HONS, nos damos cuenta que el primer término, que involucra sólo las constantes de fuerza torsional, es mayor en HONO debido fundamentalmente a que ésta molécula presenta un valor para (k_t, k_c) más alto, aunque levemente similar, que el calculado para HONS. Sin embargo, el segundo y tercer término de la Ec.(2) resulta ser mayor en HONS, aunque este último tiene un valor tan pequeño que representa una contribución prácticamente despreciable. Lo anterior se explica por el valor significativamente más alto que presenta el parámetro ΔV° en la molécula de HONS (2.94 kcal/mol) en relación a HONO (0.64 kcal/mol). Además notamos que el valor del primer término de la Ec.(2) es determinante en la magnitud de la barrera torsional, lo cual indica claramente que las constantes de fuerza torsional juegan un rol significativo en la determinación de ΔV^\ddagger . La explicación que se tiene en relación a que HONS presenta una altura de la barrera mayor que HONO, radica en que la contribución al ΔV^\ddagger proveniente del segundo término de

esta ecuación, resulta ser considerablemente mayor en HONS.

Los resultados para α_0 y α'_0 están incluidos también en la Tabla 6. Se observa en general una estrecha diferencia entre estos parámetros que fluctúa entre 2°-5°. Esta similitud se debe únicamente a que el grado de perturbación de $V_1(\alpha)$ sobre $V_0(\alpha)$ es despreciable. Aunque las cantidades que analizamos están interrelacionadas, ellas permiten concluir en forma independiente que la aproximación que utilizamos es adecuada, básicamente porque permite calcular la posición del estado de transición aproximada en forma muy simple (Ec.(1) Sección 2.3.4) sin tener que recurrir en primera instancia a cálculos computacionales donde se tenga que optimizar el valor del ángulo diedro. Con respecto a esto último se observa que los valores determinados para α_0^{opt} no difieren en forma significativa de los calculados a partir del potencial torsional $V(\alpha)$, indicando que la contribución $V_2(\alpha)$ (Ec.(2) Sección 2.3.3.2) es de reducida importancia. La mayor desviación se observa en HSNS con un valor de 3°. Por otra parte, es interesante recalcar nuevamente que los valores de α'_0 reflejan correctamente el postulado de *Hammond* cuantitativo, lo que nos permite conocer en forma precisa la tendencia de la reacción y sugerir

algunas características del estado de transición con respecto a los isómeros de referencia. En efecto, según los resultados que se obtienen para α_0 , y bajo la hipótesis que el estado de transición es un estado cuyas propiedades están restringidas a ser intermediarias entre las propiedades asociadas a las conformaciones de referencia, podemos decir que los estados de transición de estas moléculas tienen todos un carácter *cis* levemente mayor al *trans*.

En la Tabla 6 también son incluidos los resultados que se obtienen para el coeficiente de *Brønsted*, definido como la suma de las contribuciones β_0 y β_1 (Sec.(2.3.2) y (2.3.3.1)), y que muestra en forma cuantitativa el grado de semejanza entre el estado de transición y la conformación *cis*. Nótese que los valores de β para HONO y HONS describen lo predicho por el postulado de *Hammond* cualitativo, es decir, el estado de transición se encontrará más cerca del isómero *cis* que del isómero *trans* debido a que $\beta > 0.50$. Sin embargo este comportamiento no es reproducido en las moléculas HSNO y HSNS donde indudablemente las magnitudes de las constantes de fuerza son responsables de esta situación. Al respecto se sabe que en muchos casos la geometría de estructuras intermediarias no puede ser descrita completamente

en términos únicamente de comparaciones energéticas. Por otra parte, los valores de β_0 muy similares a β , están nuevamente indicando que la idea de utilizar $V_0(\alpha)$ para describir las propiedades características del potencial de torsión de esta serie es bastante adecuada, aún cuando ésta representa únicamente una aproximación.

3.3.3 Serie de moléculas FXNX

El comportamiento de esta serie es muy similar a la anterior en el sentido que, como puede verse en la Tabla 7, los resultados para ΔV_0^\ddagger son muy similares a los obtenidos para ΔV^\ddagger . La mayor diferencia, aunque resulta ser poco significativa, se observa en la molécula FSNS (2.6%). En el caso de FONO encontramos algo poco usual, el valor de ΔV_0^\ddagger es mayor que ΔV^\ddagger . La única explicación que existe se debe al valor que presenta α_0 . Como éste es igual a 90° , el tercer término en la ecuación que determina ΔV^\ddagger (Ec.(7) Sección 2.3.1) y que corresponde a $V_1(\alpha)$, se hace cero y por lo tanto la Ec.(7) queda reducida a evaluar $V_0(\alpha)$ en 90° , el cual es distinto y de menor magnitud que lo que se obtiene para $\Delta V_0^\ddagger = V_0(87^\circ)$. Por otra parte, la magnitud de las barreras de activación ΔV^\ddagger determina el siguiente orden en la serie FXNX:

FSNO > FSNS > FONS > FONO. A diferencia de lo que ocurre en la serie HXNX, se observa aquí que las moléculas con enlace torsional S-N presentan mayores barreras de activación que las moléculas que poseen un enlace torsional O-N. Sin duda que el causante de este comportamiento lo constituye el átomo de Flúor. Debido a la alta electronegatividad que presenta este átomo, las estructuras hiperconjugativas serán tales que la carga positiva esté presente en el átomo X terminal y la carga negativa en el átomo de Flúor, a diferencia de las moléculas HXNX donde la carga positiva se concentra en el átomo de Hidrógeno. A su vez es más probable que una estructura hiperconjugativa concentre su carga positiva en un átomo de Azufre que en un átomo de Oxígeno. Como se mencionó en la Sección (3.2.3), este desarrollo de cargas estará favoreciendo una interacción específica intramolecular generando así una mayor densidad electrónica en el enlace torsional S-N de la molécula FSNO, y como consecuencia una mayor barrera. En FSNS ocurre algo similar, aunque aquí el efecto estérico producido por la repulsión electrónica entre los átomos de Azufre resulta ser más significativo que el efecto hiperconjugativo, de ahí que esta molécula tenga una barrera menor que FSNO. Un análisis similar se puede hacer para las moléculas FONO y FONS, en-

contrándose en ésta última un valor para la altura de la barrera mayor que FONO debido a que el átomo de Azufre es mejor dador de electrones, y por lo tanto se favorece un mayor desplazamiento de carga hacia el enlace torsional.

Finalmente observamos que el valor para α'_0 es muy similar y de menor magnitud que α_0 en todas las moléculas con excepción de FSNS. La alta magnitud que presenta el parámetro ΔV° en esta última hará que la contribución $V_1(\alpha)$ sea algo más significativa que en el resto de las moléculas, esto estaría explicando el desplazamiento de α'_0 a ángulos menores para α_0 . En FONO aunque el valor para α_0 (90°) estaría denotando un potencial simétrico ubicando al estado de transición justo en la mitad entre las conformaciones de referencia, el valor optimizado de este ángulo predice una estructura de transición con mayor carácter del isómero *cis* debido a que su valor es superior a 90° . En FONS y FSNO se obtiene un buen acuerdo entre α_0 determinado a partir de la función de potencial $V(\alpha)$ y el valor optimizado a partir del cálculo *ab-initio*. Sin embargo en FSNS el acuerdo entre α_0 y α_0^{opt} no es satisfactorio debido a que este último se desvía en 10° respecto al primero. Debido a que no se cuenta con datos experimentales

para FSNS no podemos adelantar acerca de la representabilidad que pueden tener los resultados provenientes de cálculos *ab-initio* al nivel 3-21G* respecto al potencial torsional. Sin duda que la utilización de cálculos más sofisticados que consideren la correlación electrónica serán más representativos de las estructuras involucradas como de las propiedades características de la isomerización, tanto de FSNS como de las restantes moléculas de esta serie.

Los resultados determinados para el coeficiente de *Brønsted* aproximado muestran en todos los casos, con excepción de FSNS, ser muy similares a β , lo cual es consecuencia de la magnitud reducida que presentan estas moléculas para la contribución $V_1(\alpha)$. Debido a que los parámetros β y β_0 son ambos evaluados en α_0 , es de esperar que la diferencia que presentan en FSNS sea resultante fundamentalmente del valor de ΔV° .

Con respecto a esta serie de moléculas podemos concluir que, el uso de nuestras fórmulas aproximadas, a partir de $V_0(\alpha)$, son lo suficientemente adecuadas para determinar las características más relevantes del proceso de rotación interna de las moléculas FONO, FONS y FSNO.

3.4 Funciones de Potencial Reducido

Nuestro interés en la obtención de funciones de potencial torsional lo suficientemente exactas que den cuenta en buena forma de procesos de isomerización rotacional, radica principalmente en el uso de estos potenciales en estudios cinéticos posteriores, para lo cual es necesario contar con una estimación muy precisa de la barrera de activación. Por ejemplo al aplicar la Teoría del Estado de Transición, un error de 2 *kcal/mol* en la altura de la barrera produce un error de ≈ 30 veces en el cálculo de la constante de velocidad a temperatura ambiente.

Es claro que la comparación entre funciones de potencial basadas en datos provenientes de diferentes fuentes mostrará fundamentalmente un acuerdo cualitativo. En el caso de HONO, la diferencia existente entre los valores teóricos y experimentales para el parámetro ΔV° , impide esperar que nuestros resultados numéricos de la función potencial sean muy cercanos a los obtenidos experimentalmente. En efecto, nuestros parámetros de potencial ($V_n, n = 0, 3$) difieren, en algunos casos fuertemente, de los correspondien-

tes valores experimentales. Nuestra búsqueda de potenciales exactos, en lo posible independientes del método de cálculo empleado y que contengan la información relevante del proceso dinámico, nos ha conducido a definir las *funciones de potencial reducido*. Un buen acuerdo cuantitativo de los parámetros del potencial entre resultados teóricos y experimentales se obtiene al comparar funciones de potencial convenientemente escaladas. Definimos entonces el potencial reducido $V^*(\alpha)$ como: $V^*(\alpha) = \rho V(\alpha)$. En la búsqueda por hallar los parámetros de reducción más convenientes, encontramos que $\rho = 1/V_0$ es el más adecuado puesto que depende de todos los otros parámetros de potencial (Ec.(3), Sec.2.3.1).

En esta sección estudiaremos el potencial reducido en algunas de las moléculas que presentamos en esta tesis, las cuales son: HONO, HONS, FONO y FONS. En el caso de HONO incluimos en la Tabla 5 de la Sec.3.2.1 la desviación cuadrática media de los potenciales reducidos (σ^*) junto a las barreras de rotación reducidas, $(\Delta V^\ddagger)^* = \frac{\Delta V^\ddagger}{V_0}$ a distintos niveles de aproximación SCF. Los resultados muestran que la menor desviación reducida se obtiene para las bases 4-31G y 6-31G siendo 0.02 y 0.03 respectivamente, que de-

ben compararse con los respectivos valores de σ dados en la misma Tabla. Cabe señalar que aunque las bases 4-31G* y 6-31G* son las que presentan la mayor desviación reducida con respecto a los valores experimentales, éstas son pequeñas, 0.18 y 0.16 respectivamente. En la Figura 9 se presentan las desviaciones del potencial calculado con la base 4-31G respecto a los resultados experimentales. Las mayores desviaciones entre teoría y experimento ocurren en las vecindades del estado de transición. Esta situación, como mencionamos en la Sec.2.3.3.2, puede ser corregida refinando la función de potencial de tal manera que la función resultante entregará una descripción correcta en todas las regiones de interés, especialmente en las cercanías del estado de transición. Por otra parte, las curvas muestran que la desviación disminuye considerablemente al comparar potenciales reducidos. En general para todas las bases utilizadas, la desviación σ^* se reduce en un factor no inferior a 5, con respecto a σ . Un aspecto interesante que observamos resulta ser que los potenciales reducidos calculados con diferentes bases atómicas son similares, ésto último se verifica en la Tabla 5 con los valores de las barreras reducidas.

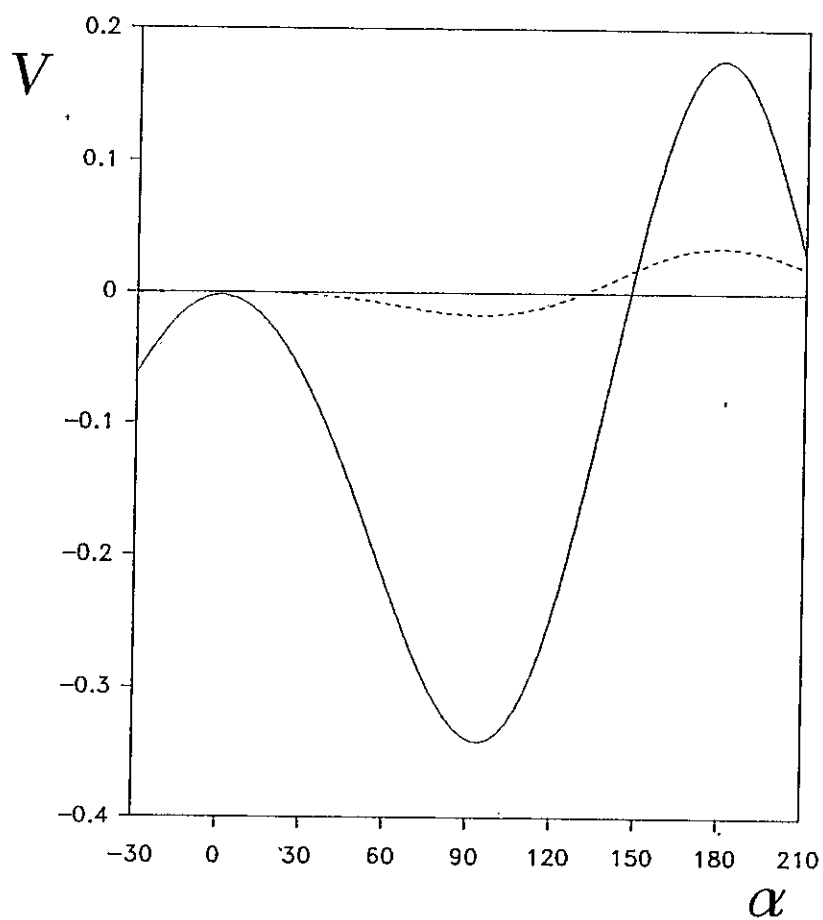


Figura 9: Diferencia entre las funciones de potencial torsional $V(\alpha)$ *ab-initio* y experimental para la molécula HONO/4-31G. (a) Potenciales no reducidos (—); (b) Potenciales reducidos (- - -).

Esto está indicando que el uso de potenciales reducidos nos permite independizarnos del método de cálculo, lo cual indudablemente es ventajoso especialmente cuando se pretenden estudiar sistemas más complejos donde es poco probable poder utilizar niveles de aproximación SCF sofisticados. En consecuencia, el acuerdo extraordinariamente cercano observado en las curvas reducidas con respecto a los valores experimentales, es ciertamente una evidencia de que nuestro método de interpolación produce funciones de potencial realistas que reflejan las características intrínsecas del proceso. En estos términos la barrera de rotación reducida debe entenderse como una propiedad intrínseca del sistema. Como lo esperábamos, vemos que en todos los casos resulta ser muy cercana al valor constante de 2.0, los cuales están de acuerdo con el valor experimental de 1.97 [22].

En la Figura 10 se presenta la dependencia conformacional del potencial reducido $V^*(\alpha)$ para el conjunto de moléculas HONO, HONS, FONO y FONS. En esta Figura se observa que las barreras reducidas son muy semejantes con magnitudes que van desde 1.81 a 2.19 (Tabla 9).

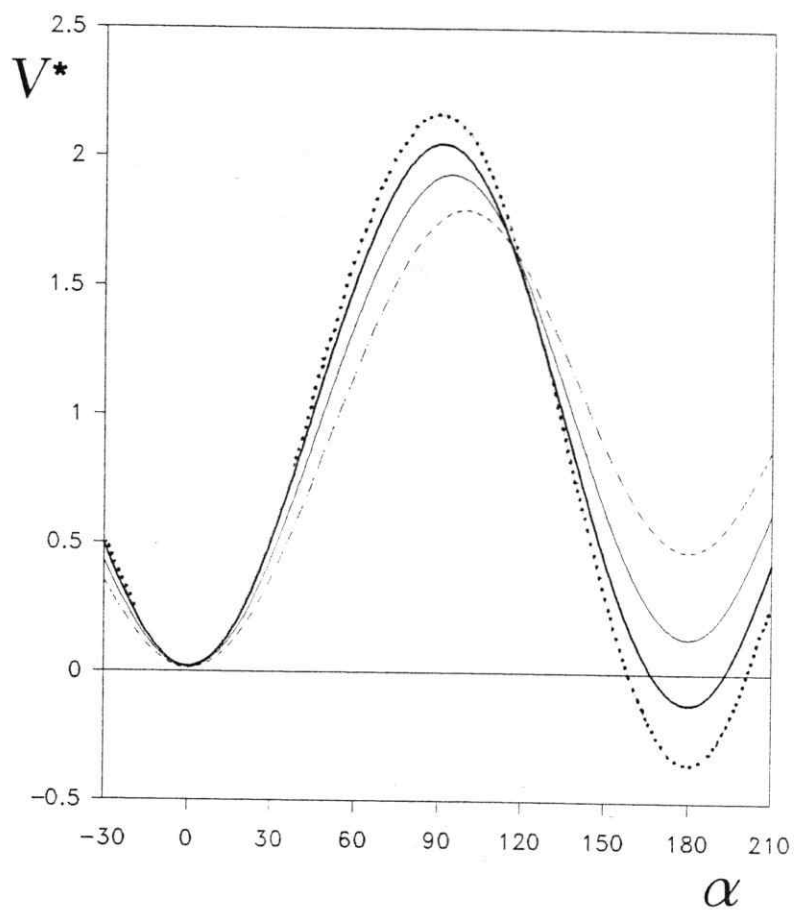


Figura 10: Potenciales torsionales reducidos $V^*(\alpha)$ de las moléculas: (a) HONO (—), (b) HONS (- - -), (c) FONO (···) y (d) FONS (- · -).

A diferencia de esto, el parámetro $(\Delta V^\circ)^*$ presenta variaciones más significativas de una molécula a otra. Es interesante notar que las barreras reducidas en todos los casos están fluctuando en torno al valor de 2.0, situación que se repite en el resto de las moléculas que estudiamos en esta tesis pero que no incluiremos en esta sección, debido a que los resultados que presentamos aquí son representativos de las restantes moléculas. Este resultado puede explicarse en términos de la forma analítica que presenta la función de potencial $V(\alpha)$ (Ec.(7), Sec.2.3.1). Si consideramos que $\alpha_0 = 90^\circ$, se encuentra que la barrera total, que corresponde al potencial evaluado en α_0 , tiene la forma:

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

Introduciendo el coeficiente de *Fourier* V_0 en la ecuación anterior, cuya dependencia con respecto a los parámetros de entrada $(k_t, k_c, \Delta V^\circ)$, como recordaremos, es:

$$V_0 = \frac{1}{2}\Delta V^\circ + \frac{1}{8}(k_t + k_c), \quad (2)$$

se tiene que la barrera total queda definida según:

$$\Delta V^\ddagger = 2V_0 - \frac{1}{2}\Delta V^\circ. \quad (3)$$

Dividiendo la ecuación anterior por el coeficiente V_0 , se obtiene una forma analítica para determinar la barrera reducida $(\Delta V^\ddagger)^*$ en función de los parámetros ΔV° y V_0 :

$$(\Delta V^\ddagger)^* = \frac{\Delta V^\ddagger}{V_0} = 2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta V^\circ}{V_0} \right). \quad (4)$$

La Ec.(4) muestra que el segundo término es siempre menor que la unidad debido a que $\Delta V^\circ < 2V_0$, por lo tanto éste tendrá una contribución pequeña a la barrera reducida la cual a su vez resultará en un valor cercano a 2.0. Debido a que el parámetro ΔV° puede adoptar cualquier signo, se encuentra que esto será determinante en la magnitud para $(\Delta V^\ddagger)^*$, ya sea superior o inferior a 2.0. Aunque la Ec.(4) es válida únicamente cuando $\alpha_0 = 90^\circ$, se esperará que el valor que adopte $(\Delta V^\ddagger)^*$ para estados de transición que se encuentran en las vecindades de 90° resulte ser de magnitud cercana a 2.0.

En la Tabla 9 se incluyen los parámetros que usamos para determinar las barreras torsionales reducidas, como también los valores que se obtienen para ΔV° y α_0 predicho por la función de potencial $V(\alpha)$. Se observa que para HONO y HONS la magnitud de $(\Delta V^\ddagger)^*$ es menor que 2.0 debido a que ambas moléculas presentan un valor positivo para ΔV° , sin embargo en FONO y FONS se obtiene un valor de $(\Delta V^\ddagger)^*$ mayor que 2.0 debido a que éstas presentan un ΔV° negativo.

Tabla 9: Parámetros de entrada para determinar las barreras de torsión reducidas, posición del estado de transición y valores de ΔV° para las moléculas HONO, HONS, FONO y FONS. Energías no reducidas en *kcal/mol*.

	HONO ¹	HONS ²	FONO ¹	FONS ²
ΔV^\ddagger	10.79	11.58	7.93	7.99
V_0	5.53	6.40	3.52	3.85
$(\Delta V^\ddagger)^*$	1.95	1.81	2.25	2.08
ΔV°	0.64	2.94	-1.80	-0.55
$(\Delta V^\circ)^*$	0.12	0.46	-0.51	-0.14
α_0	94°	99°	90°	91°
¹ 4-31G				
² 3-21G*				

Nótese que las moléculas que presentan un $(\Delta V^\ddagger)^*$ más lejano al valor de 2.0 son aquellas que tienen la mayor magnitud para ΔV° . Si observamos

la Tabla 9 podemos ver que no existe una correlación simple entre barreras reducidas y posición del estado de transición, esto último debido a que el valor de α_0 , como hemos visto en las secciones anteriores, no puede explicarse únicamente en términos energéticos (ΔV°) sino que además se debe tener en cuenta la curvatura de los pozos de potencial asociados a los distintos conformeros denotada por las constantes de fuerza torsionales (k_t, k_c). Debido a que no se dispone de datos experimentales de los parámetros ΔV° y V_0 para las moléculas HONS, FONO y FONS, no es posible calcular la desviación standard reducida (σ^*) y por lo tanto conocer con certeza la calidad del potencial reducido teórico respecto al experimental. Basándonos en los excelentes resultados que se obtienen para el potencial reducido en HONO, donde se cuenta con datos experimentales, se debería esperar que los correspondientes a las restantes moléculas fueran también lo suficientemente realistas, de tal forma que deberían describir un acuerdo muy cercano al que se obtuviera a partir de datos experimentales.

3.5 Naturaleza del Potencial Torsional

En la sección 2.3.6 presentamos una metodología para determinar la de-

pendencia conformacional de propiedades locales asociadas a alguna dada región de la topología molecular. Nos ha resultado particularmente interesante, como una primera aproximación al estudio de propiedades locales, dividir la topología molecular solamente en dos regiones y realizar un análisis acerca de la dependencia conformacional de la función de potencial en ellas. Una de las ventajas que se presenta en este estudio se refiere fundamentalmente a que disponemos de formas analíticas para el potencial torsional global. Como ya hemos visto en las secciones anteriores, estas formas analíticas describen adecuadamente las características más relevantes del proceso de torsión en moléculas que presentan isomerismo rotacional con un punto crítico entre los pozos de potencial que describen ambas conformaciones. En particular, estamos interesados en estudiar la región del enlace torsional porque la densidad electrónica asociada a esta región se ve directamente afectada por el movimiento rotacional. Para ésto consideramos la densidad electrónica de *Mulliken* [42] del enlace torsional más la densidad centrada en los átomos que conforman este enlace en la construcción del operador de densidad local $\rho(\alpha)$. Luego el potencial torsional local correspondiente a esta región lo designamos como $V^b(\alpha)$ ($b=bond$), el cual estaría representando la contribución

de la unidad del enlace a todo el potencial. Físicamente ésto aproximadamente corresponde a las interacciones denominadas *through-bond* (a través del enlace) mediadas por los dos átomos que pertenecen al eje de rotación [43]. La segunda región que definimos corresponde a un potencial local del tipo $V^s(\alpha)$ ($s=space$) y que estaría representando las restantes interacciones específicas, parte de las cuales corresponden a las interacciones denominadas *through-space* (a través del espacio) [43]. Suponiendo una dependencia lineal de $V(\alpha)$ con respecto a $\rho(\alpha)$, el potencial torsional total en términos de los potenciales locales queda definido según:

$$V(\alpha) = V^b(\alpha) + V^s(\alpha) \quad (1)$$

Como mencionamos en las secciones 3.2 y 3.3, el potencial de torsión para las moléculas que estudiamos en esta tesis puede ser descrito en una primera aproximación solamente a partir de la contribución $V_0(\alpha)$ debido a que $V_1(\alpha)$ representa una pequeña fracción del potencial total $V(\alpha)$. Si aplicamos el mismo criterio a la determinación de potenciales locales se tiene entonces que $V_0^b(\alpha)$ y $V_0^s(\alpha)$ quedan definidos a partir de:

$$V_0^{b/s}(\alpha) = \frac{1}{2}\Delta V_{b/s}^o(1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4}(k_t^{b/s} + k_c^{b/s})(1 - \cos^2 \alpha), \quad (2)$$

donde los parámetros de entrada del potencial torsional local se relacionan con los del potencial torsional total según:

$$\Delta V^o = \Delta V_b^o + \Delta V_s^o \quad (3)$$

$$k_{t/c} = k_{t/c}^b + k_{t/c}^s. \quad (4)$$

A su vez la estabilidad y las constantes de fuerza de tipo local son calculadas a través de las siguientes ecuaciones, para b y s respectivamente:

$$\Delta V_{b/s}^o = \rho^{b/s}(\alpha_c)\Delta V^o \quad (5)$$

$$k_{t/c}^{b/s} = \rho_{t/c}^{b/s}V(\alpha_{t/c}) + \rho^{b/s}(\alpha_{t/c})k_{t/c}. \quad (6)$$

La Ec.(6) es una expresión general que conduce a los siguientes resultados particulares:

$$k_t^{b/s} = \rho^{b/s}(\alpha_t)k_t, \quad (7)$$

$$k_c^{b/s} = \Delta V^o \rho_c^{b/s} + \rho^{b/s}(\alpha_c)k_c, \quad (8)$$

siendo α_t y α_c las posiciones de los isómeros de referencia y $\rho_{t/c}^{b/s}$ la segunda derivada de la densidad de carga local evaluada en las conformaciones de referencia. La dependencia conformacional de la densidad de carga local $\rho^{b/s}(\alpha)$ se determina a partir de la Ec.(3) de la Sección (2.3.6). Cabe señalar que la densidad local debe estar normalizada con respecto a $N = \rho^b(\alpha) + \rho^s(\alpha)$, el número total de electrones en la molécula.

Debido a que el objetivo que nos hemos planteado para esta sección es principalmente metodológico, determinaremos potenciales locales únicamente para la molécula de HONO a un nivel de aproximación 4-31G. La Tabla 10 presenta los parámetros necesarios para determinar $V_0^{b/s}(\alpha)$ y la Figura 11 muestra la comparación entre las curvas del potencial aproximado asociadas a las interacciones *through-bond* y *through-space* y la correspon-

diente al potencial total.

Tabla 10: Parámetros definiendo las formas analíticas representando la dependencia conformacional respecto a la rotación interna del potencial torsional y densidad electrónica local asociada a la región *bond* O-N y *space* de la molécula HONO^a. Constantes de fuerza (k_t, k_c) en $kcal/mol\ rad^2$, ΔV° y V_{ref} en $kcal/mol$.

	V_{ref}	k_t	k_c	ΔV°
HO-NO	0.0	18.78	22.87	0.64

	ρ_{ref}^b	ρ_t^b	ρ_c^b	$\Delta\rho_b^\circ$
HO-NO	14.91	0.23	0.23	-0.01

	ρ_{ref}^s	ρ_t^s	ρ_c^s	$\Delta\rho_s^\circ$
HO-NO	9.09	-0.23	-0.23	0.01
^a 4-31G				

En la Tabla 10 se incluyen términos constantes de referencia que deben ser sumados a las Ecs.(1), Sec.(2.3.2) y (3), Sec.(2.3.6) para el potencial torsional y densidades electrónicas, respectivamente. En la Figura 11 se observa que el potencial torsional que describe las interacciones *through-bond* es de mayor magnitud que el asociado a las interacciones *through-space* a lo largo de toda la variable torsional.

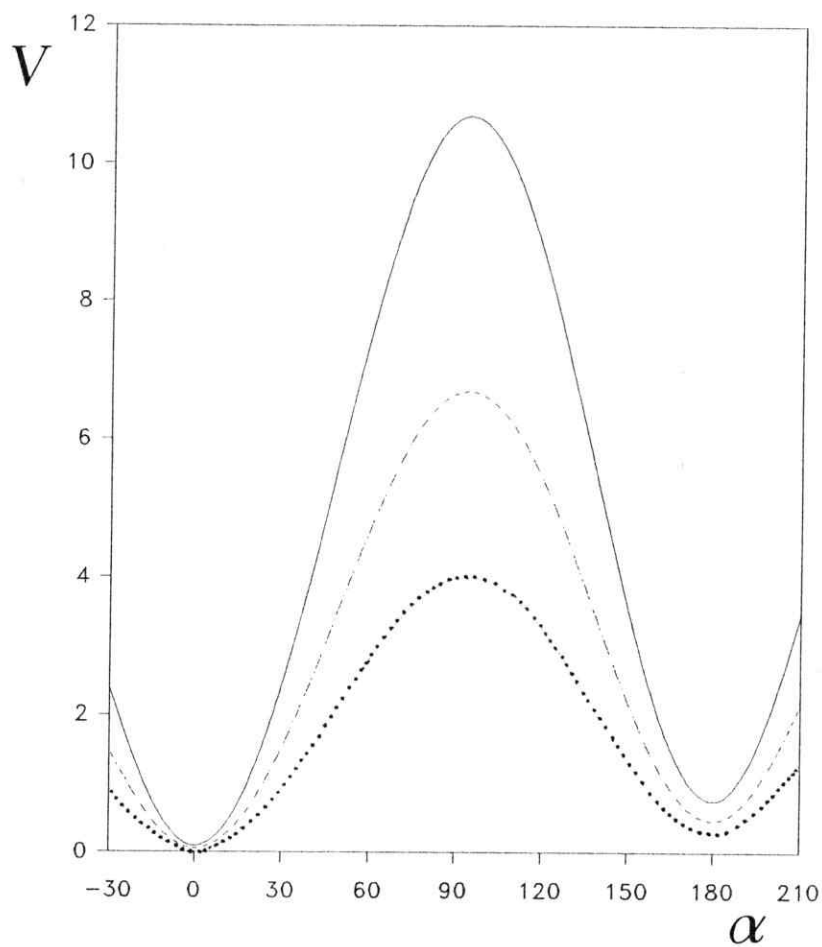


Figura 11: Comparación de los potenciales locales: $V^b(\alpha)$ (- - -) y $V^s(\alpha)$ (\cdots) respecto al potencial total $V(\alpha)$ (—) para la molécula HONO al nivel de aproximación 4-31G.

Esto está indicando que el potencial de rotación interna aproximado estaría descrito fundamentalmente por una interacción a través del enlace torsional. Esta interacción es responsable aproximadamente del 62% de la función potencial total, y el resto (38%) es debido a las otras interacciones que están involucradas dentro de lo que hemos denominado como interacción *through-space*. Cabe esperar que este resultado deba presentar variaciones e incluso puede llegar a invertirse la magnitud de estas interacciones al sustituir los átomos de la molécula HONO por átomos más pesados. Esto último debido a que el valor de la propiedad local, como se vió en la Sección (2.3.6), depende en forma proporcional de la densidad electrónica de los átomos pertenecientes a la región local y por lo tanto de su volumen atómico. Es claro, a partir de los porcentajes señalados anteriormente, que el potencial local describiendo la interacción *through-bond* deberá ser más sensible a la rotación que la interacción *through-space*. La evaluación de la primera derivada de la Ec.(2) permite confirmar lo anterior, determinando una mayor variación para la interacción de tipo *bond* a lo largo de la reacción de isomerización desde *trans* a *cis*. Se encuentra además que para ambos potenciales, la mayor variación del potencial local se produce aproximadamente en las regiones in-

termedias entre las conformaciones de referencia y el estado de transición ($\approx 50^\circ$ y 140°), situación que también ocurre en el potencial total aproximado $V_0(\alpha)$. Esto debe estar representando algún tipo de interacción entre pares de electrones no enlazantes de los átomos y que hace que la función potencial sea más sensible en esos puntos.

En la Tabla 11 se presentan los parámetros característicos de cada potencial local y su comparación con los valores correspondientes al potencial total. Puede observarse que la altura de la barrera aproximada es fundamentalmente de naturaleza *through-bond* debido a que la barrera de tipo *bond* representa más del 50% de la barrera total ΔV_0^\ddagger . Este resultado se corresponde con lo que mencionamos en el párrafo anterior acerca de la magnitud de la contribución asociada a la interacción *through-bond* (62%) al potencial torsional. El menor peso relativo que presenta la barrera de tipo *space*, como se esperaba, es debido a que esta región presenta una menor densidad electrónica que la región *bond*, correspondiente a los nueve electrones pertenecientes a los átomos terminales Oxígeno e Hidrógeno.

Tabla 11: Estabilidades relativas, alturas de barrera *trans* y constantes de fuerza torsionales totales y locales para la molécula HONO^a. Energías están dadas en *kcal/mol* y constantes de fuerza torsionales en *kcal/mol rad*². ^a 4-31G.

	ΔV°	ΔV_b°	ΔV_s°	ΔV_0^{\neq}	$\Delta V_{0,b}^{\neq}$	$\Delta V_{0,s}^{\neq}$
HO-NO	0.64	0.40	0.24	10.73	6.67	4.07

	k_t	k_t^b	k_t^s	k_c	k_c^b	k_c^s
HO-NO	18.78	11.68	7.11	22.87	14.21	8.67

Una menor densidad resultará en interacciones electrónicas más débiles y por ende de menor importancia. Puesto que las restantes propiedades incluídas en la Tabla 11 también dependen en forma directa de la función potencial, se esperaría que la relación entre la contribución debida a la interacción *through-bond* y la debida a la contribución *through-space* sea constante e igual a la obtenida para la barreras de activación local. Los resultados dados en la Tabla 11 confirman lo anterior. La mayor estabilidad asociada al isómero *trans* es reflejada en ambos parámetros locales, y la mayor curvatura del pozo de potencial del isómero *cis* respecto al pozo del isómero *trans* queda caracterizado a través de los valores relativos de k_c^b y k_c^s . Nótese sin embargo que aunque las razones entre las constantes de fuerza se mantienen constantes

($k = k_t/k_c \approx k^b = k_t^b/k_c^b \approx k^s = k_t^s/k_c^s \approx 0.82$), las diferencias entre ellas no lo son. Así, al determinar las magnitudes correspondientes se encuentra que $\Delta k = |k_t - k_c| > \Delta k^b = |k_t^b - k_c^b| > \Delta k^s = |k_t^s - k_c^s|$ con valores de $\approx 4.1, 2.5$ y 1.6 respectivamente. Esto está indicando que la curvatura del pozo de potencial describiendo al isómero *cis* se hace cada vez más similar a la descrita por el isómero *trans*. Luego la rigidez del enlace torsional, denotada por el ancho o curvatura del pozo de potencial, resulta ser descrita en forma poco adecuada si se consideran únicamente potenciales locales. La explicación radica en que cada uno de estos potenciales dan cuenta de una fracción de todas las interacciones presentes en la conformación, y por lo tanto a partir de esto no puede esperarse obtener un comportamiento de las constantes de fuerza igual al predicho por $V_0(\alpha)$, el cual incluye todas las interacciones electrónicas existentes.

A pesar de las aproximaciones involucradas en la definición de las interacciones *through-bond* y *through-space*, el procedimiento que hemos utilizado para determinar potenciales de torsión locales constituye una alternativa completamente simple para reconocer y estimar interacciones específicas.

Sin embargo, consideramos que debemos definir con mayor precisión que tipo de interacciones están presentes en la denominada interacción *through-space*. Por lo tanto pensamos que una descripción más real de este tipo de interacción deberá involucrar un ajuste de $[V_0(\alpha) - V_0^b(\alpha)]$ a un potencial átomo-átomo adecuado. Esto constituye una de las investigaciones que estamos desarrollando actualmente.

4 Conclusiones

Los resultados obtenidos en esta Tesis permiten concluir lo siguiente:

- Los parámetros geométricos optimizados para las conformaciones de referencia y estados de transición, determinados a partir de métodos teóricos *ab-initio*, en general representan correctamente las estructuras moleculares, como lo indica la comparación favorable con los datos experimentales disponibles.
- El modelo de interpolación de datos asociados a las conformaciones de referencia permite determinar, de manera directa, formas analíticas simples que describen adecuadamente el proceso dinámico a lo largo de la coordenada de reacción. Estas funciones de potencial presentan el interés adicional de contener solo tres parámetros, los cuáles tienen un significado físico preciso.
- Las formas analíticas utilizadas para representar el potencial de torsión han caracterizado correctamente los procesos de isomerización en los sistemas estudiados. Estas funciones dan cuenta cuantitativa de los principales parámetros que caracterizan un proceso dinámico, tales

como barreras de rotación y coeficientes de *Brønsted*.

- La introducción de las *funciones conformacionales* conduce a establecer cuantitativamente combinaciones lineales de potenciales locales. Esto ha permitido obtener una descripción de la rotación interna a lo largo de la coordenada de reacción en términos de propiedades características de los isómeros de referencia.
- En la mayor parte de los sistemas estudiados es posible describir correctamente el proceso de isomerización rotacional usando una función analítica simple como lo es $V_0(\alpha)$.
- El uso de bases extendidas en los cálculos *ab-initio* es fundamental para obtener una descripción aceptable de las estructuras moleculares y propiedades características del proceso de isomerización.
- En el caso de moléculas que presentan átomos pesados, como Flúor y Azufre, nuestros resultados sugieren la necesidad de considerar el efecto de la correlación electrónica, la que no está incluida al nivel Hartree-Fock de nuestro estudio.
- La flexibilidad del método de interpolación para ser utilizado en el estu-

dio de otras propiedades moleculares quedó demostrada, como lo indica nuestro estudio de las interacciones específicas, el cual está basado en una representación analítica de la densidad electrónica.

- En todos los casos, salvo FSNS, el isómero *cis* presenta una interacción atractiva entre átomos terminales. Esta se explica a través del mecanismo de hiperconjugación.
- Hemos detectado, a través del estudio de interacciones intramoleculares específicas, que las moléculas que contienen átomos de Azufre presentan un mayor grado de hiperconjugación. Esta tendencia a la hiperconjugación puede ser directamente cuantificada. Sin embargo estos resultados son fuertemente dependientes de la partición de la topología molecular y de la definición de densidad electrónica (en nuestro caso hemos utilizado la densidad electrónica definida según *Mulliken*).
- Los potenciales determinados a través del procedimiento que hemos desarrollado, constituyen la base para determinar propiedades dinámicas. Con este objeto, se pueden utilizar variados algoritmos de Dinámica Molecular.

Apendice 1

Energías absolutas determinadas a partir de cálculos *ab-initio* para todas las conformaciones completamente optimizadas. Energías están dadas en unidades atómicas (u.a.) de hartrees.

- HONO a diferentes niveles de aproximación SCF

Conformación	STO-3G	6-31G	4-31G*	6-31G*
trans 0°	-201.915600	-204.521916	-204.443577	-204.637676
10°	-201.915195	-204.521460	-204.443045	-204.637142
α_0^{opt}	-201.900261	-204.505837	-204.425682	-204.619644
170°	-201.914799	-204.520039	-204.445369	-204.639221
cis 180°	-201.915451	-204.520594	-204.446091	-204.639938

- Serie de moléculas HXNX

Conformación	HO-NO ^a	HO-NS ^b	HS-NO ^b	HS-NS ^b
trans 0°	-204.311892	-524.716663	-524.704388	-845.971639
10°	-204.311442	-524.716240	-524.703941	-845.971055
α_0^{opt}	-204.296494	-524.699317	-524.689866	-845.950364
170°	-204.310323	-524.711458	-524.703869	-845.972699
cis 180°	-204.310871	-524.711979	-524.704425	-845.973421
^a 4-31G				
^b 3-21G*				

- FONO a diferentes niveles de aproximación SCF

Conformación	FO-NO ^a	FO-NO ^b	FO-NO ^c
trans 0°	-302.911113	-303.212866	-303.228582
10°	-302.910754	-303.212489	-303.228213
α_0^{opt}	-302.900257		-303.216346
170°	-302.913494	-303.215359	-303.229961
cis 180°	-302.913982	-303.215869	-303.230457
^a 4-31G, ^b 6-31G			
^c 6-31+G			

• FONS, FSNO y FSNS

Conformación	FO-NS ^a	FS-NO ^a	FS-NS ^a
trans 0°	-622.923922	-623.003001	-944.278673
10°	-622.923557	-623.002321	-944.277867
α_0^{opt}	-622.912213	-622.981571	-944.247306
170°	-622.924377	-623.004218	-944.289024
cis 180°	-622.924804	-623.005017	-944.289764
^a 3-21G*			

Apéndice 2

Teoría de Orbitales Moleculares

De acuerdo a la mecánica cuántica, la energía y muchas propiedades de un estado estacionario de una molécula pueden ser obtenidas a través de la solución de la ecuación diferencial de *Schrödinger* independiente del tiempo [31]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (1)$$

Aquí \hat{H} es el operador *Hamiltoniano*, un operador diferencial que representa la energía total E del estado estacionario. Por lo tanto, E es la energía asociada a un estado particular en el cual la distribución de las partículas constituyentes (núcleos y electrones) es invariante en el tiempo. Ψ es la *función de onda* que determina las propiedades del sistema para el estado en cuestión. Ψ depende de las coordenadas cartesianas de todas las partículas (las cuales pueden tomar cualquier valor desde $-\infty$ a $+\infty$) y también sobre las coordenadas de spin (las cuales pueden tomar solamente un número finito de valores correspondientes a las componentes del momento angular de spin

en una dirección particular). El cuadrado de la función de onda, Ψ^2 (o $|\Psi|^2$ si Ψ es compleja), es interpretado como una medida de la distribución de probabilidad de las partículas en el espacio.

El *Hamiltoniano* \hat{H} , en analogía a la energía total en mecánica clásica, es la suma de las partes cinética y potencial:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (2)$$

El operador de energía cinética \hat{T} es una suma de operadores diferenciales:

$$\hat{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right). \quad (3)$$

La suma es sobre todas las partículas i (núcleos + electrones) y m_i es la masa de la partícula i . h es la constante de *Planck*. El operador de energía potencial es la interacción coulombica:

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \sum \left(\frac{e_i e_j}{r_{ij}} \right), \quad (4)$$

donde la suma es sobre distintos pares de partículas (i, j) con cargas eléctricas e_i, e_j separadas por una distancia r_{ij} . Para los electrones, $e_i = -e$, mientras que para un núcleo con número atómico Z_i , $e_i = +Z_i e$.

El *Hamiltoniano* recién descrito es *no relativista*. Esto deja de ser apropiado cuando las velocidades de las partículas, particularmente los electrones, se aproximen a la velocidad de la luz. Ciertos pequeños efectos magnéticos, por ejemplo, acoplamiento spin-órbita, interacciones spin-spin, son también omitidos en este *Hamiltoniano* puesto que estos son usualmente de menor importancia en discusiones de energías químicas.

Otra restricción ha de ser impuesta en las funciones de onda. Las únicas soluciones de la Ec.(1) que son físicamente aceptables son aquellas con simetría apropiada bajo el intercambio de partículas idénticas. Para partículas como *bosones*, la función de onda es inalterada, esto es, *simétrica* bajo tal

intercambio. Para partículas como *fermiones*, la función de onda es *antisimétrica*. Los electrones se comportan como fermiones, de manera que Ψ debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas de cualquier par de electrones. Esto es denominado el *principio de antisimetría*.

La ecuación de *Schrödinger* para cualquier molécula tendrá muchas soluciones, correspondiendo a diferentes *estados estacionarios*. El estado con más baja energía es el *estado fundamental*.

La ecuación de *Schrödinger* no puede ser resuelta exactamente para un sistema de N átomos y n electrones y la dificultad para obtener soluciones numéricas es fuertemente dependiente del número de partículas del sistema. El primer paso para simplificar el problema molecular general en mecánica cuántica, es la separación de los movimientos nuclear y electrónico. Esto es posible a causa de que las masas nucleares son mucho más grandes que aquellas de los electrones, y, por lo tanto, los núcleos se mueven mucho más lentamente. Como una consecuencia, los electrones en una molécula rápidamente ajustan su distribución a los cambios de posiciones nucleares. Luego constituye una

aproximación razonable suponer que la distribución electrónica depende solamente de las *posiciones* instantáneas de los núcleos y no de sus *velocidades*. En otras palabras, el problema mecano-cuántico del movimiento del electrón en el campo de núcleos *fijos* puede primero ser resuelto, conduciendo a una energía electrónica *efectiva* $E^{eff}(R)$ la cual depende paramétricamente de las coordenadas nucleares relativas, denotadas por \mathbf{R} . Esta energía efectiva es luego usada como una energía potencial para un estudio subsecuente del movimiento nuclear. $E^{eff}(\mathbf{R})$ dependerá de todas las coordenadas nucleares relativas. Para una molécula diatómica, solamente la distancia internuclear, R , es requerida y $E^{eff}(R)$ es la curva de potencial para la molécula. Para un sistema poliatómico, más coordenadas relativas son necesarias, y $E^{eff}(\mathbf{R})$ es denominada la *hipersuperficie de potencial* para la molécula. Esta separación del problema general en dos partes es frecuentemente denominada la *aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer*. Esto fue primero examinado cuantitativamente por *Born y Oppenheimer* [44], quienes mostraron que esto era válido, siempre que la razón de masas electrón y núcleo fuese suficientemente pequeña.

Cuantitativamente la aproximación de *Born-Oppenheimer* puede ser formulada escribiendo la ecuación de *Schrödinger* para electrones en el campo de núcleos fijos:

$$\hat{H}^{elec}\Psi^{elec}(r, \mathbf{R}) = E^{eff}(\mathbf{R})\Psi^{elec}(r, \mathbf{R}). \quad (5)$$

Aquí, Ψ^{elec} es la función de onda electrónica la cual depende de las coordenadas electrónicas, r , y paramétricamente de las coordenadas nucleares, \mathbf{R} . El *Hamiltoniano* para un sistema de n electrones, \hat{H}^{elec} , representa el movimiento de los electrones en el campo de N núcleos fijos en el espacio, y viene dado por:

$$\hat{H}^{elec} = \hat{T}^{elec} + \hat{V}, \quad (6)$$

donde \hat{T}^{elec} es la energía cinética electrónica:

$$\hat{T}^{elec} = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2m}\right) \sum_i^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right), \quad (7)$$

y \hat{V} es la energía potencial de Coulomb:

$$\hat{V} = - \sum_i^n \sum_s^N \frac{Z_s e^2}{r_{is}} + \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{s < t}^N \frac{Z_s Z_t e^2}{R_{st}}. \quad (8)$$

La primera parte de la Ec.(8) corresponde a la atracción electrón-núcleo, la segunda a la repulsión electrón-electrón y la tercera a la repulsión núcleo-núcleo. La última es independiente de las coordenadas electrónicas y es una contribución constante para cada configuración nuclear particular.

La primera tarea de cualquier estudio teórico de estructura electrónica, es resolver, al menos aproximadamente, la ecuación de *Schrödinger* (Ec.(5)), y de ahí encontrar la función potencial nuclear efectiva $E^{eff}(\mathbf{R})$. En adelante omitiremos los índices superiores de la Ec.(5), se supondrá que el *Hamiltoniano*, \hat{H} , la función de onda, Ψ , y la energía, E , se refieren al movimiento electrónico solamente, cada cantidad siendo implícitamente una función de las coordenadas nucleares relativas, \mathbf{R} .

La superficie de potencial, $E(\mathbf{R})$, es fundamental para la descripción cuan-

titativa de estructuras moleculares y procesos de reacción. Si se trata con la solución de energía más baja de la ecuación de *Schrödinger* electrónica, $E(\mathbf{R})$ es la superficie de energía potencial del estado fundamental. Cuando ésta se explora como una función de \mathbf{R} , generalmente se observará un número de mínimos locales. Estas son *estructuras de equilibrio*. La geometría correspondiente a un mínimo de $E(\mathbf{R})$ será la geometría que tendrá una molécula si el núcleo estuviese fijo en el espacio. En la práctica, movimientos nucleares finitos ocurren a causa de la *vibración del punto cero*, aún a bajas temperaturas. Sin embargo, el mínimo de potencial es usualmente una buena aproximación a la estructura promediada.

Si hay varios mínimos de potencial distintos, la molécula tiene un número de *formas isoméricas*, y la teoría puede ser usada para explorar sus estructuras y energías relativas. Además, la superficie de potencial puede también contener *puntos medios*, esto es, *puntos estacionarios* donde hay una o más direcciones ortogonales en la cual la energía está en un máximo. En términos matemáticos, la matriz de segundas derivadas de E con respecto a las coordenadas nucleares tiene uno o más *valores propios* negativos en tal punto. Un

punto medio con un valor propio negativo frecuentemente corresponde a una *estructura de transición* para una reacción química. Esto es definido como el punto de máxima energía más bajo sobre un valle conectando dos mínimos en la superficie de potencial. Estructuras de transición también existen para reacciones de especies separadas, es decir, reacciones de mayor complejidad.

La teoría de Orbitales Moleculares es una aproximación a la mecánica cuántica molecular la cual usa funciones monoelectrónicas u *orbitales* para aproximar la función de onda completa. Un orbital molecular, $\psi(x, y, z)$, es una función de las coordenadas cartesianas x, y, z de un electrón. ψ^2 (o módulo al cuadrado $|\psi|^2$ si ψ es compleja), es interpretado como la distribución de probabilidad del electrón en el espacio. Para describir la distribución de un electrón completamente, la dependencia sobre las coordenadas de spin, ξ , también ha de ser incluida. Esta coordenada toma uno de los dos posibles valores ($\pm\frac{1}{2}$), y mide la componente del momento angular de spin a lo largo del eje z en unidades de \hbar . Para spin alineado a lo largo del eje z positivo, la función de onda de spin es escrita como $\alpha(\xi)$. Así:

$$\begin{aligned}\alpha\left(+\frac{1}{2}\right) &= 1 \\ \alpha\left(-\frac{1}{2}\right) &= 0\end{aligned}\tag{9}$$

Similarmente, para spin a lo largo del eje z negativo, la función de onda de spin es $\beta(\xi)$, así que:

$$\begin{aligned}\beta\left(+\frac{1}{2}\right) &= 0 \\ \beta\left(-\frac{1}{2}\right) &= 1\end{aligned}\tag{10}$$

La función de onda completa para un electrón es el producto de un orbital espacial y una función de spin, $\psi(x, y, z)\alpha(\xi)$ o $\psi(x, y, z)\beta(\xi)$. Esto es denominado un *spin orbital*, $\chi(x, y, z, \xi)$.

Esto debe mostrar que el tipo más simple de función de onda apropiada para la descripción de un sistema de n -electrones será en la forma de un producto de spin orbitales:

$$\Psi = \chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_n(n), \quad (11)$$

donde $\chi_i(i) \equiv \chi_i(x_i, y_i, z_i, \xi_i)$, representa el spin orbital del electron i . Sin embargo, tal función de onda no es aceptable, mientras no tenga la propiedad de antisimetría. Si las coordenadas de electrones i y j son intercambiadas en esta función de onda, el producto $\dots\chi_i(i) \dots \chi_j(j) \dots$ llega a ser $\dots \chi_i(j) \dots \chi_j(i) \dots$ la cual no es equivalente a la multiplicación por -1 . Para asegurar la antisimetría, los spin orbitales pueden ser ordenados en una *función de onda determinantal*:

$$\Psi_{det} = \begin{vmatrix} \chi_1(1)\chi_2(1)\dots\chi_n(1) \\ \chi_1(2)\chi_2(2)\dots\chi_n(2) \\ \vdots \\ \chi_1(n)\chi_2(n)\dots\chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (12)$$

Aquí los elementos de la primera fila del determinante contienen al electrón 1 en todos los spin orbitales $\chi_1, \chi_2 \dots, \chi_n$; la segunda fila todas las posibles asignaciones del electrón 2, y así sucesivamente.

La función de onda determinantal de la Ec.(12) tiene la propiedad de antisimetría. Esto es garantizado a causa de que el intercambio de las coordenadas de los electrones i y j es equivalente al intercambio de filas i y j en el determinante, el cual tiene el efecto de intercambiar el signo. En resumen, el determinante llega a ser una suma de productos de spin orbitales:

$$\Psi_{det} = \sum_P (-1)^P \hat{P}[\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_n(n)], \quad (13)$$

donde \hat{P} es un operador de permutación, cambiando las coordenadas 1,2 ...,n de acuerdo a cualquiera de las $n!$ permutaciones posibles entre los n electrones. $(-1)^P$ es $+1$ o -1 para permutaciones par o impar, respectivamente. La función de onda de la Ec.(13) es algunas veces denominada *función producto antisimetrizada*.

En la construcción de una función de onda determinantal, la práctica usual es escoger un conjunto de orbitales moleculares, $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$, y luego asignar electrones de spin α o β a estos orbitales. Puesto que cada orbital

es más tarde asociado con una energía, esta asignación de electrones es a menudo representada por un *diagrama de configuración electrónica* tal como se muestra en la Figura A2-1. Los electrones son representados por flechas (\uparrow para α , \downarrow para β), los orbitales de más baja energía están en la parte inferior del diagrama.

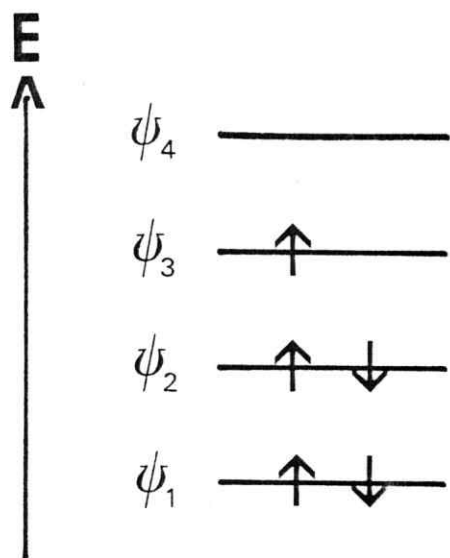


Figura A2-1 Diagrama de configuración electrónica.

No es posible para un orbital molecular estar ocupado por dos electrones del mismo spin. Este es el *principio de exclusión de Pauli* [45], el cual se deriva directamente de la función determinantal (Ec.(12)), la que se hace igual a cero si dos columnas son idénticas. De aquí que los orbitales puedan ser clasificados como doblemente ocupados (ψ_1, ψ_2 en la Figura A2-1), simplemente ocupados (ψ_3) o vacíos (ψ_4). La mayoría de las moléculas tienen un número par de electrones en sus estados bases (energía más baja) y pueden ser representadas por *funciones de onda de capa cerrada* con orbitales ya sea doblemente ocupados o vacíos.

Además algunas propiedades de las funciones de onda orbital molecular son importantes de mencionar. Es posible forzar a que los orbitales sean *ortogonales* entre sí, esto es:

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j dx dy dz = \delta_{ij} \quad (14)$$

donde δ_{ij} es el delta de *kroncker* ($\delta_{ij}=1$ si $i=j$; $\delta_{ij}=0$ si $i \neq j$). El asterisco denota conjugación compleja. Este puede ser llevado a cabo sin cambiar el valor

de toda la función de onda mezclando columnas del determinante. Nosotros usamos orbitales ortogonales. Las funciones spin, α y β , son ortogonales por integración sobre el espacio de spin:

$$\sum_{\xi} \alpha(\xi)\beta(\xi) = \alpha(+\frac{1}{2})\beta(+\frac{1}{2}) + \alpha(-\frac{1}{2})\beta(-\frac{1}{2}) = 0. \quad (15)$$

Orbitales moleculares pueden ser *normalizados*, esto es:

$$S_{ii} = \int \psi_i^* \psi_i dx dy dz = 1, \quad (16)$$

por multiplicación de la ψ individual por una constante. La normalización corresponde al requerimiento que la probabilidad de encontrar al electrón en todo el espacio, es igual a uno. Dada la Ec.(16), la función de onda determinantal (Ec.(12) o (13)) puede ser normalizada por la multiplicación por el factor $(n!)^{-\frac{1}{2}}$, esto es:

$$\frac{1}{n!} \int \dots \int \Psi^* \Psi d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n = 1. \quad (17)$$

La integración en la Ec.(17) es sobre todas las coordenadas (espaciales y spin) de todos los electrones.

De esta manera, podemos escribir una función de onda orbital molecular polielectrónica para el estado fundamental de una molécula con un número par de electrones, ocupando doblemente $\frac{n}{2}$ orbitales como:

$$\Psi = (n!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \dots & \psi_{\frac{n}{2}}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \dots & \psi_{\frac{n}{2}}(2)\beta(2) \\ & & \vdots & & \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \psi_2(n)\alpha(n) & \dots & \psi_{\frac{n}{2}}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (18)$$

El determinante de la Ec.(18) es a menudo referido como un *determinante de Slater* [46].

Hasta el momento se ha descrito como una función de onda polielectrónica es construída a partir de orbitales moleculares en la forma de un determinante simple. En aplicaciones prácticas de la teoría, una restricción además es impuesta, requiriendo que los orbitales moleculares individuales

sean expresados como combinaciones lineales de un conjunto finito de N funciones monoeléctricas conocidas como *funciones base*. Si las funciones base son $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$, entonces un orbital individual ψ_i puede ser escrito:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad (19)$$

donde $c_{\mu i}$ son los *coeficientes de expansión orbital molecular*. Estos coeficientes proporcionan la descripción orbital con alguna flexibilidad. Entonces, el problema de encontrar los orbitales se restringe a encontrar solamente un conjunto finito de coeficientes lineales para cada orbital.

En versiones cualitativas simples de teoría orbital molecular, orbitales atómicos de átomos constituyentes son usados como funciones base. Tales tratamientos son descritos como *combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO)*. Sin embargo, el tratamiento matemático es más general, y cualquier conjunto de funciones apropiadamente definidas puede ser usado como para una expansión de orbitales moleculares.

Para proporcionar una base adecuada para cualquier configuración nuclear y por lo tanto útil para un modelo teórico, es conveniente definir un conjunto particular de funciones base asociadas con cada núcleo, dependiendo solamente de la carga de este núcleo. Tales funciones pueden tener las propiedades de simetría de los orbitales atómicos del tipo s , p , d , f , ..., de acuerdo a sus propiedades angulares.

Hasta el momento, hemos descrito como una función de onda determinantal puede ser construída a partir de orbitales moleculares, y como los orbitales pueden ser expandidos en términos de un conjunto de funciones base. Nos queda especificar un método para fijar los coeficientes de la expansión. Este es el objetivo de la *teoría de Hartree-Fock*.

El punto de partida es utilizar funciones de prueba, Φ , que dependen de parámetros ajustables de manera de minimizar la funcional [47]:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}, \quad (20)$$

que de acuerdo con el teorema *variacional* de *Eckart*, la energía E representa una cota superior del autovalor más bajo del *Hamiltoniano*, es decir E_0 , así:

$$E \geq E_0 \quad (21)$$

donde

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0. \quad (22)$$

La Ec.(21) es la base del principio variacional: la energía correspondiente a un estado arbitrario es siempre mayor, o a lo sumo igual, a la energía fundamental del sistema. Si intentamos obtener una aproximación al estado fundamental del problema, el teorema variacional nos dice que la integral $\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau$ es siempre un límite superior a la energía buscada. Podemos, por consiguiente, intentar variar funciones variacionales, Φ_1, Φ_2, \dots y quedarnos con aquella que otorgue un valor más bajo para E . Mientras más bajo es E , más próximo nos hallamos de la energía y de la función del estado fundamental. En la práctica, lo corriente es expresar la función de prueba en términos de uno o más parámetros λ_i , los que se harán variar a fin de minimizar E .

Es decir, si se emplea una función $\Phi(\lambda_1, \lambda_2, \dots)$, entonces E queda en función de los parámetros λ_i cuyos valores óptimos para dar un mínimo de E son aquellos en los que:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = 0 \quad (i=1,2,\dots). \quad (23)$$

En algunas situaciones es conveniente expresar la función variacional como una combinación lineal de funciones conocidas ϕ_1, ϕ_2, \dots . No es requisito que estas funciones ϕ_i constituyan una base ortonormal. Si lo fuesen, sería mucho mejor. La función de prueba se expresaría como:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i, \quad (24)$$

los coeficientes c_i son entonces los parámetros variacionales a ajustar. Una vez que se tiene una función Φ optimizada, que constituye una aproximación aceptable para el estado fundamental, es posible construir una nueva función, Φ' , ortogonal a la anterior, que podría optimizarse y constituir una aproximación al estado inmediatamente superior al estado fundamental. Con

procedimientos análogos se podría construir todo un conjunto de funciones variacionales que describen aproximadamente a cada uno de los estados del sistema. Naturalmente que, como la función original Φ es sólo una aproximación a la función exacta del estado basal, las funciones siguientes son aproximaciones cada vez más pobres, dado que se construyen a partir de Φ . Por ello es que el método variacional es empleado principalmente en la búsqueda de una aproximación al estado fundamental del sistema en estudio. Para mayores detalles acerca de la Teoría de Orbitales Moleculares referimos al lector a textos clásicos en Química Cuántica [31], [48].

Apéndice 3

La presente Tesis ha dado lugar a una serie de publicaciones las cuales se adjuntan a continuación.

- **A. Potenciales Torsionales en Moléculas con un Rotor: Análisis del Isomerismo Rotacional de la Serie HXNX (X=O,S).**
G.I. Cárdenas-Jirón y A. Toro-Labbé, *Folia Chimica Theoretica Latina (FCTL)*, 17 (1989) 177-190.
- **On The Rotational Isomerism of One Rotor Molecules. A Comparative Study of the HSSH and HXNX (X=O,S) Series of Molecules.**
Gloria I. Cárdenas-Jirón, Cristián Cárdenas-Lailhacar and Alejandro Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 210 (1990) 279-289.
- **Análisis del Efecto de la Base de Orbitales sobre el Potencial de Torsión de HO-NO.**

G.I. Cárdenas-Jirón y A. Toro-Labbé, *An. Quím.*, **88** (1992) 43-48.

- **Theory of One-Dimension Rotational Isomerization: A Study of the *Cis-Trans* Isomerization of HS-NS Compared to That of HO-NO.**

Gloria I. Cárdenas-Jirón, J.R. Letelier, Jean Maruani and Alejandro Toro-Labbé. *Molecular Engineering*, **2** (1992) 17-27.

MISE-AU-POINT, PUESTA-A-PUNTO
MESSA-A-PUNTO

A. POTENCIALES TORSIONALES EN MOLECULAS CON UN ROTOR: ANALISIS DEL ISOMERISMO ROTACIONAL DE LA SERIE HXNX (X=O,S)

G.I. CARDENAS-JIRON y A. TORO-LABBE
Departamento de Química. Facultad de Ciencias,
Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile.

Resumen

Presentamos un método químico-matemático para el análisis de potenciales torsionales en moléculas que presentan un grado de libertad rotacional. Se muestra que el uso particionado de la función de potencial torsional es de gran utilidad para racionalizar adecuadamente propiedades características asociadas al proceso de rotación interna, tales como barreras de activación y posición de estados de transición. Este procedimiento es aplicado al estudio del isomerismo rotacional en la serie de moléculas HXNX (X=O,S).

Abstract

We present a method to obtain and analyze torsional potentials for molecules presenting a single degree of rotational freedom. It is shown that partitioning the potential function helps to rationalize some characteristic properties associated to the internal rotation process, such as barrier heights and positions of the transition state. This procedure is applied to the study of the rotational isomerism of the series HXNX (X=O,S).

1. INTRODUCCION

En estudios de procesos de rotación interna, es habitual representar el potencial que determina las características del proceso en términos de una serie de Fourier, limitada solamente por el número de datos disponibles. Esto conduce a una forma analítica parametrizada que permite determinar algunas características elementales de la función y sus derivadas, tales como los puntos críticos. Sin embargo, poco o nada se sabe acerca del significado físico que estos parámetros puedan eventualmente mostrar. Teniendo esto en cuenta, hemos planteado un método que permite caracterizar los parámetros de un potencial de Fourier en términos de propiedades que presentan un claro significado físico.

Partiendo de un potencial de Fourier, determinaremos formas analíticas a través de las cuales la clasificación y racionalización de procesos de rotación interna se hace en forma directa y simple. El método se basa en la idea químicamente convencional que las conformaciones estables se encuentran en pozos de potencial perfectamente localizados. El procedimiento consiste esencialmente en la adecuada interpolación de estos potenciales locales y presenta varias ventajas sobre el uso directo de los potenciales de Fourier. Una de las ventajas más significativas es la posibilidad de caracterizar cada porción de la función a lo largo de la coordenada de reacción y poder mejorar iterativamente su representación. Por otra parte, este método permite la determinación de funciones relativamente precisas a un costo muy bajo, en tiempo de cálculo.

Esta metodología la hemos usado para analizar procesos de isomerismo rotacional en diferentes sistemas moleculares, produciendo funciones de potencial razonablemente precisas a partir de un número mínimo de puntos de energía [1-6]. Las moléculas que estudiamos aquí constituyen los prototipos más elementales de sistemas que presentan isomerismo rotacional. Las moléculas del tipo HXNX, a excepción de HONO, son casi desconocidas tanto teórica como experimentalmente. La molécula de HONO ha sido ampliamente estudiada, se presenta en dos estructuras isoméricas estables (formas *cis* y *trans*) las cuales han sido caracterizadas por medio de métodos espectroscópicos IR y microonda [8-13]. A diferencia del HONO, los compuestos análogos con azufre han sido casi completamente ignorados. Entre la poca información que de ellos se tiene, se sabe que se comportan como intermediarios reactivos en diversas reacciones fotoquímicas [7]. Por lo tanto, un estudio teórico *ab-initio* que permita determinar sus estabildades relativas y las estructuras de los posibles isómeros, es de interés.

En la Sección 2 presentamos los aspectos teóricos de nuestro procedimiento y en la Sección 3 discutimos brevemente nuestros resultados *ab initio* del isomerismo rotacional en las moléculas ya mencionadas.

2. FUNDAMENTOS TEORICOS

2.1. Potencial de Fourier

Los fundamentos teóricos sobre los cuales el procedimiento de interpolación está basado han sido discutidos en detalle en artículos previos [1-6]. La función de potencial torsional $V(\alpha)$ que describe la rotación interna en moléculas que contienen un plano de simetría, puede ser representada por la siguiente serie de Fourier:

$$V(\alpha) = V_0 + V_1 \cos \alpha + V_2 \cos(2\alpha) + V_3 \cos(3\alpha) + \dots \quad (1)$$

donde hemos truncado la serie en $n = 3$ puesto que este es el número mínimo de datos independientes necesarios para representar adecuadamente $V(\alpha)$. Tomando como datos a ajustar las constantes de fuerza torsionales (k_t, k_c) asociadas a los isómeros de referencia (*trans* (t) y *cis* (c)) y la diferencia de energía entre ellos $\Delta V^\circ = V(\alpha_c) - V(\alpha_t)$, se encuentra que los parámetros del potencial vienen dados por:

$$V_0 = \frac{1}{2} \Delta V^\circ + \frac{1}{8} (k_t + k_c), \quad (2)$$

$$V_1 = -\frac{1}{2} \Delta V^\circ + \frac{1}{16} (k_t - k_c - \Delta V^\circ), \quad (3)$$

$$V_2 = -\frac{1}{8} (k_t + k_c), \quad (4)$$

$$V_3 = -\frac{1}{16} (k_t - k_c - \Delta V^\circ). \quad (5)$$

El origen de la energía ha sido escogido en $\alpha = 0^\circ$ (conformación *trans*). Referimos al lector a publicaciones anteriores para mayores detalles acerca

del procedimiento para calcular las constantes de fuerza [1-3]. Introduciendo los parámetros recién definidos, el *potencial de Fourier* de la Ec.(1) puede reescribirse como:

$$V(\alpha) = \frac{1}{2}\Delta V^0(1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4}(k_t + k_c)(1 - \cos^2 \alpha) + \frac{1}{4}(k_t - k_c - \Delta V^0)(1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha. \quad (6)$$

Naturalmente esta expresión es equivalente a la Ec.(1), sin embargo presenta la ventaja evidente de representar el potencial en términos de parámetros de interés físico, como lo son k_t , k_c y ΔV^0 .

2.2. Potenciales Locales y Funciones Conformacionales

El análisis de la expresión anterior muestra que el potencial torsional puede ser convenientemente particionado como la suma de dos contribuciones:

$$V(\alpha) = V_0(\alpha) + V_1(\alpha) \quad (7)$$

El término $V_0(\alpha)$ puede ser visto como un potencial intrínseco que puede ser expresado como una combinación de potenciales locales $V_i(\alpha)$ y $V_c(\alpha)$, ponderados por funciones específicas que hemos denominado *funciones conformacionales*. Estas funciones entregan el peso estadístico de las conformaciones de referencia a lo largo del camino de reacción [2-4]. Así, $V_0(\alpha)$ viene dada por:

$$V_0(\alpha) = \frac{1}{2}\Delta V^0(1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4}(k_t + k_c)(1 - \cos^2 \alpha) = V_i(\alpha)\omega_i(\alpha) + V_c(\alpha)\omega_c(\alpha), \quad (8)$$

Los potenciales locales asociados a los isómeros de referencia quedan definidos a través de:

$$V_i(\alpha) = \frac{1}{2}k_t(1 - \cos \alpha), \quad (9)$$

$$V_c(\alpha) = \frac{1}{2}k_c(1 + \cos \alpha) + \Delta V^0. \quad (10)$$

Nótese que $V_t(\alpha)$ y $V_c(\alpha)$, aunque válidamente definidas en todo el rango de la variable torsional, solo describen correctamente la región en la cuál se encuentran localizadas. Por otra parte, las *funciones conformacionales* $\omega_t(\alpha)$ y $\omega_c(\alpha)$ quedan definidas como:

$$\omega_c = \partial V_0(\alpha) / \partial \Delta V^0 = \frac{1}{2}(1 - \cos \alpha) \quad (11)$$

$$\omega_t(\alpha) = 1 - \omega_c(\alpha) = \frac{1}{2}(1 + \cos \alpha). \quad (12)$$

En particular, la función conformacional evaluada en α_0 , la posición del estado de transición, define al coeficiente de Bronsted, $\beta_0 = \omega_c(\alpha_0)$. Este parámetro es de gran relevancia ya que constituye una medida cuantitativa del grado de parecido entre el complejo activado y el producto de la reacción, en este caso, el isómero *cis*.

2.3. Correcciones a $V_0(\alpha)$: Potencial Refinado

El segundo término de la ecuación (7) puede ser considerado como un factor de corrección a $V_0(\alpha)$ esencialmente en conformaciones situadas entre los puntos críticos, tal como lo indica su dependencia en α :

$$V_1(\alpha) = \frac{1}{4}(k_t - k_c - \Delta V^0)(1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha. \quad (13)$$

Sin embargo, es importante señalar que en los casos en que uno de los isómeros de referencia corresponda a un máximo de energía, $V_1(\alpha)$ puede llegar a determinar el comportamiento de la función global [4]. La forma como es particionada la función potencial torsional resulta ser de gran utilidad. En primer término, $V_0(\alpha)$ entrega una descripción *gruesa* del potencial a lo largo de la variable α . Descripción que es esencialmente correcta en las vecindades de las conformaciones de referencia. Sin embargo, la descripción de conformaciones intermedias, incluido el estado de transición, puede ser menos precisa. Esta situación se corrige en parte al agregar la función $V_1(\alpha)$ que viene a mejorar la descripción que entrega $V_0(\alpha)$ de las conformaciones intermedias, entre el estado de transición y los isómeros de referencia. Por otra parte, una descripción correcta del estado de transición requiere la introducción de un nuevo dato externo, la energía E^\ddagger de la estructura activada completamente optimizada. Esto conduce a un potencial refinado, $V^{ref}(\alpha)$, de la forma:

$$V^{ref}(\alpha) = V_0(\alpha) + V_1(\alpha) + V_2(\alpha), \quad (14)$$

donde

$$V_2(\alpha) = -\left[\frac{1}{4}(k_t + k_c) + f(E^\ddagger)\right] \sin^4 \alpha, \quad (15)$$

y

$$f(E^\ddagger) = \frac{1}{\sin^4 \alpha_0} [(k_t + k_c)(\beta_0 - 5\beta_0^2 + 8\beta_0^3 - 4\beta_0^4) + (k_t - k_c)(\beta_0 - 3\beta_0^2 + \beta_0^3) - E^\ddagger + (3\beta_0^2 - \beta_0^3)\Delta V^\circ], \quad (16)$$

donde β_0 es el ya mencionado coeficiente de Bronsted.

Así se tiene un potencial particionado en el cual los términos $V_1(\alpha)$ y $V_2(\alpha)$ cumplen el rol de mejorar en regiones específicas de la curva de potencial la descripción preliminar que entrega $V_0(\alpha)$.

2.4. Barreras de Rotación

Es evidente que partiendo de $V_0(\alpha)$ se puede tener una rápida visión de las curvas de potencial y una estimación de la posición y energía relativa del estado de transición. En casos en que $|V_0(\alpha)| \gg |V_1(\alpha)|$, la posición del estado de transición puede ser determinada a partir de $\frac{dV_0(\alpha)}{d\alpha} = 0$. Esto nos conduce a la definición del ángulo α'_0 que representa algún punto tan cercano a α_0 como $V_1(\alpha) \rightarrow 0$:

$$\cos \alpha'_0 = -\frac{\Delta V^\circ}{(k_t + k_c)} \quad (17)$$

el cual llamamos *estado de transición aproximado*. Es interesante notar que esta fórmula aproximada refleja correctamente el Postulado de Hammond. Esto significa que cuando $\Delta V^\circ > 0$ el estado de transición se desplazará hacia la los productos (isómero *cis*), mientras que si $\Delta V^\circ < 0$ el estado de transición se desplazará hacia el isómero *trans*. La ecuación anterior puede ser considerada como una formulación cuantitativa del Postulado de Hammond.

De acuerdo a la definición anterior de α'_0 , la barrera de rotación aproximada, $\Delta V_0^\ddagger = V_0(\alpha'_0)$, viene dada por:

$$\Delta V_0^\ddagger = \frac{(k_i + k_c + \Delta V^0)^2}{4(k_i + k_c)} \quad (18)$$

De esta manera el uso de una forma particionada para el potencial torsional permite estimar en términos aproximados barreras de activación a partir de datos asociados a los isómeros de referencia.

3. ISOMERISMO ROTACIONAL EN HXNX (X=O,S)

Los resultados *ab initio* que brevemente discutiremos aquí fueron obtenidos usando en todos los casos bases extendidas, al nivel 4-31G en HONO y 3-21G* en HONS, HSNO y HSNS. Con el objeto de mejorar la descripción de los átomos en el entorno molecular, hemos usado orbitales de polarización de tipo *d* sobre los átomos de azufre. Estructuras moleculares completamente optimizadas para las conformaciones isoméricas estables y el complejo activado predicho a partir de la derivada de $V(\alpha)$ se muestran en la Figura 1. Es interesante notar que en general los parámetros estructurales de moléculas con enlaces comunes son bastante similares. Los datos experimentales que se disponen de la geometría del HONO para isómeros *trans* y *cis* determinados a través de espectroscopía microonda [12] muestran en general buen acuerdo con nuestros resultados exceptuando el ángulo HON, el cual resulta ser sobreestimado en nuestro estudio con una diferencia del 7% con respecto al valor experimental. Para las moléculas restantes, vale decir HONS, HSNO y HSNS solamente se dispone de algunos resultados teóricos. En HONS y HSNO Nonella ha informado una geometría optimizada con base Huzinaga D95** con contracción Dunning [7]. Las diferencias que se observan con respecto a nuestros resultados es reducida (3%) con excepción del parámetro $r(O-N)$ que difiere en un 7%. Para HSNS se dispone de un trabajo realizado por Nakamura con base 4-31G* [14]. La comparación de la geometría optimizada con nuestros resultados es satisfactoria.

Las funciones de potencial torsional para la serie de moléculas HXNX fueron determinadas y se presentan en la Figura 2 en su forma total $V(\alpha)$, y particionada, $V_0(\alpha)$ y $V_1(\alpha)$. De la Figura 2 se observa que en todos los casos $|V_0(\alpha)| \gg |V_1(\alpha)|$ lo cual nos permite considerar como una buena aproximación que el proceso de isomerización en cada una de las reacciones está deter-

minado principalmente por $V_0(\alpha)$. Un análisis más detallado de $V_0(\alpha)$ muestra que en todos los casos las curvas de potencial son determinadas básicamente por el segundo término de la Ec.(8), debido a que en todas las moléculas bajo estudio las constantes de fuerza presentan el mismo signo.

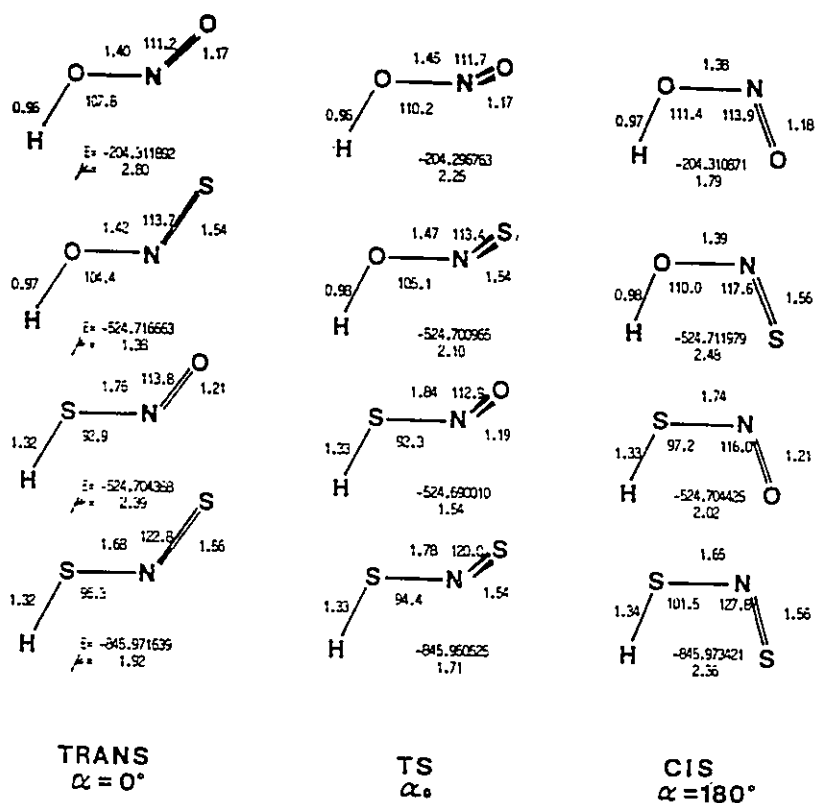


Fig. 1.- Energías totales y parámetros geométricos optimizados de los isómeros de referencia y estados de transición (TS). Resultados *ab initio* SCF 4-31G para HONO y 3-21G* para el resto de las moléculas.

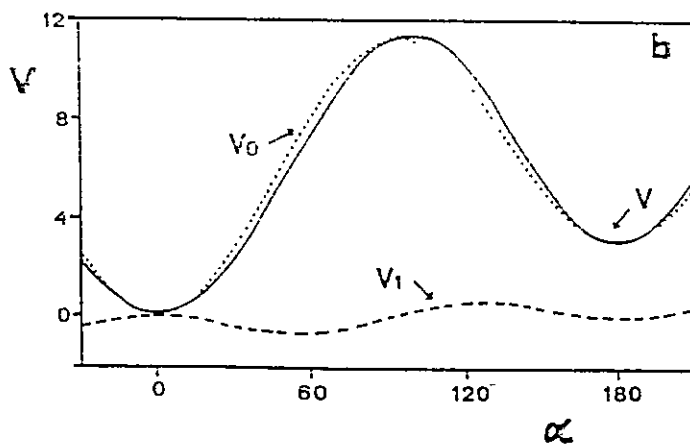
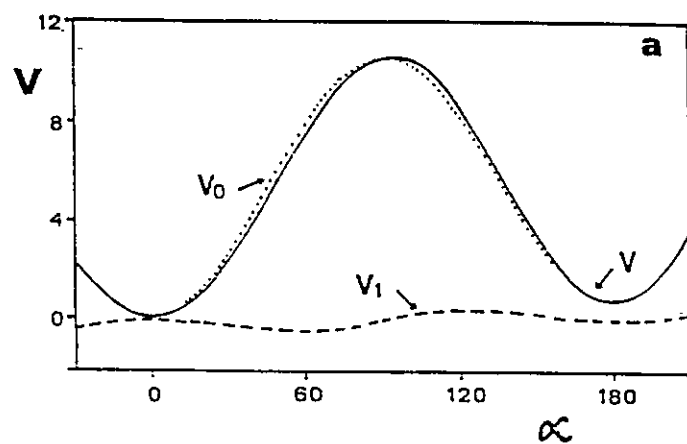


Fig. 2.- Potenciales torsionales para las moléculas de HONO (a) y HONS (b). Las energías están dadas en kcal/mol y el ángulo de torsión en grados.

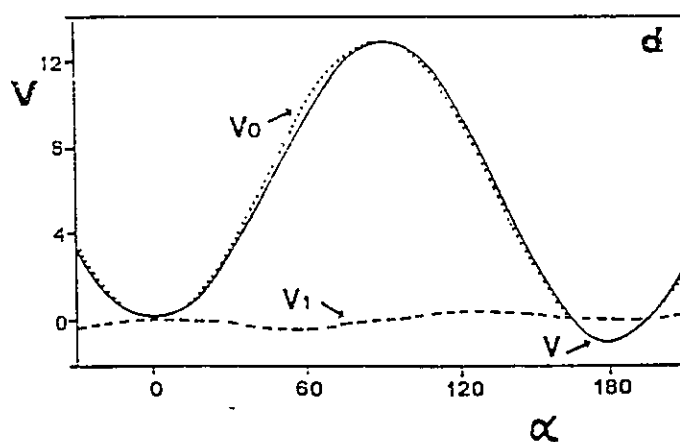
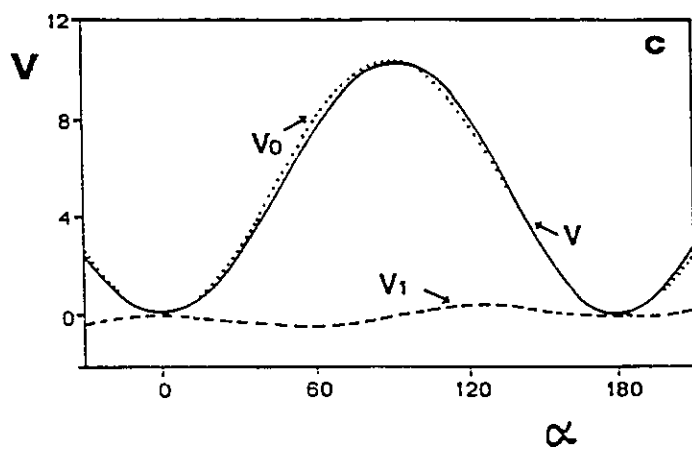


Fig. 2 (cont.).- Potenciales torsionales para las moléculas de HSNO (c) y HSNS (d). Las energías están dadas en kcal/mol y el ángulo de torsión en grados.

Energías totales y momentos dipolares de las conformaciones relevantes para todas las moléculas están dadas en la Figura 1. Las energías relativas, $\Delta V^\circ = V(180^\circ) - V(0^\circ)$, entre las conformaciones de referencia son incluidas en la siguiente Tabla.

Table 1: Datos de entrada (k_t , k_c , ΔV°), y propiedades de potencial torsional resultantes para la rotación interna de la serie de moléculas HXNX.

Propiedad	HO-NO	HO-NS	HS-NO	HS-NS
ΔV°	0.64	2.94	-0.02	-1.12
k_t	18.78	17.65	18.65	24.37
k_c	22.87	21.76	23.20	30.11
σ_k	0.82	0.81	0.80	0.81
V_0	5.53	6.40	5.22	6.25
V_1	-0.62	-1.91	-0.27	0.27
V_2	-5.21	-4.93	-5.23	-6.81
V_3	0.30	0.44	0.28	0.29
α'_0	91°	94°	90°	89°
α_0	94°	99°	93°	91°
ΔV_0^\ddagger	10.74	11.38	10.45	13.07
ΔV^\ddagger	10.79	11.58	10.48	13.07
E^\ddagger	9.49	9.85	9.02	13.25

Se puede ver que los procesos de isomerización desde *trans* a *cis* son de tipo endoenergéticos en el caso de HONO y HONS, y exoenergético en HSNS. En HSNO, el proceso es prácticamente isoenergético. Estas diferencias en el carácter del cambio químico están asociadas con la competencia entre las interacciones específicas atractivas (interacción hidrógeno-par libre e interacción hidrógeno-heteroátomo) que aparecen involucradas en los isómeros de referencia. La comparación entre el valor calculado de ΔV° para HONO (0.64 kcal/mol) con el determinado en forma experimental (0.46 kcal/mol) muestra un acuerdo satisfactorio [6.13]. Para las restantes moléculas no disponemos de información experimental y por lo tanto sólo es posible una comparación a nivel de resultados teóricos. La información teórica disponible difiere en alguna

extensión con respecto a nuestros resultados. Nonella ha informado un valor de ΔV° para HONS calculado con base 6-31G** de 0.38 kcal/mol, lo cual es bastante menor al nuestro (2.94 kcal/mol). Utilizando la misma base, este autor informa un valor de ΔV° de 0.44 kcal/mol para HSNO, valor que es diferente al nuestro (-0.02 kcal/mol) [7]. En HSNS Nakamura informa un valor de ΔV° de -0.80 kcal/mol calculado con base 4-31G*. Este resultado está en razonable acuerdo con el valor que nosotros calculamos (-1.12 kcal/mol) [14]. Como puede observarse nuestros resultados de ΔV° difieren de los valores publicados por Nonella. Se sabe que el efecto de la base atómica en cálculos *ab initio* es reflejado notoriamente en los resultados especialmente cuando se utilizan bases con orbitales de polarización. La presencia de orbitales de polarización sobre los átomos de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno sin duda debiera mejorar la descripción de las interacciones específicas, por lo que se hace necesario tenerlos en cuenta. Por otra parte, en este tipo de moléculas donde los efectos de hiperconjugación pueden ser importantes [5], la correlación electrónica debe también estar jugando un rol no despreciable. Ambos puntos serán tratados en detalle en un próximo artículo por los autores [15]. Desafortunadamente no se cuenta con datos experimentales de HONS, HSNO y HSNS lo que permitiría una confrontación más valiosa de los resultados teóricos.

Otro aspecto de interés que observamos en la Tabla es la diferencia en la curvatura de los mínimos de energía, reflejada en los valores de las constantes de fuerza. Estos muestran que en todos los casos el pozo de potencial correspondiente al isómero *cis* es más agudo que el asociado al isómero *trans*, lo cual es debido a la interacción entre el heteroátomo ligado al nitrógeno y el átomo de hidrógeno. Esta interacción restringe el movimiento libracional del protón, el cual es de menor amplitud que el que pueda observarse en el rotámero *trans*, aún cuando en este caso también existe una interacción atractiva entre el átomo de hidrógeno y el par de electrones del nitrógeno. Por otra parte, y para completar la discusión anterior, es interesante señalar que la simetría relativa de los pozos de potencial local se mantiene aproximadamente constante a lo largo de la serie de moléculas HXNX. Esta característica es descrita por el parámetro $\sigma = \frac{k_t}{k_c}$ presentado en la Tabla. Los valores de (k_t, k_c) reportados por Nonella para la molécula de HONS con base 6-31G** muestran un comportamiento similar, con un valor $\sigma = 0.78$.

Por completitud incluimos también en la Tabla los parámetros del *potencial de Fourier* definido en la Ec.(1). En todos los casos, se deduce que la barrera de rotación debe estar principalmente determinada por el término V_2 . Además, es interesante destacar que para todas las moléculas, a excepción de HONS, el

parámetro V_3 es muy similar. Si se revisa la dependencia de V_3 con respecto a k_1 , k_c y ΔV^0 (Ec.(5)) y se compara con la Ec. (13) que define la función $V_1(\alpha)$, se concluirá que estas tres moléculas deben presentar una distorsión a $V_0(\alpha)$ de similar magnitud. Esto se confirma al observar el comportamiento de $V_1(\alpha)$ en la Figura 2.

Puesto que todas las moléculas consideradas en este artículo siguen la relación $|V_0(\alpha)| \gg |V_1(\alpha)|$, usamos la Ec.(17) para la determinación del estado de transición aproximado (α'_0). La comparación de estos valores con los calculados a partir de $\frac{dV(\alpha)}{d\alpha} = 0$, ambos presentados en la Tabla, muestra que en todos los casos los valores de α'_0 son menores pero muy similares a los de α_0 . Se concluye que para la serie de moléculas HXNX la función $V_1(\alpha)$ no altera significativamente la determinación de la posición del estado de transición a partir de $V_0(\alpha)$. La Tabla además incluye los valores resultantes para las barreras de rotación $\Delta V_0^\ddagger = V_0(\alpha'_0)$ según la fórmula dada por la Ec.(18) y $\Delta V^\ddagger = V(\alpha_0)$. Los resultados nuevamente muestran que el uso de nuestras fórmulas aproximadas a partir de $V_0(\alpha)$ son lo suficientemente correctas para determinar las características más relevantes del proceso de rotación interna en HXNX. Finalmente, incluimos en la Tabla el valor de la energía optimizada en α_0 , E^\ddagger , lo que supone una corrección a $V(\alpha)$ en el estado de transición. En todos los casos, salvo en HSNS, vemos que esta corrección es lo suficientemente importante como para ser considerada en el potencial refinado, el que debe ser utilizado en estudios que requieran de una descripción muy precisa de las barreras de rotación, como por ejemplo, en la determinación de las constantes cinéticas del proceso de rotación interna.

4. CONCLUSIONES

Hemos presentado un modelo de análisis de potenciales torsionales que conduce a una separación muy conveniente de la función que describe el movimiento de rotación interna. Esta separación permite estudiar separadamente los factores que determinan la forma del potencial en las distintas regiones de interés. A través de este procedimiento se deducen formas analíticas para describir diversas propiedades relevantes para el proceso de rotación interna. Como ilustración de este procedimiento hemos analizado el comportamiento rotacional de la serie de moléculas HXNX ($X=O,S$) y hemos evaluado sus propiedades de mayor interés.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el Proyecto Fondecyt N° 0835/91. Este trabajo es parte de la Tesis de *Magister en Ciencias* de GICJ. Los autores agradecen a la Dirección de Post Grado de la Universidad de Chile por otorgar parte del financiamiento para la realización de esta Tesis. ATL desea agradecer a la Comunidad Económica Europea por el otorgamiento de una beca de investigación en el CSIC (Madrid, España) y la hospitalidad de los Profesores Yves G. Smeyers y Alfonso Hernández Laguna (CSIC) durante este periodo.

References

- [1] A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **180**, 209 (1988).
- [2] A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **207**, 247 (1990).
- [3] G.I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar, y A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **210**, 279 (1990).
- [4] Ch.W. Bock, y A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, en prensa.
- [5] C. Cárdenas-Lailhacar, y A. Toro-Labbé, *Theor. Chim. Acta.*, **76**, 411 (1990).
- [6] G.I. Cárdenas-Jirón, y A. Toro-Labbé, *Anales de Química*, en prensa.
- [7] M. Nonella y J.R. Huber, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5203 (1987).
- [8] G.E. McGraw, D.L. Bernitt y I.C. Hisatsune, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1392 (1966).
- [9] H. Jones, R.M. Badger y G.E. Moore, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1599 (1951).
- [10] R.T. Hall y G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1889 (1963).
- [11] P.A. McDonald y J.S. Shirk, *J. Chem. Phys.*, **77**, 2355 (1982).
- [12] A.P. Cox, A.H. Brittain y D.J. Finnigan, *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **67**, 2179 (1971).
- [13] C.M. Deeley y I.M. Mills, *Mol. Phys.*, **54**, 23 (1985).
- [14] S. Nakamura, M. Takahashi, R. Okazaki y K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4142 (1987).
- [15] G.I. Cárdenas-Jirón y A. Toro-Labbé, en preparación.

ON THE ROTATIONAL ISOMERISM OF ONE ROTOR MOLECULES. A COMPARATIVE STUDY OF THE HSSH AND HXNX (X=O,S) SERIES OF MOLECULES*

GLORIA I. CÁRDENAS-JIRÓN, CRISTIÁN CÁRDENAS-LAILHACAR and ALEJANDRO TORO-LABBÉ**

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago (Chile)

ABSTRACT

Ab initio torsional potential functions for a series of representative sulphur-containing molecules are presented. A few interesting parameters determining the relevant characteristics of the intermediate conformations were formulated and used to rationalize the isomerization processes. Although theoretical results concerning molecular structures and energies are in quite good agreement with the available experimental data, we show that a much better comparison of potential functions can be obtained when conveniently defined scaling factors are introduced.

INTRODUCTION

It has recently been shown that potential functions describing internal rotations can be obtained by interpolating a reduced number of conveniently chosen energy points [1-3]. The interpolation method used is based on the familiar picture in which the stable rotamers lie in "wells" that are described through some appropriate analytic local potential functions. The various advantages of using this procedure have been discussed in previous papers. Nevertheless, it is important to point out that through this method quite accurate potential functions can be obtained from a minimum number of energy points. In addition, the resulting potential functions contain only a few parameters that are fully defined by simple relationships between the input data. In this paper we present a qualitative analysis of interpolated potential functions with the aim of determining the relevant characteristics of intermediate conformations. This point is illustrated numerically by the study of the torsional potentials of some representative molecules presenting different characteris-

*Presented at the 18th International Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression, held at La Plata, Argentina, 23-28 September, 1989.

**Author to whom correspondence should be addressed.

tics: a series of HXNX (X=O,S) compounds, and hydrogen persulphide (HSSH).

The structure of hydrogen persulphide has been investigated by microwave spectroscopy and by electron-diffraction methods [4,5]. The molecule presents two maxima at the *trans* and *cis* conformations (dihedral angle $\alpha=0^\circ$ and $\alpha=180^\circ$, respectively). A *gauche* stable isomer is found at α_0 , about midway between both maxima. The experimental information on the potential governing the internal rotation is meagre. Very recently, Herbst and Winnemisser [4] determined the *cis* and *trans* barrier heights for HSSH from a variety of millimetre-wave and far-infrared spectral data.

Although nitrite compounds have been studied extensively, the corresponding sulphur analogues have been ignored. It has been suggested that these compounds can take part in many photoreactions as reactive intermediates. Although the detailed mechanisms of these reactions are far from determined, the relative stabilities and geometrical structures of the various possible isomers of these molecules may provide an understanding of these photochemical processes. In contrast to HSSH, the HXNX type molecules present stable isomers at the *cis* and *trans* conformations, while at α_0 the *gauche* conformation represents an unstable transition state. We think that illustrating the interpolation procedure by studying molecules which present such contrasting features in the torsional potential could be of interest in order to appreciate better the applicability and goodness of the method.

The scope of this paper is mainly methodological. We provide adequate parameters for a quantitative rationalization of isomerization processes in one-rotor molecules presenting reference conformations at $\alpha=0^\circ$ and $\alpha=180^\circ$. Since we restrict ourselves to a single rotational variable, no other internal degree of freedom coupled with the torsional mode is considered.

GENERAL THEORETICAL CONSIDERATIONS

Interpolation procedure

Theoretical considerations on which the interpolation procedure is based have been discussed in detail previously [1-3]. However, some necessary mathematical formulae are briefly recalled here. Assuming that the internal conversion between two isomers along the torsional variable α is represented by the Fourier series

$$V(\alpha) = V_0 + \sum_{n=1}^3 V_n \cos(n\alpha) \quad (1)$$

The potential parameters are determined from the energy difference between the reference isomers (ΔV°) and the second derivatives (k_c and k_t) of the local

potentials describing the *cis* (*c*) and *trans* (*t*) reference conformations [2,3]. Choosing the origin of the energy as the *trans* conformation ($\alpha = 0^\circ$), and after some simple algebra, the potential parameters are given by

$$V_1 = -\frac{1}{2} \Delta V^\circ + \frac{1}{16} (k_t - k_c - \Delta V^\circ) \quad (2a)$$

$$V_2 = -\frac{1}{8} (k_t + k_c) \quad (2b)$$

$$V_3 = -\frac{1}{16} (k_t - k_c - \Delta V^\circ) \quad (2c)$$

and $V_0 = -(V_1 + V_2 + V_3)$. It should be noted that k_c and k_t must be previously determined by differentiating the associated local potentials, $V^{(c/t)}(\alpha)$, which are assumed to describe the function accurately in the vicinity of the reference conformations.

In previous studies we have used both a simple cosine expansion and the harmonic oscillator approximations to represent $V^{(c/t)}(\alpha)$. Both representations produce quite similar results concerning the $k_{c/t}$ numerical values [6]. In this work we chose to evaluate the k_t and k_c constants through the cosine expansion [2]:

$$k_{c/t} = - \sum_{n=1}^N \sum_{\substack{i=1 \\ [ic/t]}}^N n^2 C_{ni} V(\alpha_i) \cos(n\alpha_{c/t}) \quad (3)$$

where N is the number of computed energy points used to fit $V^{(c/t)}(\alpha)$; the coefficients C_{ni} are elements of the matrix $\{\cos(n\alpha_i)\}^{-1}$ and $V(\alpha_i)$ is the energy calculated at the point α_i . Since it has been shown that $k_{c/t}$ values are, to a good approximation, independent of N , we used $N=2$ in our calculations [2]. In fact, k_t was determined from the energy points at $\alpha = 0^\circ$ and $\alpha = 10^\circ$, whereas k_c was calculated from the energies at $\alpha = 170^\circ$ and $\alpha = 180^\circ$.

The resulting potential function, which is based on data associated with the reference conformations, may not be good enough in the region of the *gauche* isomers. We have shown that in such situations an iterative refinement of $V(\alpha)$ is in order [2,3]. Improvement in $V(\alpha)$ is achieved by taking the energy of the optimized *gauche* conformation as the fourth external input data. This entails a change in the V_2 parameter to give

$$V_2^r = \frac{1}{A} [4\Delta V^\dagger - 2\Delta V^\circ - 4[V_1 \cos(\alpha_0) + V_3 \cos(3\alpha_0)] + V_2(1 - \cos(4\alpha_0))] \quad (4)$$

with $A = -8(\cos^2\alpha_0 - 1)^2$. The new parameter V_4 is given by

$$V_4 = \frac{1}{4} (V_2 - V_2^{\ddagger}) \quad (5)$$

The new parameters, V_2^{\ddagger} and V_4 , together with the old ones, V_1 and V_3 , define a refined potential function that is expected to be sufficiently accurate over the complete range of the torsional variable.

Conformational function and Hammond postulate

For the sake of clarity in the discussion of the properties of the intermediate conformations, we need to distinguish the systems on which the ideas which we give in this section, can be applied without any additional consideration. We consider the intermediate conformations as unstable transition states, as is the case of the HXNX series. However, the same basic ideas may be applied to systems presenting a *gauche* stable isomer (HSSH), but care must be taken to make some cosmetic changes in the definition of the resulting parameters.

In discussing the geometries of transition states, the Hammond postulate is often recalled. This postulate implies that the transition structure of an exoenergetic reaction resembles the reactant geometry, whereas the transition structure of an endoenergetic reaction more closely resembles the product geometry. However, it has been shown recently that the values of k_c and k_t may overcome the tendency expected from simple energy comparisons [6,7].

In order to help describe quantitatively the isomerization process and to see to what extent the Hammond postulate can be applied without any additional consideration, the conformational function Ω may be used. The function Ω gives the statistical weight of the stable isomers at any conformation along α [6]. According to this definition, Ω takes values in the interval (0,1) and is equal to the extreme values precisely at the stable conformations. The crucial point here is the evaluation of Ω at the transition state. To make this evaluation it is necessary to recall the definition of the Brønsted coefficient [8], β , and to apply it to eqn. (1) evaluated at α_0 . Assuming that α_0 is practically independent of ΔV° , one obtains:

$$\beta = \frac{d\Delta V^\ddagger}{d\Delta V^\circ} = \sum_{n=0}^3 \left(\frac{\partial V_n}{\partial \Delta V^\circ} \right) \cos(n\alpha_0) = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} [\cos^2\alpha_0 - 3] \cos\alpha_0 \quad (6)$$

According to Leffler's postulate [9], β is a measure of the degree of resemblance of the transition state to the products, i.e. the *cis* isomer. It follows that $\Omega(\alpha_0) = \beta$ and so eqn. (6) is in fact a quantitative statement of Leffler's postulate and can be used as a quantitative basis of the Hammond postulate in isomerization processes.

The elements determined thus far can now be used to obtain additional relevant information on the energy of the intermediate conformations.

$\Delta V^+ = [V(\alpha_0) - V(0^\circ)]$ is a function of k_t, k_c and ΔV° ; this dependence is determined by integrating eqn. (6) between reasonable limits, and under the assumption that β does not depend upon ΔV°

$$\int_{C^+}^{\Delta V^+} d\Delta V^+ = \beta \int_0^{\Delta V^\circ} d\Delta V^\circ \quad (7a)$$

This leads to an expression for ΔV^+ showing a linear behaviour with respect to ΔV°

$$\Delta V^+ = C^+ + \beta \Delta V^\circ \quad (7b)$$

Since $\Delta V^+ \equiv \Delta V^+(k_t, k_c, \Delta V^\circ)$, C^+ must be the part of ΔV^+ , which in turn depends upon k_t and k_c . Therefore, $C^+(k_t, k_c)$ should be regarded as an intrinsic barrier which, to a good approximation, is due to the shape of the potential curve in the vicinity of the reference conformations. It should be noted that in most cases the barrier height is determined by the value of C^+ and the energetics of the reaction are of only qualitative interest.

RESULTS AND DISCUSSION

Computational procedure

As stated above, this investigation is basically methodological and is focussed towards the formulation of general analytic forms that can help in rationalizing isomerization processes. From this viewpoint, we did not consider it necessary to perform highly sophisticated ab initio calculations. However, it has been shown for a variety of sulphur-containing molecules that minimal basis sets including d polarization functions on the sulphur atom may lead to quantitatively reasonable results concerning relative energies and molecular structures [1-3,6,10]. Therefore, we selected the minimal STO-3G basis set, plus five d polarization orbitals on the sulphur atoms (referred to as M3*), to perform the ab initio calculations. The geometries of the stable isomers and transition states were fully optimized at the M3* level. The optimized geometrical parameters for the relevant conformations of all five molecules under investigation are given in Fig. 1.

It should be noted that the most important changes in the geometrical parameters of the HXNX series of molecules are observed at the central bond length and angles. In HONO, the HON and ONO angles increase in going from the *trans* to the *cis* form passing via a maximum value. In contrast, the HXN and the XNX angles of the remaining molecules decrease slightly from *trans* to α_0 and then increase by a few degrees at the *cis* conformation.

With regard to the HSSH molecule, the more significant changes are observed in the S-S bond length and in the SSH angle. As shown in greater detail

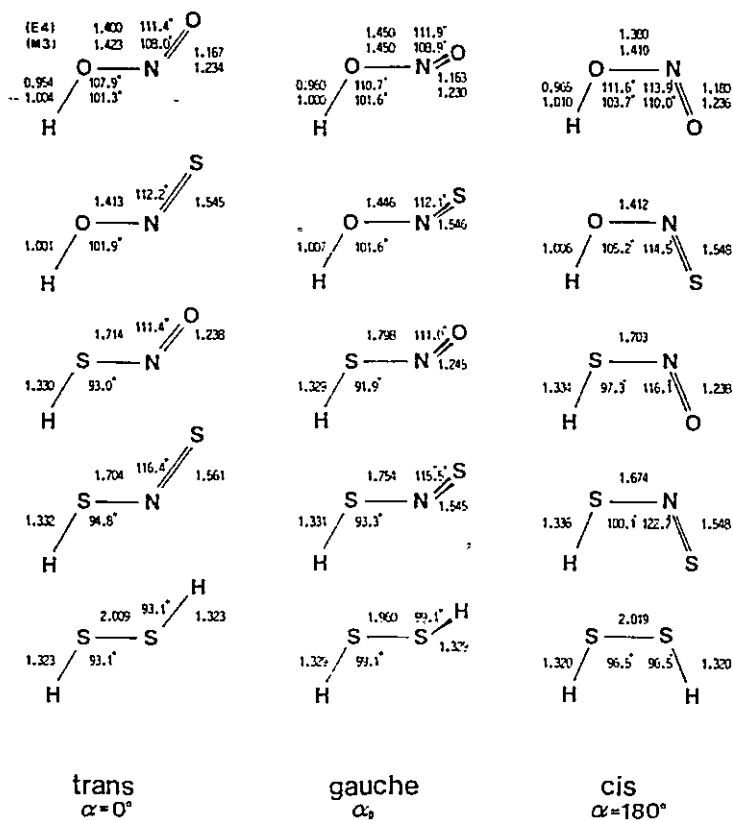


Fig. 1. Optimized structures at the M3* (M3 for HONO) level for the relevant conformations of the molecules under investigation. For comparison, in HONO we also included the optimized 4-31G (E4) structures as given in Ref. 12.

in Ref. 3, both parameters pass through extrema at α_0 : the SSH angle increases in going from the *trans* to *gauche* conformations, and then decreases monotonically to reach the *cis* values. The S-S bond length varies in the opposite way.

Torsional potentials

The input data k_c , k_t and ΔV° for the molecules under investigation, together with the resulting potential parameters, are given in Table 1. Also included in Table 1 are the non-refined potential parameters based upon the available experimental data on HONO [11] and HSSH [4,5]. The potential functions hindering the internal rotation of the HXNX series and the HSSH molecule are displayed in Fig. 2. In Figure 3 we show the theoretical and experimental reduced potential plots for HONO and HSSH.

The relatively modest level of our SCF calculations prevents us from making

TABLE I

Input data k_r , k_c and JV^2 , potential parameters and characteristic properties determining the internal rotation of the HSSH and HXNX series of molecules^a

	k_r (mdyn Å rad ⁻²)	k_c	V_0	V_1	V_2	V_3	V_4	JV^- (kcal mol ⁻¹)	α_0 (°)	β	C^+ (kcal mol ⁻¹)	JV^+ (kcal mol ⁻¹)
HONO-R	0.12	0.19	4.67	-0.70	-4.33	0.66	-0.30	0.09	97	0.59	8.87	8.92
HONO-NR			5.56		-5.52						11.18	11.23
HONO-EXP	0.13	0.17	5.65	-0.56	-5.42	0.34		0.45	94	0.55	10.88	11.13
HONS-R	0.17	0.18	5.70	-1.21	-4.27	0.28	-0.50	1.87	95	0.57	8.55	9.61
HONS-NR			7.21		-6.27						12.49	13.56
HSNO-R	0.11	0.10	4.82	-0.09	-4.90	-0.12	0.29	0.41	89	0.49	9.80	10.00
HSNO-NR			4.02		-3.81						7.63	7.83
HSNS-R	0.10	0.21	5.58	-0.86	-5.65	0.93	≪0.01	-0.13	99	0.62	11.59	11.51
HSNS-NR			5.57		-5.64						11.57	11.49
HSSH-R	-0.07	-0.16	-2.89	-1.02	4.64	-0.63	-0.10	3.30	91			-7.64
HSSH-NR			-2.60		4.25				93			-6.87
HSSH-EXP	-0.06	-0.13	-2.20	-0.82	3.47	-0.45		2.53	92			-5.67

^aThe origin of the energies defined at the *trans* conformations are: $E(\text{HONO}) = -201.915251$ a.u.; $E(\text{HONS}) = -521.284779$ a.u.; $E(\text{HSNO}) = -521.296281$ a.u.; $E(\text{HSNS}) = -840.680582$ a.u.; $E(\text{HSSH}) = -787.575020$ a.u.

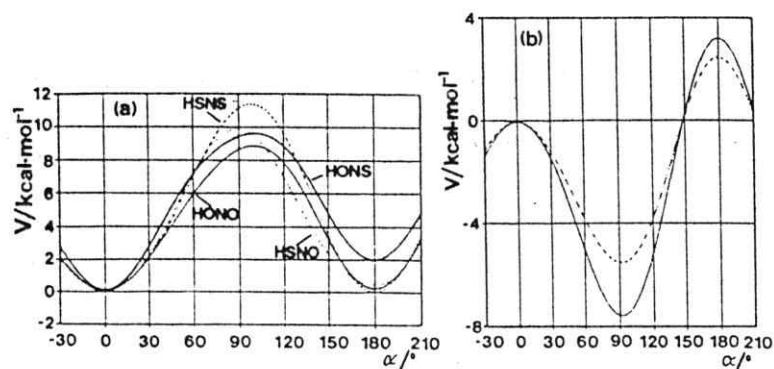


Fig. 2. (a) Refined potential curves for the HXNX series of molecules. (b) Theoretical (—) and experimental (---) torsional potential plots for HSSH.

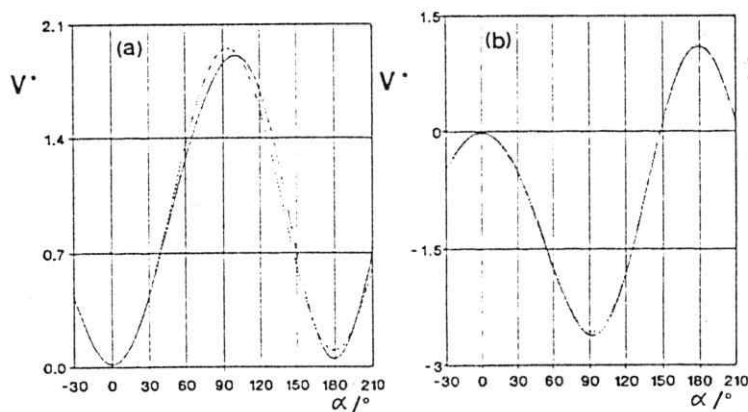


Fig. 3. Reduced theoretical (—) and experimental (---) potential curves for HONO (a) and HSSH (b). The reduced potentials are given by: (a) $V_{TH}^*(\alpha) = 1 - 0.15\cos\alpha - 0.93\cos 2\alpha + 0.14\cos 3\alpha - 0.06\cos 4\alpha$, $V_{EXP}^*(\alpha) = 1 - 0.10\cos\alpha - 0.96\cos 2\alpha + 0.06\cos 3\alpha$; (b) $V_{TH}^*(\alpha) = -1 - 0.35\cos\alpha + 1.61\cos 2\alpha - 0.22\cos 3\alpha - 0.03\cos 4\alpha$, $V_{EXP}^*(\alpha) = -1 - 0.37\cos\alpha + 1.58\cos 2\alpha - 0.20\cos 3\alpha$.

conclusive quantitative statements concerning the specific characteristics of the molecules under study. In the case of HONO and HSSH several *ab initio* studies have shown a strong dependence of ΔV° and ΔV^* on the choice of basis set [12,13]. However, comparison of the potential functions of HONO calculated through the extended 4-31G basis set [2] with the results presented in this paper, show that the main potential parameters remain virtually unchanged. Similarly, we have shown in HSSH that quantitative results were obtained by using the minimal M3* basis set [3]. Therefore, we consider that our results on the internal rotation of the series of molecules considered are quantitatively reasonable.

Some general comments related to the theoretical procedure can be made when inspecting the numerical results (Table 1). We note that the position of the *gauche* isomer is related to the values of k_t and k_c . In all cases α_0 is found closer to the reference isomer presenting the higher value of $|k_{c/t}|$. This observation is better quantified through the parameter β , which measures the degree of resemblance between the *gauche* and *cis* isomers. We note from the values given in Table 1 that the trend predicted by the qualitative Hammond postulate is confirmed in most cases. However, this trend was not reproduced in the case of HSNS; the difference in the corresponding k_t and k_c values is certainly at the origin of this situation. It has been shown in many cases that the geometry of intermediate structures cannot be described completely in terms of energy comparisons alone [6,7].

However, since the leading potential parameter is V_2 , the energy of the *gauche* isomer is expected to be determined to a great extent by this coefficient. In connection with this, eqn. (7b) shows that C^+ is the relevant term defining ΔV^+ and so C^+ must be correlated with the corresponding two-fold parameter. In fact, a strong correlation between these parameters is observed. In all cases we found that $C^+ \approx 2|V_2|$. It follows that in the case of the HXNX series, the C^+ values lie in the order: HSNS > HSNO > HONO > HONS. Nevertheless, Fig. 2(a) shows that, although slightly different, the barrier heights lie in the order: HSNS > HSNO > HONS > HONO. This coincides with what is expected from considering the electronic density at the central bond in terms of electronegativity considerations alone. The inversion in the order of ΔV^+ between HONS and HONO is attributed to the relatively high ΔV^c value of HONS which makes the $\beta\Delta V^c$ term in eqn. (7b) large enough to produce the change.

Reduced potential functions

Comparison of our results with experimental data for HONO and HSSH shows a satisfactory general agreement, especially for HONO. However, the difference between the theoretical and experimental ΔV^c values prevents us from expecting our numerical results to match the experimental ones. In fact, for HSSH our potential parameters systematically overestimate the corresponding experimental values by at least 20%. Therefore, it is clear that a simple comparison between potential curves which differ in ΔV^c values will show at best a qualitative agreement, as can be seen in Fig. 2(b) for HSSH.

Good quantitative agreement between theoretical and experimental results was obtained through a conveniently scaled potential function $V^*(\alpha) = V(\alpha)/R$ [3]. Among many possible parameters, we chose $R = |V_0|$ as the reducing factor because it depends on all the other potential parameters. We have to mention that in the case of HSSH, reducing $V(\alpha)$ by ΔV^c also produces quite good results [3]. Reduced experimental and theoretical potential plots for HONO and HSSH are displayed in Fig. 3. It can be seen that the theoretical

and experimental curves are virtually superposed. In contrast to the normal plots for HSSH, the extraordinarily close agreement observed in the reduced curves is certainly evidence that our interpolation method produces realistic potential functions.

Finally, because the calculated potential functions can be made very close to the experimental ones by means of a conveniently defined scaling factor, we can make a guess at the experimental values of the parameter V_3 which have not yet been determined [4,11]. We expect these values to be around -0.08 and -0.36 kcal mol⁻¹ for HSSH and HONO, respectively.

CONCLUDING REMARKS

The results of the present study show that our interpolated Fourier representation of quite different torsional potentials is appropriate for rationalizing experimental and theoretical data.

Simple analytic expressions for obtaining a better understanding of isomerization processes have been formulated. It has been shown that conformational functions together with the Brønsted coefficient help determine the key properties of the transition structure and provide the adequate parameters both for a quantitative version of the Hammond postulate and to estimate the energy of the intermediate conformation.

Our results on quite differently behaved molecules like HONO and HSSH show that reduced potential functions are quite good for comparing data arising from different sources. Further investigations to determine unequivocally the grounds and limits of a possible transferability of scaled potential parameters are currently underway in our laboratory.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge financial support from Project FONDECYT No. 1175.

REFERENCES

- 1 A. Toro-Labbé and C. Cárdenas, *Int. J. Quantum Chem.*, 32 (1987) 685.
- 2 A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 180 (1988) 209.
- 3 C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, *Theor. Chim. Acta*, 76 (1990) 411.
- 4 E. Herbst and G. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.*, 155 (1989) 572.
- 5 G. Winnewisser, M. Winnewisser and W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 3465.
- 6 A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 207 (1990) 247.
- 7 G.A. Arteca and P.G. Mezey, *J. Comput. Chem.*, 9 (1988) 728.
- 8 J.N. Brønsted, *Chem. Rev.*, 5 (1928) 231.
- 9 J.E. Laffler, *Science*, 117 (1953) 340.

- 10 R. Fausto, J.J.C. Teixeira-Dias and P.R. Carey, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 152 (1987) 119.
- 11 C.M. Deeley and M. Mills, *Mol. Phys.*, 54 (1985) 23.
- 12 J.A. Darsey and D.L. Thompson, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 3168.
- 13 C. Marsden and B.J. Smith, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 347.

ANALISIS DEL EFECTO DE LA BASE DE ORBITALES SOBRE EL POTENCIAL DE TORSION DE
HO-NO

POR

G. I. CARDENAS-JIRON y A. TORO-LABBE

ANALISIS DEL EFECTO DE LA BASE DE ORBITALES SOBRE EL POTENCIAL DE TORSION DE HO-NO

POR

GLORIA I. CARDENAS-JIRON Y ALEJANDRO TORO-LABBE

Departamento de Quimica, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

Recibido el 7 de enero de 1991

En versión definitiva el 11 de julio de 1991

RESUMEN.—Presentamos un estudio *ab-initio* del efecto de la base de orbitales atómicos sobre las estructuras moleculares y los potenciales de rotación interna de HONO. Varias bases de distintos grados de flexibilidad han sido usadas para describir las estructuras moleculares y los aspectos energéticos asociados al proceso de rotación interna. Hemos expresado la función de potencial torsional en términos de dos contribuciones que permiten racionalizar adecuadamente propiedades características tales como las barreras de rotación. Hemos deducido una fórmula para determinar barreras rotacionales, la que se expresa en función de tres parámetros: la diferencia de energía entre los isómeros estables y las dos constantes de fuerza asociadas a los pozos de potencial localizados en los isómeros de referencia.

SUMMARY.—An *ab initio* study of the effect of the basis set on molecular structures and potential functions hindering the internal rotation of HONO is presented. Few basis sets have been used to describe molecular structures and the energy changes along the internal rotation process. We have expressed the torsional potential function in terms of two contributions that allow to rationalize characteristic properties as barrier heights. A formula to estimate barriers to internal rotation has been derived. It is a function of the energy difference between the stable isomers and the torsional force constants associated to the local potential wells describing the reference isomers.

1. INTRODUCCION

En este artículo revisaremos y usaremos una metodología *químico-matemática* (1) que permite determinar formas analíticas para representar procesos de rotación interna. Se trata de un método de interpolación que se basa esencialmente en la idea intuitiva que las conformaciones estables se encuentran en pozos de potencial localizados (1-3). Algunas ventajas del uso de este procedimiento son: a) produce funciones de potencial razonablemente precisas a partir de un número mínimo de puntos de energía; b) las funciones resultantes contienen sólo tres parámetros; c) el efecto de los cambios en la estructura molecular al variar el ángulo torsional puede ser sistemáticamente incluido en el cálculo de los parámetros de potencial.

Estudiamos el efecto de la base de orbitales sobre la función de energía potencial que representa el proceso de rotación interna de ácido nitroso (HO-NO). El objetivo de este artículo es esencialmente metodológico por lo que repetiremos algunos aspectos matemáticos ya conocidos. Referiremos al lector a nuestros recientes artículos para mayores detalles acerca del procedimiento matemático (1-6).

Nuestro interés en el análisis de la isomerización rotacional del ácido nitroso, se basa fundamentalmente en la posibilidad de usar este sistema simple como prototipo para distinguir los aspectos más relevantes del proceso y formular parámetros que sean aptos para estudios de sistemas de mayor complejidad.

La gran cantidad de información experimental con que se cuenta (estructuras, frecuencias torsionales y la diferencia de energía entre las conformaciones estables) hace posible verificar la exactitud de nuestros resultados y determinar la calidad del modelo de potencial usado. Acido nitroso presenta dos estructuras isoméricas estables (formas *cis* y *trans*) y se encuentra en fase gaseosa a temperatura ambiente en un equilibrio complejo con NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, H₂O y HNO₃ (7). Los isómeros *cis* y *trans* han sido caracterizados por medio de métodos espectroscópicos IR y microonda (7-12). Estudios computacionales han mostrado una fuerte dependencia del potencial en la elección del nivel de aproximación del cálculo SCF (13). Esta dependencia se ve particularmente reflejada en los valores de las barreras de rotación y de las diferencias de energía entre los isómeros estables. Es por lo tanto interesante extender los estudios teóricos a la comparación global de las funciones analíticas de energía potencial, y de esta forma, precisar el efecto de la base sobre los parámetros involucrados para caracterizar, al menos cualitativamente, la parte residual intrínseca de las propiedades de interés. Con este objeto, confrontamos cinco bases de orbitales atómicos, que van desde una base mínima hasta una base extendida que incluye orbitales de polarización sobre nitrógeno y oxígeno.

El artículo está organizado como sigue: en la siguiente Sección discutimos brevemente los aspectos teóricos-matemáticos necesarios para la determina-

ción de las funciones analíticas y parámetros de potencial. En la Sección 3 mencionamos las técnicas computacionales y presentamos y discutimos los resultados. La Sección 4 contiene nuestras conclusiones.

2. ASPECTOS TEORICOS

Para un estudio exhaustivo del movimiento interno en una molécula o en un sistema de especies moleculares en interacción, es siempre deseable tener una función potencial analítica que represente adecuadamente las interacciones involucradas. Desgraciadamente en la mayor parte de los casos es muy difícil determinar los tipos de fuerzas involucradas. En tales situaciones, movimientos específicos pueden ser representados por funciones analíticas parametrizadas. Sin embargo, sólo en situaciones muy favorables se puede asignar cierto significado físico a los parámetros involucrados.

En el caso específico de la rotación interna, la periodicidad hace posible representar la dependencia conformacional de la energía potencial en términos de una serie limitada de Fourier (14):

$$V(\alpha) = V_0 + \sum_{n=1}^{N_{\max}} [V_n^c \cos(n\alpha) + V_n^s \sin(n\alpha)] \quad [1]$$

donde α es la variable torsional; N_{\max} es el número de datos independientes que se tienen para ajustar $V(\alpha)$; V_n^c y V_n^s son coeficientes de la expansión que se determinan a partir del ajuste matemático de los datos. En sistemas que presentan simetría de reflexión, como es el caso de HO-NO, el número de parámetros se reduce drásticamente ya que $V(-\alpha) = V(\alpha)$ y por lo tanto, $V_n^s = 0, \forall n$. Tomando $V_n \equiv V_n^c$, podemos escribir la Ec. [1] como:

$$V(\alpha) = V_0 + \sum_{n=1}^{N_{\max}} V_n \cos n\alpha. \quad [2]$$

Si tomamos $N_{\max} = 3$, usualmente el número de datos que pueden determinarse experimentalmente, los parámetros del potencial quedan definidos por el siguiente conjunto de ecuaciones [2]:

$$V_0 = \frac{1}{2} \Delta V^0 + \frac{1}{8} (k_i + k_c) \quad [3]$$

$$V_1 = -\frac{1}{2} \Delta V^0 + \frac{1}{16} (k_i - k_c - \Delta V^0) \quad [4]$$

$$V_2 = -\frac{1}{8} (k_i + k_c) \quad [5]$$

$$V_3 = -\frac{1}{16} (k_i - k_c - \Delta V^0) \quad [6]$$

Aquí k_i y k_c son las segundas derivadas de los potenciales locales que describen a los isómeros de referencia (3), ΔV^0 es la diferencia de energía entre ellos. $V(\alpha)$ queda entonces delimitado como:

$$V(\alpha) = \frac{1}{2} \Delta V^0 (1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4} (k_i + k_c) (1 - \cos^2 \alpha) + \frac{1}{4} (k_i - k_c - \Delta V^0) (1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha \quad [7]$$

Una partición de $V(\alpha)$ particularmente conveniente consiste en escribir:

$$V(\alpha) = V_0(\alpha) + V_1(\alpha) \quad [8]$$

dónde

$$V_0(\alpha) = \frac{1}{2} \Delta V^0 (1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4} (k_i + k_c) (1 - \cos^2 \alpha), [9]$$

y

$$V_1(\alpha) = \frac{1}{4} (k_i - k_c - \Delta V^0) (1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha. \quad [10]$$

Hemos mostrado recientemente que $V_0(\alpha)$ es una combinación de potenciales de oscilador armónico localizados, ponderados por funciones que hemos definido en artículos recientes como *funciones conformacionales*, las que dan el peso estadístico de las conformaciones de referencia a lo largo del camino de reacción (4,5). La dependencia en α en la Ec. [10] sugiere que $V_1(\alpha)$ es básicamente una pequeña corrección en la representación de conformaciones intermedias, entre los puntos críticos de $V_0(\alpha)$.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Cálculos *Ab Initio*

Cuando se realizan cálculos *ab-initio* es necesario determinar el mejor nivel de aproximación para obtener el mayor grado de exactitud dentro de un costo computacional razonable. La forma analítica de las funciones que representan orbitales atómicos y el número de tales funciones juegan un rol preponderante en la calidad de los cálculos (15).

Usando el paquete de programas *Gaussian 86* (16), hemos realizado cálculos de las geometrías de los isómeros de referencia y de los complejos activados intermediarios. Las estructuras moleculares fueron optimizadas al nivel STO-3G, 4-31G, 6-31G, 4-31G* y 6-31G*. Los resultados de estos cálculos se discuten en las siguientes secciones.

3.2. Estructura Molecular

Las geometrías optimizadas en las conformaciones isoméricas estables se comparan favorablemente con la geometría experimental determinada por Cox *et al* (11) a través de espectroscopía microonda. Las variaciones de los parámetros geométricos al pasar de un isómero a otro son en general bastante pequeñas y siempre siguen la misma tendencia observada experimentalmente. Las desviaciones promedio con respecto a los valores experimentales de longitudes y ángulos de enlace fluctúan entre un 1% y un 3%. Para una discusión más detallada de

TABLA I

Datos de entrada, parámetros de potencial y propiedades asociadas a la conversión interna de HONO.
(Constantes de fuerza torsional k_t y k_c en kcal/molrad², coeficientes de potencial, ΔV^n y ΔV^* en kcal/mol.)

	STO-3G	4-31G	6-31G	4-31G*	6-31G*	EXP ^a
k_t	16.88	18.78	19.02	22.20	22.29	19.24
k_c	27.20	22.87	23.16	30.13	29.88	24.15
ΔV^0	0.09	0.64	0.83	-1.58	-1.42	0.46
k	0.62	0.82	0.82	0.74	0.75	0.80
V_0	5.56	5.53	5.69	5.75	5.81	5.65
V_1	-0.70	-0.62	-0.73	0.39	0.32	-0.56
V_2	-5.51	-5.21	-5.27	-6.54	-6.52	-5.42
V_3	0.65	0.30	0.31	0.40	0.39	0.34
σ	0.26	0.20	0.17	1.04	1.01	
α_0	90°	91°	91°	88°	88°	91°
ΔV_0^*	11.07	10.74	10.97	12.30	12.34	11.08
α_0	97°	94°	94°	92°	92°	94°
ΔV^*	11.22	10.79	11.03	12.30	12.34	11.13
$(\Delta V^*)^*$	2.02	1.95	1.94	2.14	2.12	1.97
σ^*	0.05	0.02	0.03	0.18	0.16	

* Ref [12].

los aspectos estructurales *ab initio* de HONO, referimos al lector al artículo de Darsey y Thompson (13).

3.3. Potencial Torsional

Las funciones de potencial torsional de HO-NO en su forma particionada $V_0(\alpha)$ y $V_1(\alpha)$ fueron determinadas para cada una de las aproximaciones teóricas; además, para comparación, redefinimos en los términos que nos interesan el potencial experimental ya informado (12). Los datos necesarios para evaluar $V_0(\alpha)$ y $V_1(\alpha)$, según las ecuaciones [9] y [10], junto con los parámetros característicos extraídos del potencial están dados en la Tabla I, en la cual también incluimos la información experimental. Presentamos en la Figura 1 las curvas obtenidas con la base 4-31G, que es la que mejor se aproxima a los datos experimentales. Se ve que el término $V_1(\alpha)$ es una pequeña corrección a $V_0(\alpha)$ que adquiere cierta relevancia sólo en conformaciones intermedias a los puntos críticos de $V_0(\alpha)$. Más aún, $V_1(\alpha)$ no tiene ninguna influencia en las vecindades de los isómeros de referencia, estos quedan completamente caracterizados a través de $V_0(\alpha)$. Sin embargo, la Ec. [10] muestra que si las constantes de fuerza presentan diferente signo entonces $V_1(\alpha)$ puede llegar a determinar el comportamiento global de la rotación interna (5).

Otro aspecto interesante que se observa en la Figura 1 es la diferencia en la curvatura de los pozos de potencial. El pozo correspondiente al isómero *cis* es más agudo que el asociado al isómero *trans*. Esto es debido fundamentalmente al puente de hidrógeno que se establece en la conformación *cis*. Esta interacción específica debe restringir el movimiento libracional del protón, el cual debe ser de menor amplitud que el que pueda observarse en el rotámi-

ro *trans*. A modo de ilustración, la comparación de la energía de agitación térmica a temperatura ambiente con respecto al mínimo de energía, permite estimar la amplitud del movimiento libracional en ambos pozos de potencial. La amplitud es de alrededor de $\pm 15^\circ$ y $\pm 13^\circ$ para los isómeros *trans* y *cis*, respectivamente. Estas estimaciones deben variar en función de los valores relativos de k_t y k_c y de los correspondientes puntos *cero de energía*, los que podrían determinarse para precisar los resultados (17). En la Tabla I además se encuentra que la magnitud de las constantes de fuerza varía significativamente de una base a otra. Tomando como referencia los valores experimentales determinados por Deely *et al* (12), se observa un buen acuerdo especialmente con los valores exhibidos por las bases extendidas sin polarización, la diferencia oscila entre un 1 % y un 5 %,

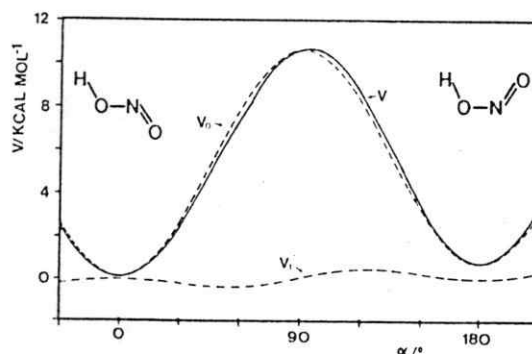


Figura 1

Detalle de las distintas contribuciones al potencial torsional de HO-NO al nivel *ab-initio* HF/4-31G.

mientras que las bases polarizadas presentan fuertes desviaciones (entre 16 % y 25 %), las que se ven especialmente reflejadas en los valores de k_c . Es aparente que la inclusión de orbitales de polarización produce una sobre estimación de la fuerza de las interacciones específicas hidrógeno-oxígeno e hidrógeno-par libre. Aparte la comparación directa de las constantes de fuerza, un criterio adicional para estimar la calidad de la representación del potencial se obtiene a través del parámetro $k = \frac{k_t}{k_c}$.

Los resultados muestran que las bases 4-31G y 6-31G debieran describir correctamente las principales características del proceso de isomerización con un valor de k igual a 0.82, muy cercano a los 0.80 del valor experimental.

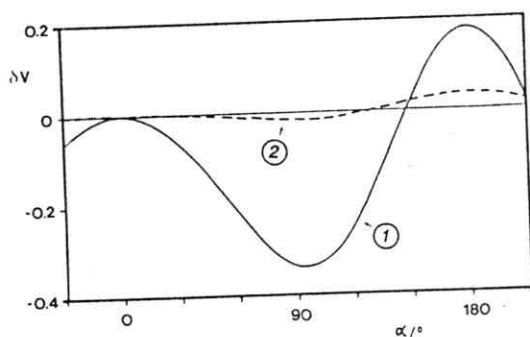


Figura 2

Diferencia entre las funciones de potencial torsional *ab initio* y experimental. (1) Potenciales no reducidos; (2) Potenciales reducidos.

Aunque el factor de estabilización debido a la atracción electrostática parece ser exagerado a juzgar por los valores de k_c , ambas bases polarizadas describen correctamente la distancia O-H en el isómero *cis*: 2.09 Å, que se compara muy bien con el valor experimental de 2.08 Å. Los correspondientes valores calculados con bases extendidas no polarizadas son sensiblemente mayores (2.22 Å), lo que sugiere la inconveniencia del uso de estas últimas para describir interacciones específicas relativamente fuertes. Con el propósito de estudiar con más detalle la interacción O-H en la conformación *cis*, determinamos el potencial $V(\alpha)$ para una base extendida 4-31G* a la cual además agregamos orbitales de polarización de tipo *p* sobre el hidrógeno. Estos resultados no están incluidos en la Tabla I puesto que son muy similares a los obtenidos con bases extendidas que incluyen sólo polarización sobre los átomos pesados. En resumen, nuestros resultados sugieren la necesidad de incluir los efectos de correlación electrónica para mejorar la descripción de las estructuras involucradas.

Se observa en la Tabla I una fuerte dependencia de ΔV^0 y, en menor grado, la barrera de rotación (ΔV_0^+ y ΔV^+) con respecto a la elección de la base. El valor de ΔV^0 calculado con la base 4-31G es el que más se acerca al dato experimental. Los parámetros de potencial entregados en la Tabla I muestran un acuerdo global con los valores del potencial

experimental. Sin embargo, debido al alto valor de k_c las bases polarizadas presentan $V_1 > 0$ junto a un valor de V_2 claramente exagerado.

La desviación cuadrática media (σ) de los potenciales de torsión teóricos con respecto al determinado a partir de datos experimentales es una medida que se usa como criterio para determinar la calidad global de los potenciales teóricos. Esta viene dada por:

$$\sigma^2 = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi [V^i(\alpha) - V^e(\alpha)]^2 d\alpha = \Delta V_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \Delta V_n^2 \quad [11]$$

donde $\Delta V_i = (V_i^i - V_i^e)$. Valores de σ se incluyen en la Tabla I. Estos indican que las bases 4-31G y 6-31G presentan la menor desviación, estableciendo la calidad global de las funciones de potencial determinadas a partir de ellas.

3.4. Estado de Transición Aproximado y Barreras de Rotación

La posición del estado de transición (α_0) se determina a partir de $\frac{dV(\alpha)}{d\alpha} = 0$. Esto produce una expresión analítica en términos de k_t , k_c y ΔV^0 , cuyo análisis es un tanto complicado. Un análisis cualitativo más directo se puede realizar a partir de la función $V_0(\alpha)$. Considerando que $V_1(\alpha) \approx \forall \alpha$, como se ve en la Figura 1, entonces $\frac{dV_0(\alpha)}{d\alpha} = 0$ conduce a la definición del ángulo α_0^i que representa algún punto tan cercano al verdadero α_0 como $V_1(\alpha) \rightarrow 0$:

$$\cos \alpha_0^i = - \frac{\Delta V^0}{(k_t + k_c)} \quad [12]$$

α_0^i representa la posición del *estado de transición aproximado* que permite adelantar cualitativamente el efecto de los parámetros del potencial (k_t , k_c , ΔV^0), sobre la posición del *complejo activado* (CA). Primero, es interesante destacar que la fórmula [12] refleja correctamente el postulado de Hammond ya que cuando $\Delta V^0 > 0$ entonces el CA se encuentra desplazado hacia los productos (isómero *cis*), mientras que si $\Delta V^0 < 0$, entonces el CA se encontrará desplazado hacia el isómero *trans*. La ecuación [12] es por lo tanto una formulación cuantitativa del postulado de Hammond. La proporcionalidad inversa con respecto a $(k_t + k_c)$ no modifica las consideraciones basadas en ΔV^0 , y su efecto se traduce en pequeños corrimientos con respecto al ángulo de referencia $\alpha = 90^\circ$. Los valores de α_0^i también se incluyen en la Tabla I.

Puesto que $(k_t + k_c) \gg \Delta V^0$ la Ec. [12] muestra que el *complejo activado* se encuentra en las cercanías de $\alpha = 90^\circ$, donde, según la Ecuación [10], $V_1(\alpha)$ es prácticamente cero. Entonces, la barrera de rotación puede ser aproximada por:

$$\Delta V_0^* = V_0(\alpha_0) = \frac{(k_1 + k_c + \Delta V^0)^2}{4(k_1 + k_c)} \quad [13]$$

Las barreras rotacionales calculadas presentan un acuerdo muy satisfactorio con el valor experimental. Observamos sin embargo que las bases polarizadas producen barreras que están por sobre el valor experimental, esto es nuevamente debido al alto valor de k_c . Los resultados obtenidos a través de las ecuaciones [12] y [13], siendo aproximados, deben compararse con los valores *exactos* que se obtienen al resolver $\left(\frac{dv}{dn}\right)_{n_s} = 0$ y $\Delta V^* = V(\alpha_0)$, respectivamente. Se observa en todos los casos que $\alpha_0 < \alpha_1$ y $\Delta V_0^* \sim \Delta V^*$. Concluimos que $V_0(\alpha)$ representa adecuadamente el proceso de rotación interna en HONO.

3.5. Funciones de Potencial Reducido

Nuestro interés en la obtención de funciones de potencial torsional exactas, que den cuenta en buena forma el proceso de isomerización que ocurre en HONO, radica principalmente en el uso de estos potenciales en estudios cinéticos para lo cual es necesario contar con una estimación muy precisa de la barrera de activación. Por ejemplo al aplicar la Teoría del Estado de Transición, un error de 2 kcal/mol en la altura de la barrera produce un error de 30 veces en el cálculo de constante de velocidad a temperatura ambiente.

Es claro que la comparación entre funciones de potencial basadas en datos provenientes de diferentes fuentes mostrará fundamentalmente un acuerdo cualitativo. La diferencia entre los valores teóricos y experimentales de ΔV^* , impide esperar que nuestros resultados numéricos sean muy cercanos a los obtenidos experimentalmente. En efecto, nuestros parámetros de potencial (V_n , $n = 0,3$) difieren, en algunos casos fuertemente, de los correspondientes valores experimentales. Nuestra búsqueda de potenciales exactos, en lo posible independientes del método de cálculo empleado y que contengan la información relevante del proceso dinámico, nos ha conducido a definir las *funciones de potencial reducido*. Un buen acuerdo cuantitativo de los parámetros del potencial entre resultados teóricos y experimentales se obtiene al comparar funciones de potencial convenientemente escaladas, definimos el potencial reducido $V^*(\alpha)$ como: $V^*(\alpha) = \rho V(\alpha)$. En la búsqueda por hallar los parámetros de reducción más convenientes, encontramos que $\rho = 1/V_0$ es el más adecuado puesto que depende de todos los otros parámetros de potencial (Ec. [3]).

Incluimos en la Tabla I la desviación cuadrática media de los potenciales reducidos (σ^*) junto a las barreras de rotación reducidas $(\Delta V^*)^* = \frac{\Delta V^*}{V_0}$

Los resultados muestran que la menor desviación reducida se obtiene para las bases 4-31G y 6-31G siendo 0.02 y 0.03 respectivamente, que deben compararse con los respectivos valores de σ dados en la Tabla I. Cabe señalar que aunque las bases 4-31G* y

6-31G* son las que presentan la mayor desviación reducida con respecto a los valores experimentales, éstas son pequeñas, 0.18 y 0.16 respectivamente. En la Figura 2 mostramos las desviaciones del potencial calculado con la base 4-31G respecto a los resultados experimentales. Las mayores desviaciones entre teoría y experimento ocurren en las vecindades del estado de transición. Esta situación ha sido tratada en artículos recientes donde hemos propuesto un método iterativo para refinar el potencial y producir una descripción correcta en todas las regiones de interés, especialmente en las cercanías del estado de transición (2,5). Por otra parte, las curvas muestran que la desviación disminuye considerablemente al comparar potenciales reducidos. En general para todas las bases utilizadas, la desviación σ^* se reduce en un factor no inferior a 6, con respecto a σ . En consecuencia, el acuerdo extraordinariamente cercano observado en las curvas reducidas con respecto a los valores experimentales, es ciertamente una evidencia que nuestro método de interpolación produce funciones de potencial realistas que reflejan las características intrínsecas del proceso. En estos términos la barrera de rotación reducida debe entenderse como una propiedad intrínseca del sistema. Como los esperábamos, vemos que en todos los casos resulta ser muy cercana al valor constante 2.0.

4. CONCLUSIONES

Hemos mostrado en este artículo que las funciones de potencial torsional pueden ser particionadas en términos de contribuciones que ayudan a simplificar el análisis de las propiedades características de la rotación interna. Nuestro modelo de potencial ha permitido establecer los parámetros adecuados para discutir en términos cuantitativos el postulado de Hammond. Además hemos establecido una fórmula que permite estimar la barrera de rotación a partir de parámetros asociados a los isómeros de referencia. Finalmente el uso de potenciales reducidos permitió determinar la calidad relativa de las funciones analíticas producidas.

La rotación interna en ácido nitroso queda correctamente representada a través de la función $V_0(\alpha)$ (Ec. [9]), la que se interpreta como una combinación de potenciales localizados en las conformaciones de referencia. La función $V_1(\alpha)$ (Ec. [10]) juega un rol muy secundario y puede ser interpretada como una pequeña corrección a $V_0(\alpha)$.

Los resultados *ab initio* de la rotación interna en ácido nitroso muestran un buen acuerdo general con los datos experimentales disponibles. Se recomienda sin embargo el uso de bases extendidas teniendo en cuenta los efectos de correlación electrónica para describir con mayor precisión las interacciones específicas que se establecen durante la rotación.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por FONDECYT a través de los proyectos n.º 1175/89 y n.º 0835/91. Agradecemos el tiempo computacional proporcio-

nado por el Laboratorio de Química Computacional de la Universidad de Santiago de Chile y el Centro de Computación de la Universidad de Chile. Los autores desean agradecer especialmente a los Profesores Roberto Rozas y María Leonor Contreras (USACH) por las facilidades computacionales que nos han brindado. Uno de nosotros (GICJ) agradece el financiamiento otorgado por la Dirección de Postgrado de la Universidad de Chile.

REFERENCIAS

1. TORO-LABBÉ, A.; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **180**, 209 (1988).
2. TORO-LABBÉ, A., y CÁRDENAS-LAILHACAR, C.; *Int. J. Quantum Chem.*, **32**, 685 (1987).
3. A. TORO-LABBÉ; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **207**, 247 (1990).
4. CÁRDENAS-JIRÓN, G. I., CÁRDENAS-LAILHACAR, C., y TORO-LABBÉ, A.; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **210**, 279 (1990).
5. BOCK, Ch. W., y TORO-LABBÉ, A.; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **232**, 239 (1991).
6. CÁRDENAS-LAILHACAR, C., y TORO-LABBÉ, A.; *Theor. Chim. Acta.*, **76**, 411 (1990).
7. MCGRAW, G. E., BERNITT, D. L. y HISATSUNE, I. C.; *J. Chem. Phys.*, **45**, 1392 (1966).
8. JONES, H., BADGER, R. M. y MOORE, G. E.; *J. Chem. Phys.*, **19**, 1599 (1951).
9. HALL, R. T., y PIMENTEL, G. C.; *J. Chem. Phys.*, **38**, 1889 (1963).
10. McDONALD, P. A., y SHIRK, J. S.; *J. Chem. Phys.*, **77**, 2355 (1982).
11. COX, A. P., BRITAIN, A. H., y FINNIGAN, D. J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **67**, 2179 (1971).
12. DEELEY, C. M., y MILLS, I. M.; *Mol. Phys.*, **54**, 23 (1985).
13. DARSEY, J. A., y THOMPSON, D. L.; *J. Phys. Chem.*, **91**, 3168 (1987).
14. ORVILLE-THOMAS, W. J., *Internal Rotation in Molecules*; John Wiley and Sons, London (1974).
15. HEHRE, W. J., RADOM, L., SCHLEYER, P. V. R., y POPLE, J. A.; *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley (New York), 1986.
16. *Gaussian 86*: FRISCH, M. J., BINKLEY, J. S., SCHLEGEL, H. B., RAGHAVACHARI, K., MELIUS, C. F., MARTIN, R. L., STEWART, J. J. P., BOBROWICZ, F. W., ROHLFING, C. M., KAHN, L. R., DE FREES, D. F., SEEGER, R., WHITESIDE, R. A., FOX, D. J., FLEUDER, E. M., y POPLE, J. A.; *Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit*, Pittsburgh, Pennsylvania, USA (1986).
17. LETELIER, J. R., TORO-LABBÉ, A., y UTRERAS-DÍAZ, C.; *Spectrochim. Acta* **A47**, 29 (1991).

Theory of One-Dimension Rotational Isomerization: A Study of the *Cis-Trans* Isomerization of HS—NS Compared to That of HO—NO

GLORIA I. CÁRDENAS-JIRÓN,¹ J. R. LETELIER,² JEAN MARUANI,³ and
ALEJANDRO TORO-LABBÉ^{1,3}

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

²*Departamento de Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile*

³*Laboratoire de Chimie Physique, U.P.M.C. and C.N.R.S., 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France.*

(Received: 14 September 1991; in final form: 20 March 1992)

Abstract. A theoretical approach, in which the potential functions representing rotational isomerization processes are expressed in terms of linear combinations of local potentials, is presented. Partitioning the torsional potential allows identification of specific contributions that are at the origin of the shape of potential curves at different regions along the torsional variable. Key properties, such as barrier heights, may then be expressed parametrically in terms of properties associated to the stable conformations. Simple analytical expressions intended to explore, quantitatively and qualitatively, the main characteristics of the transition states connecting stable isomers are formulated. As a first step towards the study of complex systems, we use this procedure to analyse *ab initio* results concerning the *cis-trans* isomerization reaction of two simple prototype molecules: HSNS and HONO. We determine the relative stabilities of the different isomers and molecular structures and evaluate the associated potential barriers. It is shown that the mathematical procedure used to get potential functions is quite convenient and may be applied to the study of more complex isomerization reactions. Numerical results concerning molecular structures, potential barriers, ionization potentials and dipole moments are discussed. Comparing the values for barrier heights suggests that S(O)—S(O) π bonding through the mechanism of hyperconjugation may be present, to some extent, especially in HSNS.

Key words. Rotational isomerization, NSeH, NO₂H, potential barriers, potential functions, local potentials, ionization potentials, dipole moments, π bonding, transition states, Brønsted coefficients.

1. Introduction

Besides its importance in understanding fundamental molecular mechanisms, modeling of isomerization processes is a problem of current relevance to the engineering of molecular materials. Determination of the relative stabilities of the different isomers, identification of the transition mechanisms, and evaluation of the potential barriers and transfer rates between the various conformations are essential components of the investigations aiming at optimization of biological, chemical, or physical properties. Computationally, torsional potential functions and, in general, the conformational dependence, upon internal rotation, of any global property are often expressed through the fitting of a few selected calculations to a limited Fourier series. The expansion coefficients must comply to symmetry selection rules that come out from considering the composite symmetry of the rotors [1, 2]. We present, in this paper, a methodology that allows to represent the energy associated to the torsional internal motion through potential

functions that contain only three parameters. These are the torsional force constants and the energy difference between the reference isomers.

As the functionality of a given species is generally associated with a specific conformation, isomerization processes are likely to decrease the level of the desired species under various excitations (optical, thermal, mechanical, etc.) and, hence, to alter the properties of the resulting material and associated devices. In order to fully optimize a device, for example a polymeric electrooptic waveguide modulator [3, 4], it is essential to determine the wavelength and intensity that would induce damage through photoisomerization and, therefore, to clarify the conditions for the occurrence of such a mechanism. A well-known process of this type is the *cis-trans* photoisomerization of organic structures such as stilbenes or Schiff bases, which affect their electronic polarizability and associated properties via torsion of the π -electron conjugation pathway.

Conversely, isomerization processes and their incidence on properties of interest, for example optical (polarizabilities and hyperpolarizabilities [5]) or electronic (conductivity and transported properties [6]) may be of interest as such. For instance, it has been proposed (and actually shown to be possible [4]) to pattern polymeric layers into channel waveguides by *cis-trans* isomerization photobleaching acting on guest chromophores. The ensuing refractive-index variation from exposed to dark zones is meant to control the optical-wave confinement and is the key step in a polymer-based optoelectronic microlithographic procedure. A striking example of the influence of conformation on a desired property (second-harmonic generation) has been discussed for solid Schiff bases [7], whereby solvent polarity-induced polymorphism leads to both active and inactive versions of the same species.

The purpose of this paper is mainly methodological. With the aim to illustrate our mathematical procedure, we analyse the *ab initio* torsional potential functions of two simple molecules: HS—NS and HO—NO. Compounds containing an S(O)—N bond may serve as a prototype for the S(O)—N linkage in some oxymes and inorganic compounds, and provide a starting point for understanding the structure and intramolecular dynamics of complex systems. We determine the stable and transition-state molecular structures and, through the knowledge of the analytical potential functions, we explore the dynamics of the rotational isomerization process. Nitrous acid HO—NO and its sulfur analogue HS—NS are two of the simplest molecules that can undergo rotational isomerization. The *cis-trans* isomerization of nitrous acid generated by UV photolysis of hydrazoic acid in oxygen-doped nitrogen matrices was one of the first infrared-induced photochemical reactions ever observed [8]. Although nitro and nitrite compounds have been extensively studied, the corresponding sulfur analogues, which appear as active intermediates in many photochemical reactions, are yet unknown. In order to compare the rotational behavior of the simple prototype nitrite and thionitrite compounds, we have performed *ab initio* MO calculations at the SCF level, using extended basis sets to determine the potential function hindering the isomerization process. SCF—MO theory was used together with gradient techniques to perform full structural optimizations of the *trans* and *cis* HX—NX ($X = O$ or S) and transition states connecting them. Energetic and electronic properties such as barrier heights, ionization potentials and dipolar moments are discussed. Finally,

the rotational spectra of these molecules have been calculated by solving numerically the corresponding Schroedinger equation, using the previously determined potential functions.

In the next section we present the theoretical treatment that allows to derive analytical forms for reaction parameters. In Section 3 we present and discuss our numerical results. Section 4 presents our concluding remarks.

2. Theory

2.1. LOCAL POTENTIALS AND CONFORMATIONAL FUNCTIONS

It is well known that potential functions hindering the internal rotation of one-rotor molecules are adequately represented by symmetry-adapted Fourier-series expansions [1, 2, 9]. It has recently been shown that a symmetry-adapted Fourier-expanded function representing the internal conversion between two reference planar isomers along a single torsional variable α can be conveniently expressed as [10-12]:

$$V(\alpha) = V_0(\alpha) + V_1(\alpha), \quad (1)$$

where

$$V_0(\alpha) = \frac{1}{2}\Delta V^\circ(1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4}(k_t + k_c)(1 - \cos^2 \alpha) \quad (2)$$

and

$$V_1(\alpha) = \frac{1}{4}(k_t - k_c - \Delta V^\circ)(1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha. \quad (3)$$

The origin of the energy has been chosen at $\alpha = 0^\circ$ (*trans* conformation); ΔV° is the energy difference between the *cis* and *trans* reference isomers ($\alpha = 180^\circ$ and $\alpha = 0^\circ$, respectively), and k_t and k_c are the torsional force constants associated with these conformations [10-12]. These constants can be calculated quite precisely from two symmetric-energy points chosen at the vicinity of the reference conformations [10].

$V_0(\alpha)$ represents an approximated potential function that can be written in terms of two local potentials, $V_t(\alpha)$ and $V_c(\alpha)$, localized at the *trans* and *cis* wells, respectively:

$$V_0(\alpha) = \omega_t^0(\alpha)V_t(\alpha) + \omega_c^0(\alpha)V_c(\alpha), \quad (4)$$

where

$$V_t(\alpha) = \frac{1}{2}k_t(1 - \cos \alpha), \quad (5)$$

$$V_c(\alpha) = \frac{1}{2}k_c(1 + \cos \alpha) + \Delta V^\circ. \quad (6)$$

The functions $\omega_t^0(\alpha)$ and $\omega_c^0(\alpha)$ are the so-called *conformational functions* [13] that give the statistical weights of the respective reference conformations when moving along the torsional variable. These functions are defined as:

$$\omega_c^0(\alpha) = \frac{\partial V_0}{\partial \Delta V^\circ} = \frac{1}{2}(1 - \cos \alpha) \equiv \omega_0(\alpha), \quad (7)$$

$$\omega_r^0(\alpha) = 1 - \omega_0(\alpha) = \frac{1}{2}(1 + \cos \alpha). \quad (8)$$

Let us now analyse Equation (3). Since $(k_t - k_c - \Delta V^\circ)$ is generally small for molecules in which both reference conformations correspond to stable isomers, Equation (3) can be regarded as a simple correction to the shape of $V_0(\alpha)$ at the intermediate region located between two critical points, where $V_1(\alpha)$ has its highest amplitude. Now let $\omega(\alpha) = \omega_0(\alpha) + \omega_1(\alpha)$ be the conformational function associated to the whole potential function $V(\alpha)$, treat $V_1(\alpha)$ as a small perturbation and, in analogy with Equation (7), define $\omega_1(\alpha)$ as:

$$\omega_1(\alpha) = \frac{\partial V_1}{\partial \Delta V^\circ} = -\frac{1}{4}(1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha. \quad (9)$$

It is clear from Equation (9) that $\omega_1(\alpha)$ is not a distribution function by itself, but a function that slightly modulates $\omega_0(\alpha)$ at intermediate regions of α , between critical points. Since in the region where the transition state is found ($\alpha \sim 0$), $\omega_1(\alpha) \sim 0$, Equations (7) and (8) do not need to be corrected by the term $\omega_1(\alpha)$. Finally, we note that comparison of Equations (9) and (3) shows that $V_1(\alpha) = \lambda \omega_1(\alpha)$, with $\lambda = -(k_t - k_c - \Delta V^\circ)$ being a linear-response coefficient.

2.2. BARRIER HEIGHTS AND BRÖNSTED COEFFICIENTS

The transition state associated to the function $V_0(\alpha)$ (or *near transition state* for the function $V(\alpha)$) is found to be located at the angle α'_0 such that $dV_0/d\alpha = 0$, this leading to:

$$\cos \alpha'_0 = -\frac{\Delta V^\circ}{(k_t - k_c)}. \quad (10)$$

It should be noted that this expression is in agreement with the well known Hammond postulate, which states that activated complexes are located, along the reaction path, closer to the product(s) when $\Delta V^\circ > 0$, whereas for $\Delta V^\circ < 0$ they are located closer to the reactant(s).

The most important quantity to determine when characterizing a dynamical process is the potential energy barrier separating the stable conformations. Since in most cases $(k_t + k_c) \gg |\Delta V^\circ|$ [12], it follows from Equation (10) that α'_0 is located around midway between the stable isomers. Because in that region $V_1(\alpha)$ is practically zero according to Equation (3), the energy $V_0(\alpha'_0)$ should give a good estimate of the barrier height:

$$\Delta V_0^\ddagger \equiv V_0(\alpha'_0) = \frac{1}{4}(k_t + k_c) + \frac{\Delta V^\circ}{2} + \frac{(\Delta V^\circ)^2}{4(k_t + k_c)}. \quad (11)$$

The last two equations are quite important results. As already mentioned, Equation (10) is in fact a quantitative statement of the Hammond postulate. It shows that the commonly used empirical concepts of *reactant-like* and *product-like* transition states are not completely defined in terms of energy comparison alone: force constants describing the nature of the reference states are also relevant for such a description. On the other hand, Equation (11) is an analytic formula giving

barrier heights of one-dimensional isomerization processes from the knowledge of characteristic properties associated to the reference conformations.

The Brønsted coefficient, which is a measure of the degree of resemblance of the *transition state* to the *product* [13], is now introduced to quantify the above mentioned empirical concepts of *reactant-like* and *product-like* transition states. Following Leffler [14], the Brønsted coefficient is defined as:

$$\beta_0 = \frac{\partial \Delta V_0^\ddagger}{\partial \Delta V^\circ} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta V^\circ}{2(k_r + k_c)} \equiv \omega_0(\alpha_0'), \quad (12)$$

which is the result obtained by substituting Equation (10) into Equation (7). The statistical weight of the product conformation at the transition state will then be greater than 0.5 when $\Delta V^\circ > 0$; for symmetric conversions $\Delta V^\circ = 0$ and then $\beta_0 = \frac{1}{2}$; otherwise β_0 will be smaller than 0.5, in agreement with our previous analysis of Equation (10). Substituting Equation (12) into Equation (11) gives for ΔV_0^\ddagger the simple form:

$$\Delta V_0^\ddagger = (k_r + k_c)\beta_0^2, \quad (13)$$

which provides an alternative way to classifying barriers to internal rotation, in terms of the Brønsted coefficient rather than of the energy difference between the stable isomers.

3. Results and Discussion

3.1. CALCULATION METHODS

All calculations have been performed for closed shell singlet states. Geometries were fully optimized at the HF level with split valence plus polarization basis sets, using numerical gradient methods. HO—NO was previously calculated at the 6-31 G level [15] while HS—NS is here calculated by using both polarized 3-21 G* and 6-31G** basis sets. The HF 6-31 G level of calculation was chosen for nitrous acid on the basis of results of a previous study on the basis-set dependence of torsional potential functions [15]. For HSNS we have chosen two extended basis sets: the first one, 3-21 G*, includes *d* polarization functions on the sulfur atoms, while the second one, 6-31 G**, considers polarization over all atoms of the molecule. Performing calculations at the HF 6-31 G** level was considered interesting to detect possible spurious descriptions of intramolecular interactions appearing in the reference conformations.

3.2. GEOMETRIC PARAMETERS

Fully optimized geometries for the stable isomers and the transition states connecting them are shown in Figure 1. Again we refer the reader to a previous paper for a detailed discussion of the geometrical structure of HONO [15]. In HSNS both calculations give optimized parameters that are quite similar. The most important difference between them is found in the S—N single-bond distance and in the bond-angle values. Extra polarization functions result in a slight shortening

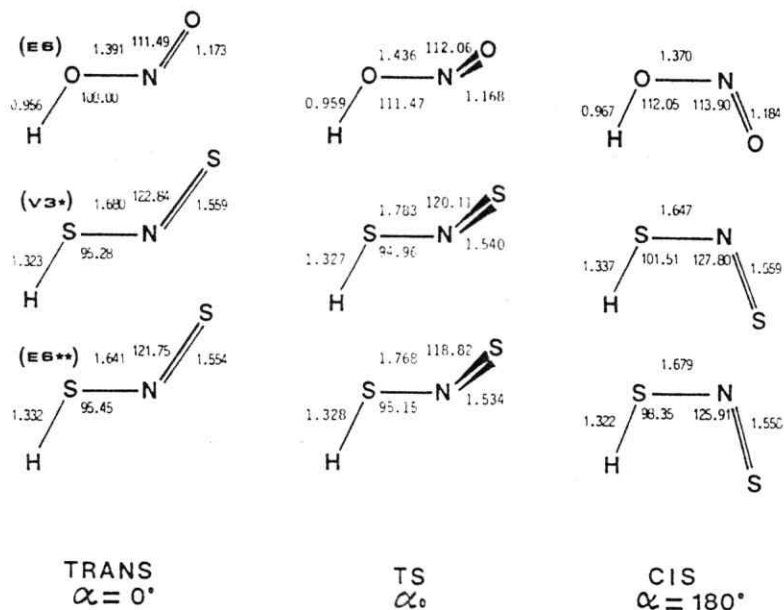


Fig. 1. Geometric parameters for the reference isomers and transition states of HS(O)NS(O).

of the *trans* (S—N) distance, suggesting that a hyperconjugation mechanism between the sulfur atoms may be present. This effect, together with the attractive interaction between the nitrogen lone pair and the hydrogen atom, strongly stabilizes the *trans* isomer. In the *cis* form a reverse situation is observed, when comparing the results of the different calculations. A slight lengthening of the S—N distance is accompanied with a slight reduction of the bond angles.

The geometry variation along the torsional angle shows that both levels of calculation on HSNS exhibit similar trends. It may be noted that terminal bond lengths are not especially affected when moving along the torsional variable. However, the remaining parameters, namely the HSN and SNS angles and the S—N distance, pass through pronounced extrema at α_0 . In both calculations the HSN angle decreases by almost the same extent (0.8° on the average) from the *trans* conformation, and then increases drastically by 7.1° ($3-21 \text{ G}^*$) or 3.6° ($6-31 \text{ G}^{**}$) to the *cis* value. We observe the same behaviour for the variation of the SNS angle: it decreases by 2.9° from the *trans* form and then increases by 7.5° to the *cis* value. The S—N bond shows a pronounced maximum at α_0 , which is about 0.1 \AA larger than for the reference conformations. This variation may be an evidence of the interaction between $3p$ orbitals on the sulfur atoms, producing significant π bonding through hyperconjugation. These trends for the variation of geometrical parameters are also observed in HONO, although to a less important extent.

3.3. TORSIONAL POTENTIAL FUNCTIONS

In Table I we summarize the best-fit input data together with the resulting potential parameters. We note that, in contrast to HONO, both calculations of HSNS show

Table I. Input data k_t , k_c (in kcal/mol.rad²) and ΔV° , potential parameters, and characteristic properties determining the internal rotation of HO—NO and HS—NS. Energies are in kcal/mol.

	HO—NO	HS—NS ¹	HS—NS ²
k_t	19.02	24.37	25.99
k_c	23.16	30.11	27.83
ΔV°	0.83	-1.12	-0.15
α'_0	91°	89°	90°
$\beta_0(\alpha'_0)$	0.51	0.49	0.50
$\alpha_0(opt)$	95°	94°	94°
$\beta_0(\alpha_0)$	0.54	0.53	0.53
ΔV_0^*	10.96	13.07	13.38
ΔV^*	11.02	13.07	13.38
$E^*(opt)$	9.91	13.35	12.63

¹HS—NS: 3-21 G*

²HS—NS: 6-31 G**

that the *cis* isomer is more stable than the *trans* isomer. This may be due to the intramolecular H—S hydrogen bond. On the other hand, since the nitrogen nonbonding orbital containing the lone pair lies in the plane of the molecule, orthogonal to the ϕ system, its attractive interaction with the hydrogen atom may explain the stronger stabilization of the *trans* conformation in HONO. We expect both intramolecular interactions in HSNS to be better described with the more extended basis set. The relative values of k_t and k_c show that the 6-31 G** calculation produces a quite symmetric double-well potential, indicating that the strengths of both intramolecular interactions are quite similar.

Near-transition states, defined through the angle α'_0 , are found around midway between the reference isomers. A large value of $(k_t + k_c)$ compared to ΔV° confines the transition state to the $\alpha = \pi/2$ region, as can be inferred from Equation (10). The correct values are obtained through full optimization of the transition-state structures [16] using a combination of Newton-Raphson, steepest descent and Marquard's algorithms for general critical points. We found that α_0 is slightly shifted towards higher values with respect to α'_0 . However, the α'_0 values deduced from Equation (10) are in reasonably good agreement with the optimized dihedral angles.

Concerning the chemical characteristics of the activated structures, Brønsted coefficients show that the transition states resemble, in practically the same proportions, the *trans* and *cis* reference isomers. Barrier heights calculated from $V_0(\alpha)$ (ΔV_0^*) and $V(\alpha)$ (ΔV^*) are practically the same, showing that the rotational isomerization process is correctly characterized by the function $V_0(\alpha)$. On the other hand, the optimized barriers E^* , which are also included in Table I, show a very good agreement with both ΔV_0^* and ΔV^* . The barrier for HSNS is higher than the one for HONO, confirming that in the former compound hyperconjugation between sulfur atoms is an important effect, making the rotation around the central bond in HSNS more hindered than in HONO. In Figure 2 we show the resulting potential curves, where the characteristic features discussed are illustrated. It can be noted that in all three situations the relative weight of $V_1(\alpha)$ is

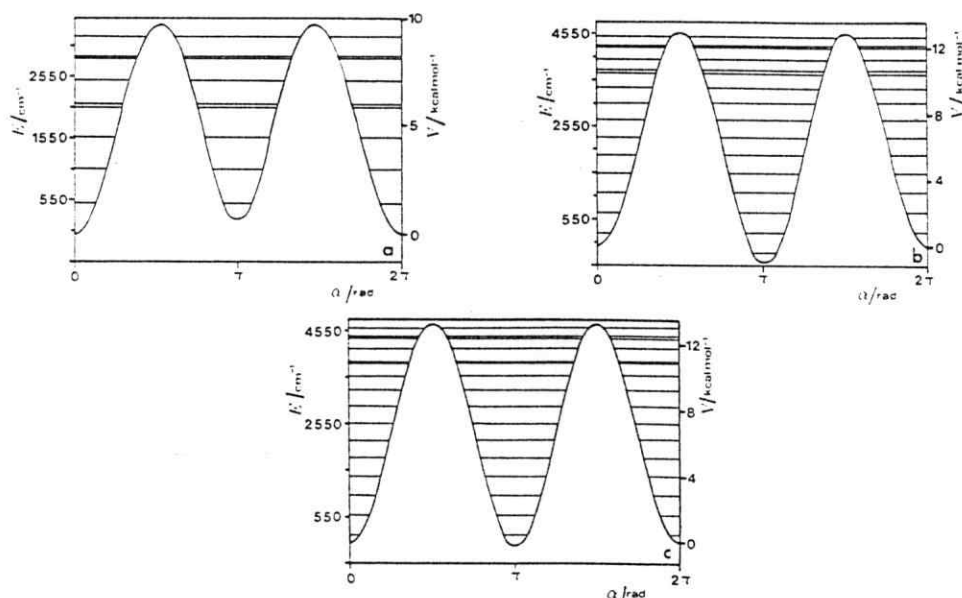


Fig. 2. Torsional potential functions and associated energy levels for: (a) HONO; (b) HSNS/3-21 G* and (c) HSNS 6-31 G**.

negligible with respect to that of $V_0(\alpha)$, and can therefore be treated correctly as a small perturbation, as suggested in the preceding section.

3.4. INTERNAL ROTATION SPECTRA

In Figure 2, together with the potential curves for the internal rotation of HONO and HSNS, we show the torsional vibration levels that were obtained through solving the appropriate Schrodinger equation. We have used a numerical method based upon direct integration through the Numerov algorithm [17]. We note that for a given calculation, the energy levels of the potential wells do not differ significantly, showing the same trends and a comparable energy progression. However, when comparing the torsional vibration spectra produced by potential functions calculated at different levels of approximation, we observe quite important differences in both the relative values and the energy patterns.

Using these eigenvalue spectra, we have estimated torsional vibration frequencies by adjusting the progression of energy levels to the following function, containing up to eleven terms:

$$E_\nu = h\nu_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - h\nu_e X_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + h\nu_e Y_e\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (14)$$

The resulting fitting parameters are given in Table II. We note that torsional vibration frequencies differ slightly from one reference isomer to the other one, with $\nu_e(\text{cis}) > \nu_e(\text{trans})$, and that the two calculations show good agreement concerning the two values of ν_e . The torsional vibration frequencies discussed above were compared with frequencies obtained directly from a free-rotor model at the top of the barrier, ω_R , which are also included in Table II. Free-rotor frequencies

Table II. Structural and spectroscopic data for HO-NO and HS-NS. ν_t is the torsional-vibrational frequency.

Property	<i>t</i> -HONO	<i>c</i> -HONO	<i>t</i> -HSNS ¹	<i>c</i> -HSNS ¹	<i>t</i> -HSNS ²	<i>c</i> -HSNS ²
$10^{-15} \nu_t/s^{-1}$	1.81	1.78	1.37	1.38	1.31	1.33
$10^{-15} \nu_R/s^{-1}$	1.63	1.55	1.28	1.34	1.31	1.29
$h\nu_r/cm^{-1}$	603.90	594.86	446.68	461.37	437.22	443.68
$h\nu_r X_r/cm^{-1}$	28.63	25.78	6.06	6.01	5.37	5.55
$h\nu_r Y_r/cm^{-1}$	6.87	5.47	0.022	0.031	0.002	0.003

¹HSNS: 3-21 G*²HSNS: 6-31 G**

are in good agreement with the corresponding torsional vibration frequencies. Also, we have estimated the zero-point energy correction to the torsional barriers. The corrected values are $\Delta V_{00}^\ddagger = 9.48$ kcal/mol for HONO and $\Delta V_{00}^\ddagger = 12.26$ kcal/mol and 12.91 kcal/mol for HSNS 3-21 G* and 6-31 G**, respectively, in agreement with the available experimental data [18].

3.5. IONIZATION POTENTIALS AND DIPOLAR MOMENTS

Assuming that the corrections to Koopmans' theorem for the ionization potentials are small enough and not strongly dependent upon the torsional angle, we have determined the conformational dependence of the first ionization potentials directly from the molecular orbital energies. To do so we have used the same interpolation procedure as for the torsional potentials. Figure 3 shows that the ionization potentials of the two molecules behave in opposite ways. HONO shows a monotonic trend from the *trans* conformation to the vicinity of the transition-state structure, then increases rapidly to reach the *cis* value, 0.80 eV higher than the *trans* one. In contrast, in HSNS the ionization potential increases from the *trans* conformation until reaching the transition-state structure, which presents a value 0.15 eV higher than the *trans* value, then remains nearly constant at 9.14 eV until the *cis* conformation is reached. It should be noted that the trends shown in the curves come from crossing the lowest local states associated with the reference isomers. The resulting molecular orbital at the transition state arises from a combination of the sulfur (oxygen) *np* orbital and the 2*p* nitrogen orbital.

Figure 4 displays the conformational dependence of the dipolar moments of both molecules. We note that the dipolar moment of HONO decreases monotonically when going from the *trans* to the *cis* conformation. In HSNS the dipolar moment does not change very much and remains equilibrated around $2.10D$. This result suggests that a charge transfer process is more likely to occur in HONO than in HSNS. Further studies on intramolecular charge transfer are under way and will be published elsewhere.

4. Conclusion

We have presented an investigation of the conformational dependence, upon internal rotation, of different molecular properties of HO(S)NO(S). The results of this study show that the theoretical procedure used to determine analytical

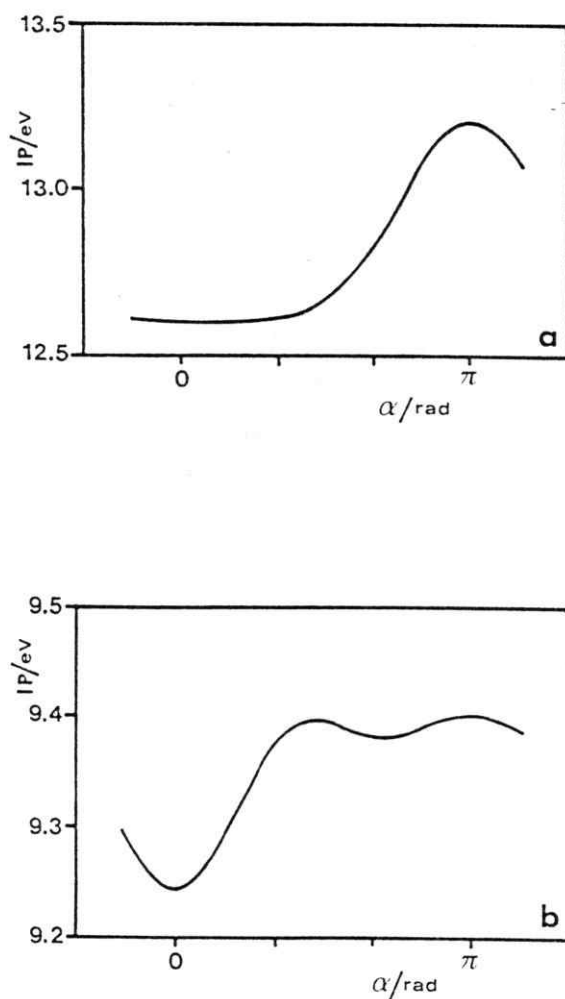


Fig. 3. Conformational dependence upon internal rotation of the ionization potentials of: (a) HONO and (b) HSNS 6-31 G**.

forms representing the conformational dependence upon internal rotation is quite appropriate for rationalizing various molecular properties. We have determined the relative stabilities of the different isomers, identified the transition-state structures, and evaluated the associated potential barriers. Applications of our procedure to the study of more complex systems, which may be of interest for molecular engineering, is under investigation.

Acknowledgements

We wish to thank Y. G. Smeyers and J. Zyss for their critical reading of the manuscript. Joseph Zyss is particularly acknowledged for pointing out the relevance of our work to the optimization of particular properties in the design of

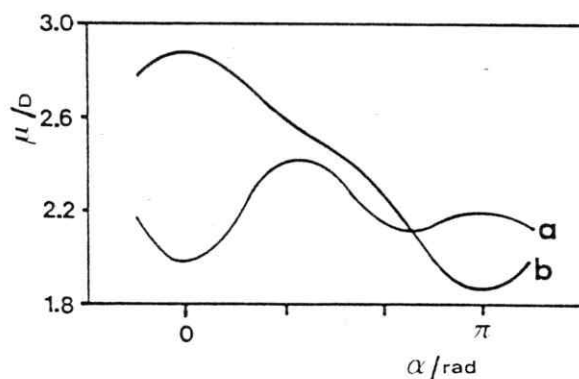


Fig. 4. Conformational dependence upon internal rotation of the dipolar moments of: (a) HONO and (b) HSNS 6-31 G**.

molecular materials. We also wish to thank financial support from FONDECYT through project No 0835/1991. One of us (ATL) is grateful to the Commission of European Communities for grants No 44005 and No 44083 supporting research visits in Spain and France, where this work was initiated. The kind hospitality of many colleagues of the *Laboratoire de Chimie Physique (CNRS, Paris)* is gratefully acknowledged.

References

1. J. Maruani, A. Hernández-Laguna, and Y. G. Smeyers: *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 4515; *ibid.* **76** (1982) 3123 [Erratum **81** (1984) 1519].
2. Y. G. Smeyers: *Adv. Quantum Chem.* (1992), in press.
3. J. Zyss: *J. Mol. Electron.* **1** (1985) 25.
4. D. G. Girton, S. L. Kwarkowski, G. F. Lipscomb, and R. S. Lytel: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1991) 1730; E. van Tomme, P. P. van Daele, R. G. Baets, and P. Lagasse: *J. Quantum Electron.* **27** (1991) 778.
5. D. S. Chemla and J. Zyss (Eds.): *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, New York (1987).
6. J. L. Brédas and L. L. Chance (Eds.): *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics*, Kluwer, Dordrecht (1990).
7. E. Hadjoudis, I. Moustakalis-Mavridis, and J. Zyss: Ref. 5, p. 451.
8. G. E. McGraw, D. L. Bernitt, and I. C. Hisatsune: *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 1392.
9. J. Maruani and A. Toro-Labbé: *Can. J. Chem.* **66** (1988) 1948.
10. A. Toro-Labbé: *J. Mol. Struct. (Theochem)* **180** (1988) 209.
11. G. I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar, and A. Toro-Labbé: *J. Mol. Struct. (Theochem)* **210** (1990) 279.
12. Ch. W. Bock and A. Toro-Labbé: *J. Mol. Struct. (Theochem)* **232** (1991) 239.
13. A. Toro-Labbé: *J. Mol. Struct. (Theochem)* **207** (1990) 247.
14. J. E. Leffler: *Science* **117** (1953) 340.
15. G. I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé: *Anales de Química (Madrid)*, in press.
16. M. R. Peterson: *Program Monstergauss*, Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada.
17. J. R. Letelier, A. Toro-Labbé, and C. Utreras-Díaz: *Spectrochimica Acta* **A47** (1991) 29.
18. C. M. Deeley and M. Mills: *Molec. Phys.* **54** (1985) 23.

Referencias

- [1] J. Zyss, *J. Mol. Electron.*, **1** (1985) 25.
- [2] D.G. Girton, S.L. Kwiarkowski, G.F. Lipscomb and R.S. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1991) 1730; E. van Tomme, P.P. van Daele, R.G. Baets and P. Lagasse, *J. Quantum Electron.*, **27** (1991) 778.
- [3] D.S. Chemla and J. Zyss (Eds.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, (Academic Press, New York, 1987).
- [4] J.L. Brédas and L.L. Chance (Eds.), *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics*, (Kluwer, Dordrecht, 1990).
- [5] E.B. Wilson, *Chem. Soc. Rev.*, **1** (1972) 293.
- [6] J.T. Edsall, *Structural Chemistry and Molecular Biology*, Ed. A. Rich and N. Davidson, W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1968, p. 89.
- [7] A. Toro-Labbé and J. Maruani, *Int. J. Quantum Chem.*, **22** (1982) 115.
- [8] (a) T. Miyazawa and K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **30** (1959) 1076. (b) J.M. Riveros and E.B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **46** (1967) 4605.

- [9] A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **180** (1988) 209.
- [10] Ch.C. Lin and J.D. Swalen, *Rev. Mod. Phys.*, **31** (1959) 841.
- [11] C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, *Theor. Chim. Acta*, **76** (1990) 411.
- [12] A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **207** (1990) 247.
- [13] Ch.W. Bock and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **232** (1991) 239.
- [14] (a) M. Nonella, J.R. Huber and T.K. Ha, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 5203; (b) R.P. Müller, M. Nonella, P. Russegger and J.R. Huber, *Chem. Phys.*, **87** (1984) 351.
- [15] K.I. Lazaar and S.H. Bauer, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 3052.
- [16] L.H. Piette and W.A. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **30** (1959) 899.
- [17] A.P. Cox, A.H. Brittain and D.J. Finnigan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **61** (1971) 2179.
- [18] G.E. McGraw, D.L. Bernitt and I.C. Hisatsune, *J. Chem. Phys.*, **45** (1966) 1392.

- [19] H. Jones, R.M. Badger and G.E. Moore, *J. Chem. Phys.*, **19** (1951) 1599.
- [20] R.T. Hall and G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **38** (1963) 1889.
- [21] P.A. McDonald and J.S. Shirk, *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 2355.
- [22] C.M. Deeley and I.M. Mills, *Mol. Phys.*, **54** (1985) 23.
- [23] S. Nakamura, M. Takahashi, R. Okazaki and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 4142.
- [24] R. Vance and A.G. Turner, *Inorg. Chem. Acta*, **149** (1988) 95.
- [25] P.N. Noble, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 4695.
- [26] D.A. Dixon and K.O. Christe, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 1018.
- [27] R.R. Smardzewski and W.F. Fox, *J. Chem. Phys.*, **60** (1974) 2980.
- [28] S.A. Sorenson and P.N. Noble, *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 2483.
- [29] R.S. Berry, S.A. Rice and J. Ross, *Physical Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
- [30] A. Toro-Labbé, *Folia Chimica Theoretica Latina (FCTL)*, **12** (1984) 71.

- [31] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer and J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley Interscience, New York, 1986.
- [32] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **36** (1930) 57.
- [33] S.F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A200** (1950) 542.
- [34] G.I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé, *An. Quím.*, **88** (1992) 43.
- [35] G.I. Cárdenas-Jirón y A. Toro-Labbé, *Folia Chimica Theoretica Latina (FCTL)*, **17** (1989) 177.
- [36] G.I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **210** (1990) 279.
- [37] J.E. Leffler, *Science*, **117** (1953) 340.
- [38] A. Chung-Phillips, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 1764.
- [39] (a) R.F.W. Bader, *J. Chem. Phys.*, **73** (1980) 2871. (b) R.F.W. Bader and T.T. Nguyen-Dang, *Adv. Quantum Chem.*, **14** (1981) 63. (c) R.F.W. Bader and H. Essén, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 1943. (d) K.B. Wiberg, R.F.W. Bader and C.D.H. Lau, *J. Am. Chem. Soc* **109** (1987) 1001.

- (e) R.F.W. Bader, J.R. Cheeseman, K.E. Laidig, K.B. Wiberg and C. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 6530.
- [40] M. Abramowitz and I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, New York, 1972.
- [41] J.R. Letelier, A. Toro-Labbé and C. Utreras-Díaz, *Spectrochim. Acta*, **A47** (1991) 29.
- [42] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23** (1955) 1833.
- [43] P.R. Surjan, I. Mayer and M. Kertész, *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 2454.
- [44] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84** (1927) 457.
- [45] W. Pauli, *Z. Physik*, **31** (1925) 765.
- [46] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **34** (1929) 1293; **35** (1930) 509.
- [47] T. Meruane, *Teoría del Enlace Químico*, Academia Superior de Ciencias Pedagógicas de Santiago, Santiago, 1983.
- [48] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, 2a ed., Allyn & Bacon, 1974.

