

UCH-FC  
DOC-Q  
C 266  
C-1

# Modelos Teóricos de Reacciones de Isomerización Unimolecular

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Doctor en Ciencias con mención en Química

Facultad de Ciencias

por

**GLORIA INES CARDENAS JIRON**

Septiembre, 1996

Director de Tesis: Dr. Alejandro Toro Labbé

01-0195142



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS



INFORME DE APROBACION  
TESIS DE DOCTORADO

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

**GLORIA INES CARDENAS JIRON**

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 7 de Noviembre de 1996.

Director de Tesis:  
Prof. Dr. Alejandro Toro Labbé

A handwritten signature in black ink, appearing to read "A. Toro", written over a horizontal line.

Comisión de Evaluación de la Tesis:  
Prof. Dr. Ramiro Arratia  
Prof. Dr. Carlos Díaz  
Prof. Dr. Guillermo Díaz  
Prof. Dr. Patricio Fuentealba  
Prof. Dr. Jorge Valenzuela

Four horizontal lines with handwritten signatures in black ink. The signatures are stylized and difficult to read, but they correspond to the names listed in the adjacent text block.

1996



*Gracias a Dios,  
que me permitió llegar  
al final de este camino,  
y puso a Edgardo como mi esposo,  
para conducirnos juntos  
hacia este final.*

*Y a mis encantadores padres,  
quienes me brindaron  
siempre todo su apoyo.*



## Agradecimientos

Deseo hacer llegar mis agradecimientos a las siguientes personas e instituciones que de alguna forma u otra contribuyeron en la realización de mis estudios de Doctorado.

- **Al Dr. Alejandro Toro Labbé** Profesor de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile quien desde mis inicios en esta carrera me ha estimulado en el trabajo científico, y como Director de Tesis ha participado activamente en mi formación. Durante los cinco años de mi permanencia en el programa de Doctorado he podido contar en todo momento con su dirección y orientación.
- **Al Prof. Yves G. Smeyers** del Instituto de Estructura de la Materia del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Madrid, España, por su aporte en discusiones científicas relacionadas con esta Tesis.
- **A los miembros de la Comisión de Tesis:** Dr. Ramiro Arratia, Dr. Carlos Díaz, Dr. Guillermo Díaz, Dr. Patricio Fuentealba y Dr. Jorge Valenzuela quienes han seguido este trabajo con gran interés y han contribuido con interesantes sugerencias durante el desarrollo de esta Tesis.
- **A la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT)** por la beca de postgrado otorgada para realizar los estudios de Doctorado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile durante el periodo 1992-1995.
- **A FONDECYT** por el financiamiento otorgado para realizar la Tesis de Doctorado a través del Proyecto N° 2950029 del concurso año 1995.
- **Al Departamento de Postgrado y Post-Título de la Universidad de Chile** por otorgarme la beca de financiamiento parcial de la Tesis de Doctorado durante el año 1995 a través del Proyecto N° PG-026.
- **Al Departamento de Informática y Comunicaciones (DIC)** de la Universidad de Chile, por el tiempo computacional brindado.
- **Al Servicio de Computación e Informática del CSIC** de Madrid (España), por el tiempo computacional otorgado.
- **Al grupo de Química Teórica** de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile por su constante apoyo y amistad, especialmente a mis compañeros Luis Padilla, Verónica Paredes y Diego Venegas por su amistad durante todos estos años.

## Indice de Materias

Lista de Tablas .....	<i>viii</i>
Lista de Figuras .....	<i>x</i>
Resumen .....	<i>xiii</i>
<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
Referencias .....	11
<b>2. Cálculo de la Energía y Propiedades Electrónicas: Bases Teóricas .....</b>	<b>14</b>
2.1 Energía Electrónica .....	15
2.2 Potencial Químico Electrónico .....	20
2.3 Dureza y Blandura Molecular .....	22
2.4 Principio de Máxima Dureza .....	24
2.5 Conclusiones .....	28
Referencias .....	29
<b>3. Potencial Torsional: Bases Teóricas .....</b>	<b>33</b>
3.1 Introducción .....	34
3.2 Potencial Torsional: Representación $\alpha$ .....	39
3.3 Potenciales Locales y Funciones Conformacionales .....	45
3.4 $V_0(\alpha)$ : Un potencial Modelo .....	47

3.5 Potencial Torsional: Representación $\omega$ .....	51
3.6 Conclusiones .....	55
Referencias .....	56
<b>4. Propiedades Moleculares Globales .....</b>	<b>57</b>
4.1 Perfil de Potencial Torsional .....	58
4.2 Perfil de Potencial Químico Electrónico .....	66
4.3 Perfil de Dureza Molecular .....	78
4.4 Modelo para Relacionar Perfiles de Dureza Molecular y Potencial Torsional .....	87
4.4.1 Formulación de Simetría ( $\eta_s[\omega], \eta_a[\omega]$ ) y ( $V_s[\omega], V_a[\omega]$ ) .....	87
4.4.2 Formulación a través del Coeficiente $\beta$ de Brønsted .....	92
4.5 Consistencia entre el Principio de Máxima Dureza y el Postulado de Hammond .....	105
4.6 Conclusiones .....	110
Referencias .....	111
<b>5. Propiedades de Activación .....</b>	<b>112</b>
5.1 Energía de Activación .....	113
5.2 Determinación de Perfiles de Energía a partir de la Energía de Activación .....	123
5.3 Naturaleza de la Energía de Activación .....	131

5.4 Dureza de Activación .....	139
5.5 Conclusiones .....	147
Referencias .....	149
<b>6. Propiedades Moleculares Locales .....</b>	<b>152</b>
6.1 Propiedades Locales Condensadas .....	153
6.1.1 Función de Fukui .....	154
6.1.2 Blandura Molecular .....	155
6.1.3 Potencial Químico Electrónico .....	156
6.1.4 Dureza Molecular .....	157
6.2 Propiedades Locales por Fragmentos .....	161
6.2.1 Potencial Químico y Dureza Molecular .....	163
6.3 Termoquímica .....	170
6.4 Conclusiones .....	178
Referencias .....	179
<b>7. Resumen y Conclusiones .....</b>	<b>182</b>
Apéndice 1: Energías conformacionales y parámetros característicos para determinar el perfil de potencial torsional $V[\omega]$ .....	183
Apéndice 2: Energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO y parámetros característicos para determinar los perfiles de potencial químico electrónico $\mu[\omega]$ y de dureza molecular $\eta[\omega]$ .....	185

Apéndice 3: Parámetros estructurales completamente optimizados obtenidos de cálculos <i>ab initio</i> SCF HF .....	189
Apéndice 4: Procedimiento Computacional .....	192
Apéndice 5: Índice de Publicaciones .....	193
Apéndice 6: Participación en Congresos durante el Desarrollo de esta Tesis .....	194



## Lista de Tablas

- Tabla 1.** Parámetros ( $k_t, k_c$ ) ( $kcal/mol\cdot rad^2$ ) y  $\Delta V^\circ$  ( $kcal/mol$ ) usados para definir  $V[\omega]$ . Las funciones base corresponden a: <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*, <sup>e</sup> 6-31+G\*. ..... 65
- Tabla 2.** Datos de entrada ( $\mu_t, \mu_c$ ) ( $kcal/mol\cdot rad^2$ ) y  $\Delta\mu^\circ$  ( $kcal/mol$ ) usados para definir  $\mu[\omega]$ . Funciones base utilizadas: <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*, <sup>e</sup> 6-31+G\*. ..... 71
- Tabla 3.** Datos de entrada ( $\ell_t, \ell_c$ ) ( $kcal/mol\cdot rad^2$ ) y  $\Delta\eta^\circ$  ( $kcal/mol$ ) usados para definir  $\eta[\omega]$ . Las funciones base que se utilizaron son: <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*, <sup>e</sup> 6-31+G\*. ..... 83
- Tabla 4.** Propiedades que caracterizan la dependencia conformacional con respecto a la rotación interna de la energía y la dureza molecular en moléculas que presentan un potencial torsional de *doble-pozo*. Parámetros  $\beta$ ,  $m_s$  y  $m_a$  son adimensionales. .... 100
- Tabla 5.** Propiedades que caracterizan la dependencia conformacional con respecto a la rotación interna de la energía y la dureza molecular en moléculas que presentan un potencial torsional de *doble-barrera*. Parámetros  $\beta$ ,  $m_s$  y  $m_a$  son adimensionales. .... 101
- Tabla 6.** Valores de estabilidad relativa ( $\Delta V^\circ$ ) y dureza relativa ( $\Delta\eta^\circ$ ) de la conformación de referencia *cis* con respecto a la conformación de referencia *trans*. Energías están dadas en  $kcal/mol$ . .... 108
- Tabla 7.** Barreras de activación *trans* estimadas ( $\Delta V^\ddagger$ ) y optimizadas ( $\Delta E^\ddagger$ ) al nivel de aproximación *Hartree Fock* y el % de error que presenta el valor estimado con respecto al optimizado. Energías están dadas en  $kcal/mol$ . <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*, <sup>e</sup> 6-31+G\*. .... 115
- Tabla 8.** Barreras de activación *trans* y *cis* para el peróxido de hidrógeno obtenidas en esta tesis<sup>b</sup> e informadas por otros autores. Energías están dadas en  $kcal/mol$ . <sup>a</sup> 6-31G\*, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-311++G\*\*. .... 119
- Tabla 9.** Barreras de activación estimadas ( $\Delta V^\ddagger$ ) y optimizadas ( $\Delta E^\ddagger$ ) al nivel de aproximación post *Hartree Fock* MP4SDTQ y el % de error del valor

estimado con respecto al optimizado. Energías están dadas en *kcal/mol*. <sup>a</sup> 6-31G\*\*, <sup>b</sup> 6-31G\*. ..... 122

**Tabla 10.** Parámetros de entrada y resultantes para la función potencial que describe la rotación interna de FONO. Funciones de potencial para el método 1 de referencia se determinaron usando las Ecs.(3) y (4). Energías ( $\Delta V^\circ$ ,  $\Delta V^\ddagger$  y  $\Delta E_{cis}^\ddagger$ ) están dadas en *kcal/mol* y constantes de fuerza torsional ( $k_t$  y  $k_c$ ) en *kcal/mol rad<sup>2</sup>*. ..... 130

**Tabla 11.** Resultados de barreras de activación ( $\Delta E^\ddagger$ ) optimizadas y sus diferentes contribuciones:  $\Delta E_{ne}^\ddagger$ ,  $\Delta E_{nn}^\ddagger$  y  $\Delta E_{ce}^\ddagger$  calculadas al nivel *Hartree-Fock*. Energías están dadas en *kcal/mol*. <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*. ..... 136

**Tabla 12.** Resultados de las componentes *atractiva* ( $\Delta E_a^\ddagger$ ) y *repulsiva* ( $\Delta E_r^\ddagger$ ) de la barrera de activación. Energías están dadas en *kcal/mol*. <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*. ..... 138

**Tabla 13.** Resultados obtenidos para Dureza de Activación: valores estimados ( $\Delta\eta^\ddagger$ ), corregidos ( $\Delta\eta_{corr}^\ddagger$ ) y optimizados ( $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$ ). Energías están dadas en *kcal/mol*. <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*, <sup>d</sup> 6-31+G\*. <sup>e</sup> % de error entre  $\Delta\eta^\ddagger$  y  $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$ . <sup>f</sup> % de error entre  $\Delta\eta_{corr}^\ddagger$  y  $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$ . ..... 144

**Tabla 14.** Propiedades energéticas globales ( $\Delta V^\circ$ ,  $\Delta V^\ddagger$ ) y propiedades locales ( $\Delta V_{SS}^\circ$ ,  $\Delta V_{SS}^\ddagger$ ) para la serie de moléculas XSSX (X=H,F,Cl). Valores están dados en *kcal/mol*. ..... 161

**Tabla 15.** Cambios de energía, potencial químico y dureza para los procesos de formación 1-5. Valores están dados en unidades atómicas (*a.u.*). ... 166

**Tabla 16.** Energía, potencial químico y dureza de fragmento y molecular para las especies involucradas en los procesos 1-5. Valores están dados en unidades atómicas (*a.u.*). ..... 168

**Tabla 17.** Potencial químico molecular ( $\mu_{mol}^\circ$ ) y dureza molecular ( $\eta_{mol}^\circ$ ) de referencia para los cinco procesos de formación de HSOH y aquellos obtenidos para la molécula provenientes directamente del cálculo teórico ( $\mu_{mol}$ ,  $\eta_{mol}$ ). Valores están dados en unidades atómicas (*a.u.*). ..... 169

## Lista de Figuras

- Figura 1.** Representación general de la función potencial torsional para una situación de *doble-pozo* de potencial.  $\Delta V^\ddagger$  corresponde a la barrera de activación,  $\alpha_0$  es la posición del *estado de transición* ( $\neq$ ) y  $\Delta V^\circ$  representa la diferencia de energía entre las conformaciones de referencia estables de reactivo (R) y producto (P). ..... 36
- Figura 2.** Representación general de la función potencial torsional para una situación de *doble-barrera* de potencial.  $\Delta V^\ddagger$  corresponde a la barrera de activación,  $\alpha_0$  es la posición de la conformación *gauche* ( $\neq$ ) y  $\Delta V^\circ$  representa la diferencia de energía entre las conformaciones de referencia inestables de reactivo (R) y producto (P). ..... 40
- Figura 3.** Comparación entre las contribuciones al potencial torsional  $V_0(\alpha)$  (- - -) y  $V_1(\alpha)$  ( $\cdots$ ) para una situación general en que las constantes de fuerza  $k_r$  y  $k_p$  presentan el mismo signo. También se incluye  $V(\alpha)$  (—) para efectos de comparación. .... 48
- Figura 4a.** Esquema general del perfil de energía en la representación  $\alpha$  y  $\omega$  para la situación de *doble-pozo*. ..... 53
- Figura 4b.** Esquema general del perfil de energía en la representación  $\alpha$  y  $\omega$  para la situación de *doble-barrera*. ..... 54
- Figura 5.** Representación de las interacciones específicas intramoleculares que ocurren en la serie de moléculas XRNR (X=H,F;R=O,S). ..... 60
- Figura 6a.** Perfiles de Potencial Torsional ( $V[\omega]$ ) de: (a) HONO, (b) HSNS y (c) FONO. Energías están dadas en *kcal/mol*. ..... 62
- Figura 6b.** Perfiles de Potencial Torsional ( $V[\omega]$ ) de: (a) HOOH, (b) HOOF y (c) HSSH. Energías están dadas en *kcal/mol*. ..... 67
- Figura 7a.** Perfiles de Potencial Químico Electrónico ( $\mu[\omega]$ ) de: (a) HONO, (b) HSNS y (c) FONO. Valores de  $\mu$  dados en *kcal/mol*. ..... 72

- Figura 7b.** Perfiles de Potencial Químico Electrónico ( $\mu[\omega]$ ) de: (a) HOOH, (b) HOOF y (c) HSSH. Valores de  $\mu$  dados en *kcal/mol*. ..... 75
- Figura 8a.** Perfiles de Dureza Molecular ( $\eta[\omega]$ ) para: (a) HONO, (b) HSNS y (c) FONO. Valores de  $\eta$  dados en *kcal/mol*. ..... 80
- Figura 8b.** Perfiles de Dureza Molecular ( $\eta[\omega]$ ) para: (a) HOOH, (b) HOOF y (c) HSSH. Valores de  $\eta$  dados en *kcal/mol*. ..... 84
- Figura 9a.** Representación general de  $\eta[\omega]$  frente a  $V[\omega]$  para una situación de *doble-pozo*. ..... 89
- Figura 9b.** Representación general de  $\eta[\omega]$  frente a  $V[\omega]$  para una situación de *doble-barrera*. ..... 90
- Figura 10a.** Representación de  $\eta[\omega]$  frente a  $V[\omega]$  para: (a) HONO, (b) HSNS y (c) FONO. Energías están dadas en *kcal/mol*. ..... 97
- Figura 10b.** Representación de  $\eta[\omega]$  frente a  $V[\omega]$  para: (a) HOOH, (b) HOOF y (c) HSSH. Energías están dadas en *kcal/mol*. ..... 102
- Figura 11.** Comparación de las curvas de energía potencial estimadas por las Ecs.(3) (—) y (4) (- - -) con respecto a los puntos de energía *ab initio* al nivel HF/6-31G (o). Energías están dadas en *kcal/mol*. ..... 126
- Figura 12.** Funciones de potencial resultantes para el proceso de isomerización *trans*  $\rightleftharpoons$  *cis*-FONO a los siguientes niveles de cálculo: (—) HF/6-31G, (- - -) HF/6-31G\*, (···) MP4SDTQ/6-31G\* and (—) LDF. Valores de energías dados en *kcal/mol*. ..... 129
- Figura 13a.** Cambio de potencial químico ( $\Delta\mu^\circ$ ) con respecto al cambio de energía ( $\Delta E^\circ$ ) en HSOH. Los parámetros incluidos definen la regresión lineal  $\Delta\mu^\circ = a_\mu + b_\mu\Delta E^\circ$ , con coeficiente de regresión *r*. ..... 172
- Figura 13b.** Igual que la Figura 13a pero ahora se han incluido los resultados correspondientes a los procesos de formación de HOOH y HSSH. .. 173

**Figura 14a.** Cambio de dureza ( $\Delta\eta^\circ$ ) con respecto al cambio de energía ( $\Delta E^\circ$ ) en HSOH. Los parámetros incluidos definen la regresión lineal  $\Delta\eta^\circ = a_\eta + b_\eta\Delta E^\circ$ , con coeficiente de regresión  $r$ . ..... 174

**Figura 14b.** Igual que la Figura 14a pero ahora se han incluido los resultados correspondientes a los procesos de formación de HOOH y HSSH. .. 175

## Resumen

Presentamos modelos y procedimientos teóricos para caracterizar reacciones de isomerización rotacional unimolecular. Se propone el estudio del potencial torsional a través de formas funcionales de una variable reducida, y se muestra que este procedimiento puede ser adaptado para determinar propiedades electrónicas como es el potencial químico electrónico y la dureza molecular. Dureza y potencial torsional son relacionados analíticamente, esto permite verificar cualitativamente el Principio de Máxima Dureza en las reacciones de isomerización rotacional y proponer reglas de selección para la consistencia entre este principio y el Postulado de *Hammond*. Además se propone una expresión para determinar la energía de activación y se obtienen relaciones analíticas para determinar sus diferentes contribuciones energéticas atractivas y repulsivas. Se establece por primera vez una fórmula para determinar la dureza de activación la que es expresada en términos de la energía de activación. Finalmente derivamos expresiones para propiedades locales dentro de una aproximación *local condensada* con el objeto de estudiar la contribución de regiones específicas de la topología molecular a las barreras de activación. Usando una aproximación *local por fragmento* proponemos expresiones para estudiar la termoquímica de reacciones de formación estableciendo una relación entre el cambio de energía de la reacción y el cambio en el potencial químico electrónico y dureza molecular. Los resultados numéricos obtenidos para los sistemas moleculares XR-NR y XR-RX (R=O,S;X=H,F) muestran la validez de los modelos teóricos desarrollados en esta tesis.

## Abstract

We present theoretical models and procedures aimed at characterizing unimolecular rotational isomerization reactions. The torsional potential is expressed as a function of a reduced variable along the reaction coordinate. We show that this procedure may be adapted to determine the profiles of global electronic properties as chemical potential and molecular hardness. It is shown that hardness and torsional potential can be related analytically, this leads to a qualitative verification of the Principle of Maximum Hardness (PMH). On the other hand, selection rules for consistency between the PMH and the *Hammond* postulate are derived and verified in different series of molecules presenting rotational isomerization. We have proposed an expression for the activation energy and derived analytical relations to determine its attractive and repulsive energetic contributions. A formula to determine the activation hardness in terms of activation energy was proposed. Finally, using a *condensed local* approximation that considers the molecular system as a set of local regions, we have derived expressions for activation barriers in terms of local contributions in the topological sense. Also using a *local* approximation considering the molecular system as bonded independent fragments we have obtained expressions relating the energy change of a chemical reaction, the electronic chemical potential and the molecular hardness. The numerical results discussed in this work for the XR-NR and XR-RX (R=O,S;X=H,F) systems support the validity of the theoretical models developed in this thesis.

## 1. Introducción

En los últimos treinta años el desarrollo de la tecnología computacional ha tenido un impacto considerable en las Ciencias Básicas. El impacto de esta tecnología en Química no se mide solamente por la rapidez de los cálculos teóricos que actualmente permiten caracterizar la distribución electrónica, determinar niveles de energía y entender el comportamiento reactivo de las moléculas, sino que también ha permitido estudiar sistemas de considerable complejidad como lo son macromoléculas de interés farmacológico y estructuras cristalinas inorgánicas de interés por sus diversas aplicaciones industriales. Sin embargo, la herramienta computacional descansa necesariamente en la formulación de modelos teóricos que permiten establecer las características estructurales y electrónicas de moléculas aisladas y en interacción. La mecánica cuántica molecular, que relaciona las propiedades moleculares con el movimiento e interacciones de electrones y núcleos, es sin duda la clave en el desarrollo de la química moderna. Desde su formulación en 1925, quedó claro que la solución de la ecuación de *Schrödinger* podría conducir a predicciones cuantitativas de muchos fenómenos químicos.

Aspectos tales como la identificación de interacciones específicas en un mecanismo de reacción, el cambio de energía involucrada en un determinado proceso y la velocidad con que este ocurre, son de fundamental interés en investigación básica en química. La relación entre cinética (constantes de velocidad) y termodinámica (constantes de equilibrio) ha jugado un papel importante en el desarrollo de modelos de análisis de reacciones químicas y ha sido fundamental para establecer gran parte de su poder predictivo. Dentro de este marco, en los últimos años el principal objetivo de nuestras investigaciones ha sido la caracterización energética de reacciones unimoleculares de isomerismo rotacional. Fundamentalmente nos hemos concentrado en el establecimiento de formas analíticas parametrizadas que describan correctamente la rotación interna a través de un modelo de potencial



basado en el conocimiento de las energías y frecuencias torsionales de los estados de referencia inicial y final. Para ello hemos desarrollado procedimientos matemáticos que han permitido racionalizar reacciones de isomerización rotacional en sistemas moleculares con un rotor [1-4]. Como uno de los resultados relevantes de nuestra investigación, hemos formulado un modelo de potencial torsional que ha permitido caracterizar la estructura y energía de los estados de transición. Esto nos ha permitido establecer relaciones matemáticas rigurosas entre aspectos cinéticos (energías de activación) y termodinámicos (diferencia de energía entre reactivos y productos). A partir de ello, hemos formulado cuantitativamente el postulado de *Hammond* y establecido una expresión para la energía de activación, similar a la deducida por *Marcus* en su modelación de reacciones de transferencia electrónica en solución [5-7]. Esto último avala la posibilidad de extender y utilizar nuestro modelo para el análisis de otros tipos de reacciones químicas.

El conocimiento de la estructura y propiedades electrónicas de sistemas moleculares, ciertamente permite establecer modelos y mecanismos para representar reacciones en términos de interacciones específicas. Sin embargo, en muchos aspectos la comprensión de mecanismos de reacción está aún basada en conceptos empíricos. *Fukui* fue el primero que descubrió el papel fundamental que juegan los orbitales moleculares en la determinación de mecanismos de reacción [8]. En particular, la diferencia de energía entre el primer orbital molecular desocupado (LUMO) de un aceptor de electrones y el último orbital molecular ocupado (HOMO) de un dador de electrones, ha sido utilizada como índice de reactividad [9,10].

Recientemente la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) [11,12] ha proporcionado la base teórica para caracterizar con rigurosidad muchos conceptos e índices empíricos que se utilizan en la racionalización de la reactividad de especies químicas [13-15]. La TFD es una herramienta alternativa a la Teoría de *Hartree Fock* que,

al igual que esta última, permite determinar la estructura electrónica y energía de cualquier especie. La TFD está basada en la idea que la densidad electrónica  $\rho$  determina el potencial externo y por lo tanto todas las propiedades de un sistema atómico o molecular en su estado fundamental. Según la TFD, una reacción química es un proceso de reorganización y redistribución de la densidad electrónica de las especies involucradas lo que normalmente implica un proceso de transferencia de carga inter- o intra-molecular. La TFD ha permitido establecer definiciones rigurosas, en términos de la densidad electrónica, para conceptos tales como dureza ( $\eta$ ), potencial químico electrónico ( $\mu$ ) y electronegatividad ( $\chi$ ), conceptos que están directamente relacionados con las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO [13-15] y que pretendemos estudiar para establecer reglas de reactividad consistentes con otros índices derivados de perfiles de energía potencial. Esto permitirá establecer relaciones entre los aspectos mecanísticos y energéticos de una transformación química, que usualmente son tratados en forma independiente. Esta es una de las proyecciones de nuestro trabajo y que podrán ser estudiadas en un futuro próximo.

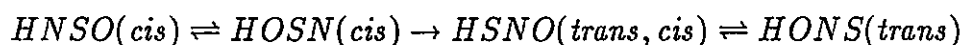
Por otra parte, la consistencia entre descripciones energéticas y electrónicas ha sido una importante tarea en la descripción de mecanismos y propiedades termodinámicas de reacciones químicas. Desde un punto de vista metodológico, pretendemos conectar propiedades electrónicas de reactantes y productos con el cambio de energía asociada. Estas relaciones son muy importantes porque pueden conducir a establecer estrategias alternativas para estudiar la termoquímica de una reacción a partir de datos experimentales relacionados a la estructura electrónica de las especies involucradas. Obviamente la situación inversa es también válida, la caracterización de propiedades electrónicas de los estados de referencia e intermediarios a partir de datos termoquímicos es un campo de investigación muy atractivo que eventualmente puede conducir a resultados de gran impacto especialmente en la caracterización de estructuras metaestables intermediarias.

La caracterización de *estados de transición* a partir de la determinación de propiedades energéticas y electrónicas de activación constituye otro de los objetivos que nos hemos planteado en esta tesis. En este marco, proponemos un modelo para estudiar la dureza de activación en términos de la barrera de activación y la estabilidad relativa de reactante y producto. Esta formulación es muy similar a una deducida por *Zhou y Parr* y que ha sido aplicada en reacciones de sustitución aromática electrofílica [16]. Esto demuestra la generalidad de nuestro modelo y que puede ser aplicado a otro tipo de reacciones. Además hemos formulado expresiones para determinar los distintos componentes a la energía total, interacciones específicas atractivas (núcleo-electrón) y repulsivas (electrón-electrón), y analizado el origen de las barreras de activación en términos de estas interacciones.

La metodología que presentamos en esta tesis la hemos utilizado para analizar procesos de isomerización rotacional del tipo *trans*  $\rightleftharpoons$  *cis* en diversos sistemas moleculares. En nuestro estudio hemos escogido dos series de moléculas que presentan rotación interna, las series XR-NR y XR-RX (R=O,S;X=H,F). La elección de estas moléculas se debe, por una parte, a que corresponden a los sistemas más simples que presentan un movimiento de larga amplitud, rotación interna, y desde un punto de vista metodológico representa una ventaja en el momento de establecer modelos teóricos ya que permite verificar con facilidad las nuevas metodologías las que podrán aplicarse posteriormente a sistemas más complejos. Por otra parte, hemos elegido estos sistemas moleculares porque algunos de ellos están involucrados en mecanismos de reacciones importantes en química atmosférica [17] y por lo tanto es importante poder caracterizarlos desde un punto de vista teórico.

**Moléculas del tipo HR-NR (R=O,S).** Acido nitroso (HONO) ha sido una de las moléculas estudiadas y se cree que podría tener importantes implicaciones en la

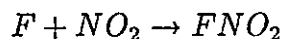
química atmosférica [17,18]. En la tropósfera, el ácido nitroso es reconocido como una especie clave en la polución del aire interno y externo. La química del HONO en fase gas juega un rol importante en la formación de radicales hidroxilo (OH), puesto que el HONO se fotoliza rápidamente para producir OH. A pesar de su potencial importancia en la química atmosférica, el mecanismo de formación de HONO no está bien establecido [19]. Por otra parte, se sabe que a temperatura ambiente la molécula de tionilimida (HNSO) es relativamente inestable [20,21]. Partiendo de esta molécula aislada en una matriz de argón a baja temperatura, la fotólisis con energía selectiva permite la transformación a ácido tiociánico (HOSN) y a ácido tionitroso (HSNO) [20,21]. Además de estos intermediarios, la molécula de HONS es producida cuando se utilizan las condiciones de fotólisis apropiadas [20,21]. De estas cuatro moléculas que se hallan relacionadas como intermediarios de una misma reacción:



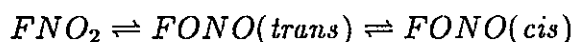
en esta tesis estudiamos solamente HSNO y HONS ya que estas últimas forman parte de la serie de moléculas que nos interesan (HRNR (R=O,S)). La última molécula de esta serie corresponde al ácido tionitroso (HSNS). Poca información existe en la literatura acerca de esta especie y es probablemente debido a que los compuestos nitro (NO) con azufre son muy inestables y su síntesis debe realizarse a baja temperatura y en condiciones experimentales especiales [22].

**Moléculas del tipo FR-NR (R=O,S).** Los halógenos juegan un rol importante en la química de la atmósfera. En la mayoría de las investigaciones, el cloro ha sido el centro de la atención puesto que es el catalizador del ciclo de reducción del ozono [23]. Sin embargo, es evidente a partir de mediciones atmosféricas que flúor, bromo

y yodo también pueden ser importantes en la química atmosférica [23,24].  $FNO_2$  es fácilmente producido en la estratósfera por la reacción intermolecular de átomos de flúor con dióxido de nitrógeno:



y puede jugar un rol importante en la química asociada al consumo del ozono estratosférico [24-26]. Se ha mostrado experimentalmente que  $FNO_2$  existe en varias formas isoméricas [27,28],  $FNO_2$ , FONO (*cis*) y FONO (*trans*):



pero la estructura  $C_{2v}$  ( $FNO_2$ ) ha sido más profundamente estudiada por métodos teóricos *ab initio* SCF [23,26,29,30] y experimentales [27,28]. Es por tanto interesante aportar al conocimiento de FONO en sus formas *cis* y *trans*. La molécula de FONO ha sido catalogada como una molécula "problema" debido a las dificultades que presenta en cálculos teóricos convencionales [31-32]. Un estudio de las propiedades moleculares de sus dos formas isoméricas *trans* y *cis* constituye un avance importante ya que permitirá caracterizar completamente la reacción de isomerización y obtener mayor información acerca de este isómero del  $FNO_2$ . Las moléculas de FONS, FSNO y FSNS constituyen las restantes moléculas que junto a FONO se agrupan en la serie de moléculas FRNR (R=O,S). Hasta la fecha no existe información en la literatura acerca de estas moléculas y por lo tanto resulta interesante poder caracterizar la isomerización rotacional que éstas presentan.

**Moléculas del tipo XR-RX (X=H,F; R=O,S).** El peróxido de hidrógeno (HOOH) es de gran importancia debido a su rol en la química estratosférica  $HO_x$

la que influye en la abundancia del ozono estratosférico de la tierra [33]. HOOH es también una de las moléculas más simples en la que se observa un movimiento de gran amplitud como es la torsión alrededor del enlace O-O. Aunque la molécula ha sido el tema de muchos estudios experimentales en fase gas [34-36], resultados concernientes a la superficie de energía potencial son escasos [33,37,38]. A diferencia de HOOH, la molécula mono-sustituida con un átomo de flúor (HOOF) ha sido poco investigada. Recientemente, *Francisco* ha realizado un estudio teórico para investigar la estabilidad y el rol de HOOF el cual participa como intermediario en la reacción de los radicales de FO con HO [39]:



La determinación de propiedades tales como barreras de torsión y calor de formación para HOOF han mostrado que constituye un producto estable en la reacción de átomos de flúor con radicales HO<sub>2</sub> [39]. Por otra parte, la molécula de HOOH di-sustituida con átomos de flúor solamente ha sido estudiada desde un punto de vista teórico [37]. *Samdal y col.* estudiaron los cambios estructurales de FOOF como función del ángulo torsional y discutieron los resultados teóricos obtenidos para la estructura de equilibrio en relación con datos obtenidos a partir de métodos de difracción electrónica [37,40,41].

Estudios acerca de la oxidación de compuestos de azufre han sido importantes en el modelamiento del ciclo de azufre atmosférico global [17]. En este contexto, el conocimiento de la estructura molecular y propiedades electrónicas del tioperóxido de hidrógeno (HSOH) es importante básicamente debido a que sus radicales están

involucrados en la destrucción del ozono [17,42,43] y en varios procesos asociados con la oxidación atmosférica de sulfuros, uno de los procesos químicos que conduce a la lluvia ácida. Se piensa que HSOH participa como intermediario en la reacción del oxígeno atómico en su estado fundamental con sulfuro de hidrógeno para producir  $H + HSO$  (o  $HOS$ ) y  $OH + SH$  [42,43]. En un artículo reciente *Iraqi y Schwarz* han proporcionado evidencia experimental para la existencia en fase gas de tioperóxido de hidrógeno [44]. Previamente, la evidencia experimental para la existencia de HSOH en una matriz de argón a 8K fue informada por *Smardzewski and Lin* [45]. Desde un punto de vista teórico HSOH ha sido poco estudiado. Pocos artículos se han publicado, la mayoría de ellos orientado al estudio de la estructura molecular y la acidez en fase gas para caracterizar la termoquímica de sus radicales [46-49]. HSOH en su estado electrónico fundamental singlete es una molécula no plana (*gauche*) debido a las interacciones locales específicas que favorecen esta conformación. La molécula posee dos conformeros planares, *cis* y *trans*, los cuales son de mayor energía con respecto a la conformación estable *gauche*.

Por otro lado, es interesante señalar que los compuestos que contienen enlaces S-S sirven como prototipo para caracterizar el enlace S-S en proteínas y proporcionan un punto de partida para comprender la estructura de muchos sistemas [50-52]. Debido a esta razón, se han realizado esfuerzos teóricos y experimentales en el estudio de moléculas que contengan la unidad S-S. La estructura del persulfuro de hidrógeno (HSSH) ha sido recientemente investigada experimentalmente por espectroscopía de microonda y por métodos de difracción electrónica [53,54] y teóricamente usando diferentes niveles de cálculo [1,55].

En la presente tesis hemos estudiado el comportamiento, a lo largo de la coordenada de reacción torsional, de diversas propiedades moleculares globales y locales (en un sentido topológico) en los sistemas moleculares XR-NR y XR-RX ( $R=O,S;X=H,F$ ).

Utilizando como punto de partida las herramientas teóricas del modelo de potencial torsional desarrollado anteriormente [4] y que describiremos en el Capítulo 2, hemos estudiado algunas propiedades electrónicas y analizado su relación con la energía potencial torsional. Esta relación ha permitido verificar cualitativamente el Principio de Máxima Dureza (PMD) y ha permitido establecer reglas de consistencia entre el PMD y el Postulado de *Hammond*. Por otra parte, hemos derivado fórmulas para determinar propiedades electrónicas en el estado de transición que pueden ser usadas a nivel experimental a partir de la medición de los parámetros correspondientes. Además hemos estudiado el origen de las barreras rotacionales en términos de contribuciones energéticas atractivas (núcleo-electrón) y repulsivas (núcleo-núcleo y electrón-electrón).

Por otra parte, hemos usado e implementado dos metodologías para caracterizar propiedades moleculares locales. Estas son: *locales condensadas* y *locales por fragmento*. La primera se utiliza en la obtención de expresiones analíticas para la descripción de propiedades electrónicas locales en términos de las correspondientes propiedades globales. La segunda conduce al estudio termoquímico de reacciones químicas a partir de las propiedades electrónicas de los fragmentos constituyentes.

La presente Tesis está organizada en cinco Capítulos. En el Capítulo 2 se revisan las bases teóricas para el cálculo de la energía y de algunas propiedades electrónicas. El Capítulo 3 presenta las bases teóricas que hemos desarrollado para determinar potenciales torsionales y propiedades derivadas como son la barrera de activación y la posición del estado de transición. Los Capítulos 4, 5 y 6 presentan los diferentes modelos y procedimientos teóricos que hemos desarrollado en el presente trabajo de Tesis para caracterizar las reacciones de isomerización rotacional. Los resultados obtenidos de la aplicación de estos modelos a las series de moléculas XR-NR y XR-RX son discutidos inmediatamente al interior de cada Capítulo. El Capítulo 4



contempla el estudio y caracterización de propiedades moleculares globales de tipo energéticas y electrónicas, y la relación existente entre dichas propiedades. En el Capítulo 5 se derivan las relaciones analíticas que permiten estudiar propiedades del estado de transición como son la energía y la dureza de activación. Finalmente el Capítulo 6 presenta dos metodologías para estudiar propiedades electrónicas locales, donde una de ellas es posteriormente aplicada al estudio de la termoquímica de reacciones químicas. Con el objeto que la lectura de este trabajo sea de fácil comprensión, se han diseñado los Capítulos de tal manera que estos son autoconsistentes e independientes entre sí. Todos ellos contienen un breve resumen, el correspondiente desarrollo teórico y la discusión de los resultados. En el Capítulo 7 se presentan nuestras conclusiones.

## Referencias

- [1] G.I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **210** (1990) 279.
- [2] G.I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé, *An. Quím. (Madrid)*, **88** (1992) 43.
- [3] G.I. Cárdenas-Jirón, J.R. Letelier, J. Maruani and A. Toro-Labbé, *Molecular Engineering*, **2** (1992) 17.
- [4] G.I. Cárdenas-Jirón, M. Sc. Tesis, Universidad de Chile, Santiago (1993).
- [5] R.A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **72** (1968) 891.
- [6] J.R. Murdoch, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 4410.
- [7] B.D. Wladkowski and J.I. Brauman, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 13158.
- [8] K. Fukui, T. Yonezawa and H.J. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **20** (1952) 722.
- [9] R.G. Pearson, *J. Org. Chem.*, **54** (1989) 1423.
- [10] J.K. Burdett, B.K. Coddens and G.V. Kulkarni, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 3259.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B: Solid State*, **136** (1964) 864.
- [12] R.G. Parr, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **34** (1983) 631.
- [13] R.G. Parr and R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 7512.
- [14] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 6801.
- [15] R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [16] Z. Zhou and R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 5720.
- [17] R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 2nd. Ed., Clarendon, Oxford, 1991.
- [18] R. Zhang, M.T. Leu and L.F. Keyser, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 339.
- [19] J.G. Calvert, G. Yarwood, A.M. Dunker, *Res. Chem. Intermed.*, **20** (1994) 463.
- [20] R.P. Muller, M. Nonella, P. Russegger and J.R. Huber, *Chem. Phys.*, **87** (1984) 351.
- [21] M. Nonella, J.R. Huber and T.K. Ha, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 5203.

- [22] S. Nakamura, M. Takahashi, R. Okazaki and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 4142.
- [23] V. Morris, G.A. Walker, P. Jones, Y. Cao, S.C. Bhatia and J.H. Hall, Jr., *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 7071.
- [24] M.B. McElroy, R.J. Salawitch, S.C. Wofsy and J.A. Logan, *Nature* **321** (1986) 755.
- [25] K.K. Tunk, M.K.W. Ko, J.M. Rodríguez and N.D. Sze, *Nature* **322** (1986) 811.
- [26] Z.L. Cai, Y.F. Wang and H.M. Xiao, *Int. J. Quantum Chem.*, **45** (1993) 51.
- [27] A.C. Legon and D.J. Miller, *J. Chem. Soc., A* **90** (1968) 1736.
- [28] A.P. Uthman, G.A. Sherman and G.A. Takacs, *Spectrochim. Acta* **34A** (1978) 1109.
- [29] K. Mott, W. Sawodny, P. Pulay and G. Fogarosi, *Mol. Phys.*, **32** (1976) 169.
- [30] D.S. Marynick, A.K. Ray and J.L. Fry, *Chem. Phys. Lett.*, **116** (1985) 429.
- [31] R.D. Amos, C.W. Murray and N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **202** (1993) 489.
- [32] T.J. Lee, C.W. Bauschlicher Jr., C.E. Dateo and J.E. Rice, *Chem. Phys. Lett.*, **228** (1994) 583.
- [33] J. Koput, *Chem. Phys. Lett.*, **236** (1995) 516.
- [34] W.B. Cook, R.H. Hunt, W.N. Shelton and F.A. Flaherty, *J. Mol. Spectrosc.*, **171** (1995) 91.
- [35] G. Pelz, K.M.T. Yamada and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.*, **159** (1995) 507.
- [36] C. Camy-Peyret, J.M. Flaud, J.W.C. Johns and M. Noel, *J. Mol. Spectrosc.*, **155** (1992) 84.
- [37] S. Samdal, V.S. Mastryukov and J.E. Boggs, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **309** (1994) 21.
- [38] S. Samdal, V.S. Mastryukov and J.E. Boggs, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **346** (1995) 35.

- [39] J.S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 2198.
- [40] K. Kuchitsu and S.J. Cyvin, en S.J. Cyvin (Ed.) *Molecular Structure and Vibration*, Elsevier, Amsterdam, 1972, Capítulo 12.
- [41] K.H. Hellwege and A.M. Hellwege (Eds.), Landolt-Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, Group II, Vol. 7, Springer, Berlin, 1976; Group II, Vol. 15, 1987; Group II, Vol. 21, 1992.
- [42] N. Balucani, L. Beneventi, P. Casavecchia, D. Stranges and G.G. Volpi, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 8611.
- [43] N. Balucani, P. Casavecchia, D. Stranges and G.G. Volpi, *Chem. Phys. Lett.*, **211** (1993) 469.
- [44] M. Iraqui and H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.*, **221** (1994) 359.
- [45] R.R. Smardzewski and M.C. Lin, *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 3197.
- [46] B.T. Luke and A.D. McLean, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4592.
- [47] S.S. Xantheas and T.H. Dunning Jr., *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 18.
- [48] R.A.J. O'Hair, C.H. DePuy and V.M. Bierbaum, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 7955.
- [49] A. Gounri, J.D.R. Rocha, D. Laakso, C.E. Smith and P. Marshall, *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) 9405.
- [50] L.G. Warner, T. Ottersen and K. Seff, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 2819 and references therein.
- [51] H.C. Freeman *et al.*, *Nature*, **272** (1978) 319.
- [52] S. Oae, *Organic Chemistry of Sulfur*, Plenum Press, Chap. 6, New York (1977).
- [53] E. Herbst and G. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.*, **155** (1989) 572.
- [54] E. Herbst, G. Winnewisser, K.M.T. Yamada, D.J. DeFrees and A.D. McLean, *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 5905.
- [55] C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, *Theor. Chim. Acta*, **76** (1990) 411.



## 2. Cálculo de la Energía y Propiedades Electrónicas: Bases Teóricas

### Resumen del Capítulo

En este Capítulo describiremos brevemente las bases teóricas de dos teorías, la Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) y la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD), que permiten determinar la estructura electrónica y energía de sistemas moleculares. Las definiciones que entrega la TFD para propiedades electrónicas como potencial químico, dureza y blandura molecular serán presentadas, y en ellas se mostrará que estas propiedades están relacionadas con parámetros que pueden ser obtenidos a partir de cálculos basados en la TOM. Además, basados en el concepto entregado por la TFD para la dureza molecular se explicará el Principio de Máxima Dureza, el cual constituye una formulación alternativa del principio de mínima energía, y se mostrarán las distintas aplicaciones que el PMD ha tenido durante los últimos años.

## 2. Cálculo de la Energía y Propiedades Electrónicas: Bases Teóricas

### 2.1 Energía Electrónica

De acuerdo a la mecánica cuántica, la energía y muchas propiedades de un estado estacionario de una molécula se pueden obtener a través de la solución de la ecuación diferencial de *Schrödinger* independiente del tiempo  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , donde  $\hat{H}$  es el operador *Hamiltoniano*, un operador diferencial que representa la energía total  $E$  del estado estacionario del sistema en el cual la distribución de las partículas constituyentes (núcleos y electrones) es invariante en el tiempo, y  $\Psi$  es la *función de onda* que determina las propiedades del sistema para el estado en cuestión [1]. Las únicas soluciones de la ecuación de *Schrödinger* que son físicamente aceptables son aquellas en que la función de onda presenta una simetría apropiada bajo el intercambio de partículas idénticas. Para los electrones la función de onda es antisimétrica bajo tal intercambio. La ecuación de *Schrödinger* tendrá muchas soluciones, correspondiendo a diferentes estados estacionarios. El estado con más baja energía es el *estado fundamental*.

La Teoría de Orbitales Moleculares es una aproximación a la mecánica cuántica molecular la cual usa funciones monoeléctricas u *orbitales* para aproximar la función de onda completa ( $\Psi$ ). Un orbital molecular,  $\psi(x, y, z)$ , es una función de las coordenadas cartesianas  $x, y, z$  de un electrón.  $\psi^2$  (o módulo al cuadrado  $|\psi|^2$  si  $\psi$  es compleja), es interpretado como la distribución de probabilidad del electrón en el espacio. Para describir completamente la distribución de un electrón, la dependencia sobre las coordenadas de spin,  $\xi$ , también debe 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  $\hbar$ . 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*,  $\chi(x, y, z, \xi)$ . Para asegurar la antisimetría de la función de onda con respecto al intercambio de las coordenadas de cualquier par de electrones, los spin orbitales deben ser ordenados en una *función de onda determinantal*. Por tanto se puede escribir la función de onda normalizada que representa el estado fundamental de un sistema polielectrónico como un determinante, denominado *determinante de Slater*:

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

La ecuación de *Schrödinger* proporciona la base para la determinación de la estructura electrónica de una molécula. Para un sistema de N electrones en un potencial externo  $v_{ext}(r)$ , la ecuación de *Schrödinger* es:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \Psi = E\Psi, \quad (2)$$

donde  $\Psi(r_1, \dots, r_n)$  y  $E$  son la función de onda y la energía, respectivamente. Esta es una ecuación diferencial de  $3N$  dimensiones cuya solución es complicada por la presencia del término de interacción electrón-electrón, y en consecuencia una solución analítica existe solamente para el sistema más simple, el átomo de hidrógeno. Para sistemas de más de un electrón solo es posible resolver el problema numéricamente. La forma original de hacerlo fue introducida por *Hartree* y es conocida como el *método de campo autoconsistente* (SCF, *Self Consistent Field*). La técnica fue luego modificada por *Fock* y por *Slater* para incluir el efecto del intercambio electrónico, y los orbitales obtenidos por el método son denominados *orbitales de Hartree Fock*. El método SCF es un procedimiento sistemático que permite encontrar las mejores

formas posibles para los orbitales. La suposición detrás de la técnica es que un electrón se mueve en un potencial que es un promedio esférico del potencial debido a todos los otros electrones. Luego la ecuación de *Schrödinger* es integrada numéricamente para este electrón y este potencial promedio. Esto supone que las funciones de onda para el resto de los electrones son conocidas así es que su potencial promedio puede ser evaluado. En general no ocurre de esta forma, de manera que el cálculo comienza probando la forma de sus funciones de onda. La ecuación de *Schrödinger* para el electrón de interés es luego resuelta, y la función de onda que se obtiene es usada en el cálculo del potencial que experimenta otro electrón. Luego la ecuación de *Schrödinger* es nuevamente resuelta y la función de onda que se obtiene en esta ocasión es usada para refinar el potencial promedio que experimenta un tercer electrón. Esto es repetido para todos los electrones del sistema, y el potencial experimentado para el primer electrón puede ser recalculado. Usualmente este potencial refinado difiere del original, y así todo el ciclo es repetido hasta que las soluciones para todos los electrones permanecen constantes en un ciclo de cálculo, es decir los orbitales son *autoconsistentes*.

En 1951 *Roothaan* demostró que la manera más conveniente de expresar los orbitales de *Hartree Fock* es como una combinación lineal de un *conjunto completo* de funciones llamadas *funciones base* ( $\phi_\mu$ ):

$$\psi = \sum_{\mu=1}^N c_\mu \phi_\mu. \quad (3)$$

La aproximación de *Roothaan* permite el tratamiento no solo de los sistemas atómicos sino también de los moleculares. El precio a pagar es la introducción de dos arbitrariedades inherentes a dicha aproximación, la elección de una forma funcional para las funciones  $\phi_\mu$  y la elección del número de tales funciones.



Al utilizar el método SCF, donde se mejora en forma iterativa la función de onda, se hace uso para cada cálculo del principio variacional. Este principio establece que la energía correspondiente a un estado arbitrario es siempre mayor, o a lo sumo igual, a la energía del estado fundamental del sistema. Las funciones de prueba que se utilizan en el procedimiento SCF son expresadas en términos de uno o más parámetros, los que se hacen variar con el objeto de minimizar la energía y conseguir la mejor aproximación a la energía del estado fundamental del sistema. La ecuación que define la energía total ( $E$ ) de *Hartree-Fock* para un sistema molecular en su estado fundamental singulete está dada por [2]:

$$E = \sum_{i=1}^{occ} n_i \epsilon_i + V_{nn} + V_{ee}, \quad (4)$$

donde  $n_i$  es el número de ocupación del  $i$ -ésimo orbital molecular de energía  $\epsilon_i$ , y  $V_{nn}$  y  $V_{ee}$  son las energías de repulsión nuclear y de repulsión electrónica, respectivamente.

En resumen, con la Teoría de Orbitales Moleculares ha sido posible determinar la estructura electrónica de cualquier especie molecular. Esto conduce a la obtención de un conjunto de propiedades como la energía electrónica, densidad electrónica, momentos eléctricos, energía de los orbitales moleculares y en particular la energía de los orbitales HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), que son de fundamental interés en el presente trabajo de tesis. Es importante destacar que la Teoría de Orbitales Moleculares no solo ha permitido determinar las propiedades características de una molécula sino que además los resultados que se obtienen con esta teoría han sido muy satisfactorios.

En términos generales hemos mostrado hasta aquí las bases teóricas de la Teoría de Orbitales Moleculares, y aunque corresponde a una de las herramientas más usadas

para los Químicos Teóricos en el estudio y caracterización de reacciones químicas, nos referiremos a continuación a otra teoría que aunque su formulación es un poco más reciente está siendo muy utilizada en la descripción de reacciones químicas.

Un método alternativo para la determinación de la estructura electrónica es la Teoría de Funcional de la Densidad (TFD) de *Hohenberg, Kohn y Sham* [3-5]. De acuerdo a esta Teoría, la cual también hace uso del principio variacional, la energía puede escribirse como una única funcional de la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho(r)$  a través de [6-10]:

$$E[\rho] = \int dr v(r)\rho(r) + F[\rho], \quad (5)$$

donde  $F[\rho]$  es una funcional universal de la densidad. Para la densidad electrónica real del estado fundamental, la energía ( $E[\rho]$ ) es un mínimo y se iguala a la energía del estado fundamental. La densidad del estado fundamental es obtenida a través de un principio variacional que involucra solamente la densidad. Aplicando el principio variacional a la funcional  $E[\rho]$ , se obtiene que la densidad electrónica debe satisfacer la ecuación de *Euler-Lagrange* [3]:

$$\mu = \left( \frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} \right) = v(r) + \left( \frac{\partial F[\rho]}{\partial \rho} \right), \quad (6)$$

donde  $\mu$  es un multiplicador de *Lagrange* asociado a la condición de normalización  $\int \rho(r)dr = N$ , donde  $N$  es el número de electrones. Este multiplicador de *Lagrange* ( $\mu$ ) es denominado el potencial químico electrónico [3] para la nube electrónica y ha conducido a muchas aplicaciones químicas de la TFD.

En años recientes, varios conceptos químicos tales como electronegatividad, po-

tencial químico, dureza, blandura y la teoría de reactividad química basada en el estudio de los orbitales frontera (HOMO y LUMO), han alcanzado una definición rigurosa dentro del formalismo de la Teoría de Funcionales de la Densidad [9,11-20]. En las Secciones siguientes mostraremos las definiciones que entrega la TFD para algunos de estos conceptos, y veremos que estas propiedades están relacionadas con parámetros que pueden ser obtenidos a partir de cálculos basados en la Teoría de Orbitales Moleculares. El trabajo que presentaremos en los Capítulos siguientes está basado en el modelo de *Hartree Fock* dentro del esquema de orbitales moleculares, aunque algunas de las propiedades que estudiamos han sido conceptualmente caracterizadas a partir de la TFD.

## 2.2 Potencial Químico Electrónico

El término potencial químico, como ocurre en termodinámica a nivel macroscópico, ha sido ampliamente aceptado como una descripción de la tendencia de *escape* de un componente de una fase. En analogía a esto, el potencial químico electrónico mide la tendencia de *escape* de una nube electrónica. Esta cantidad tiene la misma propiedad de igualación que un potencial químico termodinámico: Si el flujo libre es permitido, los electrones van desde una región de alto potencial químico a una región de bajo potencial químico, hasta que ambas regiones tienen el mismo valor de potencial químico (estado de equilibrio) [3,11,21]. En otras palabras, el potencial químico es una constante a través de todo el espacio para el estado base de un átomo, molécula o sólido y se iguala a la pendiente de la curva para la energía total versus el número de electrones en un potencial nuclear constante. El potencial químico electrónico de un sistema molecular o atómico ha sido rigurosamente definido por *Parr y Pearson* como la derivada parcial de la energía del sistema,  $E$ , con respecto al número de electrones,  $N$ , a un potencial externo  $v(r)$  constante [11-13,19,22-27]:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)}, \quad (1)$$

en la ausencia de un campo magnético externo,  $v(r)$  es simplemente el potencial de atracción núcleo-electrón ( $v(r)$ ).

Además el potencial químico electrónico fue identificado por *Parr y col.* [11] como el opuesto de la electronegatividad ( $\chi$ ) definida por *Iczkowski y Margrave* [28] y por *Mulliken* [29]:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi. \quad (2)$$

La definición de  $\mu$  dada por la Ec.(1) se mantiene inalterada si se utiliza la energía total en lugar de la energía electrónica.

Usando el formalismo de la función de onda, la derivada de la Ec.(1) no puede obtenerse rigurosamente. Sin embargo, suponiendo una relación cuadrática entre la energía y el número de electrones, y usando la aproximación de diferencias finitas se obtiene como resultado una expresión aproximada para  $\mu$  dada por [11-13,19,22-27]:

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(I + A) = -\chi, \quad (3)$$

donde los parámetros  $I$  y  $A$  se refieren al primer potencial de ionización y electroafinidad, respectivamente, y son propiedades medibles experimentalmente. Esta expresión aproximada es considerada, siguiendo a *Parr y Pearson* [3,13], como la definición operacional del potencial químico. La Ec.(3) además corresponde a la

fórmula propuesta por *Mulliken* para determinar electronegatividades [29] y debido a esta ecuación es que  $\chi$  puede ser denominada la electronegatividad absoluta [11].

Suponiendo la validez del teorema de *Koopmans* para moléculas de capa cerrada, que establece que el potencial de ionización (I) se representa en términos aproximados por la energía del último orbital molecular ocupado (HOMO), y la electroafinidad (A) es descrita por la energía del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO), la Ec.(3) puede ser escrita en términos de las energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO conduciendo a la expresión siguiente [11-13,19,22-27]:

$$\mu \approx \frac{1}{2}(\epsilon_{LUMO} + \epsilon_{HOMO}). \quad (4)$$

La Ec.(4) muestra que, una propiedad electrónica como es el potencial químico puede obtenerse de una forma directa a partir de la determinación de los valores para la energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO que aparecen explícitamente en la Ec.(4) para la energía total de *Hartree Fock*.

### 2.3 Dureza y Blandura Molecular

Otra propiedad de considerable interés, especialmente en el estudio de reactividad química, es la llamada dureza molecular ( $\eta$ ). El concepto de dureza molecular ha atraído a muchos Químicos Teóricos que están ahora involucrados en su interpretación y análisis. *Parr* y *Pearson* la definen como la segunda derivada de la energía con respecto al número de electrones  $N$  [11-13,19,22-27]:

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v, \quad (1)$$

y por lo tanto según la Ec.(1) también puede escribirse en términos de la variación del potencial químico con respecto al número de electrones. Conceptualmente, la dureza molecular es un índice de reactividad interesante puesto que representa una medida de la resistencia del sistema a cambiar su distribución de densidad electrónica. Por lo tanto se espera que una molécula poco reactiva presente una alta resistencia a realizar un cambio en su distribución electrónica (alto valor de  $\eta$ ), mientras que una molécula reactiva debe presentar una baja resistencia para que ocurra un cambio en su distribución electrónica (bajo valor de  $\eta$ ). Suponiendo una relación cuadrática entre la energía y el número de electrones y usando la aproximación de diferencias finitas, puede demostrarse que [11-13,19,22-27]:

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

donde nuevamente I y A se refieren al primer potencial de ionización y la afinidad electrónica, respectivamente. Usando el teorema de *Koopmans* para moléculas de capa cerrada, la Ec.(2) puede ser reescrita como [11-13,19,22-27]:

$$\eta \approx \frac{1}{2}(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}), \quad (3)$$

Por lo tanto, la dureza molecular puede ser fácilmente obtenida, a través del uso de la Ec.(3), a partir de cálculos teóricos de Orbitales Moleculares los que determinan los valores correspondientes de  $\epsilon_{HOMO}$  y  $\epsilon_{LUMO}$ .

Además el concepto de blandura  $S$  ha sido definido por *Yang* y *Parr* como la inversa de la dureza ( $\eta$ ) [10,17-19]:

$$S = \frac{1}{\eta}. \quad (4)$$

La blandura ( $S$ ) es una propiedad global y también puede expresarse como [10,17-19]:

$$S = \left( \frac{1}{I - A} \right). \quad (5)$$

Debido a que la blandura ha sido definida como la inversa de la dureza, en términos conceptuales se puede asociar la blandura a la facilidad que presenta el sistema molecular para cambiar su distribución de densidad electrónica y es por lo tanto un índice de reactividad complementario a  $\eta$ .

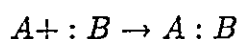
Hemos mostrado que es posible determinar  $\mu$ ,  $\eta$  y  $S$  a partir del conocimiento de los orbitales moleculares HOMO y LUMO. En este sentido es importante dejar claro que cálculos teóricos de tipo *Hartree Fock* proporcionan los valores correspondientes de estos orbitales moleculares, de manera que la obtención de potenciales químicos, durezas y blanduras resulta ser relativamente sencilla aunque estos cálculos en muchos casos no aseguran una descripción cuantitativa de estas propiedades.

En la siguiente y última Sección de este Capítulo nos referiremos al Principio de Máxima Dureza (PMD) que aparece como complementario al principio de mínima energía y que por lo tanto está relacionado con la estabilidad de una especie. El PMD ha sido formulado y posteriormente demostrado haciendo uso de conceptos definidos en el marco de la TFD (Sección 2.3).

## 2.4 Principio de Máxima Dureza

La comprensión de mecanismos y cambios energéticos de las reacciones químicas es un tema central de investigación en química básica. Se han realizado varios intentos para proporcionar una justificación teórica de la preferencia para un camino de

reacción sobre otro y la formación de solamente algunos productos seleccionados entre las varias opciones posibles [30]. En el año 1963, basado en observaciones experimentales, *Pearson* propuso que una base dura preferirá reaccionar con un ácido duro y una base blanda con un ácido blando para formar un producto estable [31-34]. Esto ha sido denominado el principio de ácidos y bases duras y blandas de *Pearson* (HSAB, Hard Soft Acid Base) [30-34]. El concepto de dureza química y blandura química fue introducido por *Pearson* en conexión con este comportamiento de ácidos y bases de Lewis [32-33]:



Dependiendo de la estabilidad del complejo, A:B, formado con ciertas bases de referencia, los ácidos de Lewis fueron divididos en dos categorías. Similarmente las bases de Lewis fueron divididas en dos categorías, dependiendo de las características del átomo donador. Estas dos categorías de bases fueron denominadas duras y blandas, respectivamente, con las siguientes características: *base blanda*, el átomo donador es de alta polarizabilidad y baja electronegatividad y es fácilmente oxidado y asociado con orbitales vacíos de baja energía; *bases duras*, el átomo donador es de baja polarizabilidad y alta electronegatividad, es difícil de oxidar, y está asociado con orbitales vacíos de alta energía y en consecuencia inaccesibles. Las dos categorías de ácidos fueron también denominadas duros y blandos, con las siguientes propiedades: *ácidos blandos*, el átomo aceptor es de baja carga positiva y gran tamaño y tiene varios electrones externos fácilmente excitables; *ácidos duros*, el átomo aceptor es de alta carga positiva y pequeño y no tiene electrones externos fácilmente excitables. El principio de ácidos y bases duras y blandas ha encontrado una amplia utilidad para establecer reglas empíricas de combinación y predecir la formación de productos de una reacción [13,34-36]. Un mayor defecto del principio HSAB es que ha sido difícil de cuantificar. Mientras muchas escalas de dureza y blandura han



sido propuestas, ninguna de ellas parece tener una amplia aplicabilidad [13,34,37].

El principio HSAB está estrechamente relacionado a un segundo principio de la teoría de estructura electrónica molecular propuesto por *Pearson* y denominado Principio de Máxima Dureza (PMD) [24,27,31]. El PMD establece que “*parece ser una regla de la naturaleza que las moléculas se reordenan ellas mismas para ser tan duras como sea posible*” [24,27,31]. El PMD es por lo tanto una formulación alternativa del principio de mínima energía. El principio de máxima dureza bajo algunas restricciones ha sido formalmente demostrado por *Parr* y *Chattaraj* usando el teorema de fluctuación-disipación de mecánica estadística [19,38]. Recientemente, *Sebastian* ha revisado la demostración del PMD publicada por *Parr* y *Chattaraj* y ha propuesto una demostración alternativa de este principio [39]. Otra demostración del PMD ha sido proporcionada por *Parr* y *Gázquez* a través de la construcción de un nuevo funcional de la dureza para el estado basal [40]. Estos autores muestran que para un estado con máxima dureza, la energía electrónica y la energía de repulsión nuclear alcanzan sus valores extremos respectivos [40]. Varias verificaciones del PMD se han llevado a cabo en los últimos años para distintos sistemas moleculares [16,19,30,41-62].

*Zhou* y *col.* [42] y *Zhou* y *Parr* [43,44] establecieron la conexión entre aromaticidad/estabilidad y dureza la cual ha sido asociada con la mitad de la distancia energética entre los orbitales HOMO y LUMO. Cálculos en varias moléculas, clusters moleculares y sólidos muestran que la mayor estabilidad está asociada con valores de dureza más grandes [16,19,30,41-62]. Se ha encontrado que al nivel de cálculo MNDO, las reacciones de intercambio exotérmicas del tipo  $AB + CD \rightarrow AC + BD$  producen las especies más duras como uno de los productos posibles. También se ha mostrado para estas reacciones que la dureza promedio de los productos es mayor que aquella de los reactantes [16]. Perfiles de dureza para la inversión de amoníaco

( $\text{NH}_3$ ) [46] y fosfina ( $\text{PH}_3$ ) [47] y para la reacción de transferencia de hidrógeno intramolecular de malonaldehído [46], que involucran altas barreras de activación, muestran la existencia de estados de transición donde la dureza es mínima (mientras que la energía es máxima). Se ha encontrado que el PMD es además útil en la detección del isómero más estable de un compuesto químico. Trabajos llevados a cabo en clusters de  $\text{Si}_4$  [19,48] muestran que el isómero de menor energía posee el más alto valor de dureza. En este caso el PMD parece ser válido aún si las condiciones de  $\mu$  y  $v(r)$  constantes no son satisfechas. *Chattaraj y col.* han estudiado las implicaciones del PMD en situaciones estáticas [19,51,52] y situaciones dinámicas [19,53].

En el presente trabajo hemos realizado estudios acerca de la validez del PMD en reacciones de isomerización rotacional. En el Capítulo 4 se muestran las reglas que hemos establecido con el objeto de caracterizar estados de transición y compatibilizar el PMD con el Postulado de *Hammond*. En general nuestros resultados muestran que el PMD se satisface aún bajo condiciones menos rígidas que las propuestas por *Parr y Chattaraj*.

## 2.5 Conclusiones

- En este Capítulo hemos descrito las bases teóricas de dos teorías, Teoría de Orbitales Moleculares (TOM) y Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD), que permiten determinar la estructura electrónica y energía de sistemas moleculares.
- Las definiciones que entrega la TFD para propiedades electrónicas como potencial químico, dureza y blandura molecular son presentadas, y en ellas se muestra que estas propiedades están relacionadas con parámetros que pueden ser obtenidos a partir de cálculos basados en la TOM.
- Además, basados en el concepto anteriormente dado de dureza molecular se explica el Principio de Máxima Dureza, el cual constituye una formulación alternativa del principio de mínima energía, y se muestran las distintas aplicaciones que el PMD ha tenido durante los últimos años.

## Referencias

- [1] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer and J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley Interscience, New York, 1986.
- [2] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, New York, 1992.
- [3] R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [4] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlín, 1990.
- [5] N.H. March, *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*, Academic Press, London, 1992.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136** (1964) B864.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140** (1965) A1133.
- [8] L.J. Sham and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **145** (1966) 561.
- [9] T.K. Ghanty and S.K. Ghosh, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 1840.
- [10] F. De Proft, W. Langenaeker and P. Geerlings, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 1826.
- [11] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy and W.E. Palke, *J. Chem. Phys.*, **68** (1978) 3801.
- [12] K.D. Sen and C.K. Jorgensen, Eds., *Electronegativity, Structure and Bonding*, Springer-Verlag: Berlín, 1987; Vol.66.
- [13] R.G. Parr and R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 7512.
- [14] M. Berkowitz, S.K. Ghosh and R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 6811.
- [15] S.K. Ghosh, *Chem. Phys. Lett.*, **172** (1990) 77.
- [16] D. Datta, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 2797.
- [17] W. Yang and R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **82** (1985) 6723.

- [18] W. Yang, C. Lee and S.K. Ghosh, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 5412.
- [19] P.K. Chattaraj and S. Nath, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **106** (1994) 229.
- [20] R.G. Parr and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 4049.
- [21] R.A. Donnelly and R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **69** (1978) 4431.
- [22] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 734.
- [23] P.K. Chattaraj, *J. Indian Chem. Soc.*, **69** (1992b) 173.
- [24] R.G. Pearson, en *Chemical Hardness, Structure and Bonding*, Vol. 80, Eds. K.D. Sen and D.M.P. Mingos, Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg, 1993, pp 1-10.
- [25] P.K. Chattaraj and R.G. Parr, en *Chemical Hardness, Structure and Bonding*, Vol. 80, Eds. K.D. Sen and D.M.P. Mingos, Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg, 1993, pp 11-25.
- [26] J.L. Gázquez, en *Chemical Hardness, Structure and Bonding*, Vol. 80, Eds. K.D. Sen and D.M.P. Mingos, Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg, 1993, pp 27-43.
- [27] R.G. Pearson, *J. Chem. Ed.*, **64** (1987) 561.
- [28] R.P. Iczkowski and J.L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 3547.
- [29] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **2** (1934) 782.
- [30] S. Nath, A.B. Sannigrahi and P.K. Chattaraj, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **309** (1994) 65.
- [31] R.G. Pearson, *Acc. Chem. Res.*, **26** (1993) 250.
- [32] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3533.
- [33] R.G. Pearson, *Science*, **151** (1966) 172.
- [34] R.G. Pearson (Ed.), *Hard and Soft Acids and Bases*, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, PA, 1973.
- [35] T.L. Ho, *Hard and Soft Acids and Bases in Organic Chemistry*, Academic Press, New York, 1977.
- [36] W.B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concept*, Wiley-Interscience, New York, 1980, Chapter 8.

- [37] R.G. Pearson and R.J. Mawby, in *Halogen Chemistry*, V. Gutmann, Ed., Vol. III, Academic Press, New York, 1967, Chapter II.
- [38] R.G. Parr and P.K. Chattaraj, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 1854.
- [39] K.L. Sebastian, *Chem. Phys. Lett.*, **231** (1994) 40.
- [40] R.G. Parr and J.L. Gázquez, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 3939.
- [41] R.G. Pearson and W.E. Palke, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 3283.
- [42] Z. Zhou, R.G. Parr and J.F. Garst, *Tetrahedron Lett.*, **29** (1988) 4843.
- [43] Z. Zhou and R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 7371.
- [44] Z. Zhou and R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 5720.
- [45] S. Hati and S. Datta, *J. Org. Chem.*, **57** (1992) 6056.
- [46] D. Datta, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 2409.
- [47] P.K. Chattaraj, S. Nath and A.B. Sannigrahi, *Chem. Phys. Lett.*, **212** (1993) 223.
- [48] M. Galván, A.D. Pino and J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 21.
- [49] M.K. Harbola, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **89** (1992) 1036.
- [50] A.D. Pino, M. Galván, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 1606.
- [51] S. Nath, A.B. Sannigrahi and P.K. Chattaraj, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **306** (1994) 87.
- [52] P.K. Chattaraj and P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 1067.
- [53] P.K. Chattaraj and S. Nath, *Chem. Phys. Lett.*, **217** (1994) 342.
- [54] R.G. Parr and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 3801.
- [55] M. Berkowitz and R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 2554.
- [56] W. Langenaeker, N. Coussement, F. De Proft and P. Geerlings, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 3010.
- [57] F. De Proft, S. Amira, K. Choho and P. Geerlings, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 5227.
- [58] J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy and J.L. Balduz Jr., *Phys. Rev. Lett.*, **49**

(1982) 1691.

[59] W. Yang and W. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 5708.

[60] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **163** (1988) 305.

[61] F. Méndez, M. Galván, A. Garritz, A. Vela and J. Gázquez, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **277** (1992) 81.

[62] P.K. Chattaraj, G.H. Liu and R.G. Parr, *Chem. Phys. Lett.*, **237** (1995) 171.

### 3. Potencial Torsional: Bases Teóricas

#### Resumen del Capítulo

En este Capítulo mostraremos que el potencial torsional puede ser determinado en la mayoría de los casos usando una función aproximada. Esta función constituye un potencial modelo que permite derivar expresiones para determinar numéricamente la barrera de activación y la posición del estado de transición, y entregar una formulación cuantitativa del Postulado de *Hammond*. Basados en este modelo, se mostrará que el potencial torsional puede ser descrito en dos tipos de representaciones,  $\alpha$  u  $\omega$  según sea la coordenada torsional escogida.



### 3. Potencial Torsional: Bases Teóricas

#### 3.1 Introducción

La modelización de procesos de isomerización es un problema de relevancia corriente en varios campos en ciencia molecular, desde la bioquímica hasta la ingeniería de materiales moleculares, además de su importancia en la comprensión de mecanismos moleculares fundamentales. La determinación de estabildades relativas, identificación de mecanismos de reacción e interacciones específicas, evaluación de barreras de potencial y velocidades de transferencia entre varias conformaciones son componentes esenciales de investigaciones dirigidas hacia la obtención de propiedades biológicas, químicas y físicas.

Funciones analíticas que representen movimientos e interacciones intramoleculares específicas y, en particular, movimientos torsionales son de gran utilidad especialmente debido al rápido desarrollo de algoritmos de Simulación Computacional que permiten caracterizar la dinámica de sistemas moleculares y determinar diferentes propiedades asociadas. En este aspecto nuestra contribución es relevante puesto que proponemos formas analíticas parametrizadas que conducen a un análisis simplificado del proceso de rotación interna y permiten predeterminar varias características físicas de estados de transición. Además, las funciones propuestas pueden ser utilizadas para caracterizar diversos tipos de movimientos intramoleculares ya que veremos que podrán ser escritas en términos de una coordenada de reacción reducida.

Funciones de potencial torsional y, en general, la dependencia conformacional con respecto a la rotación interna de cualquier propiedad molecular son usualmente caracterizadas a través del ajuste de unos pocos datos experimentales a una serie limitada de *Fourier*. Los coeficientes de la expansión de *Fourier* deben obedecer

las reglas de selección de simetría que resultan al considerar la simetría de los rotores [1-3]. En particular, la función de energía potencial,  $V(\alpha)$ , que describe un proceso de isomerización rotacional respecto al ángulo de torsión  $\alpha$  en una molécula simétrica, tal que  $V(-\alpha) = V(\alpha)$ , puede ser representada a través de la siguiente expansión en serie de *Fourier* limitada a  $N$  términos:

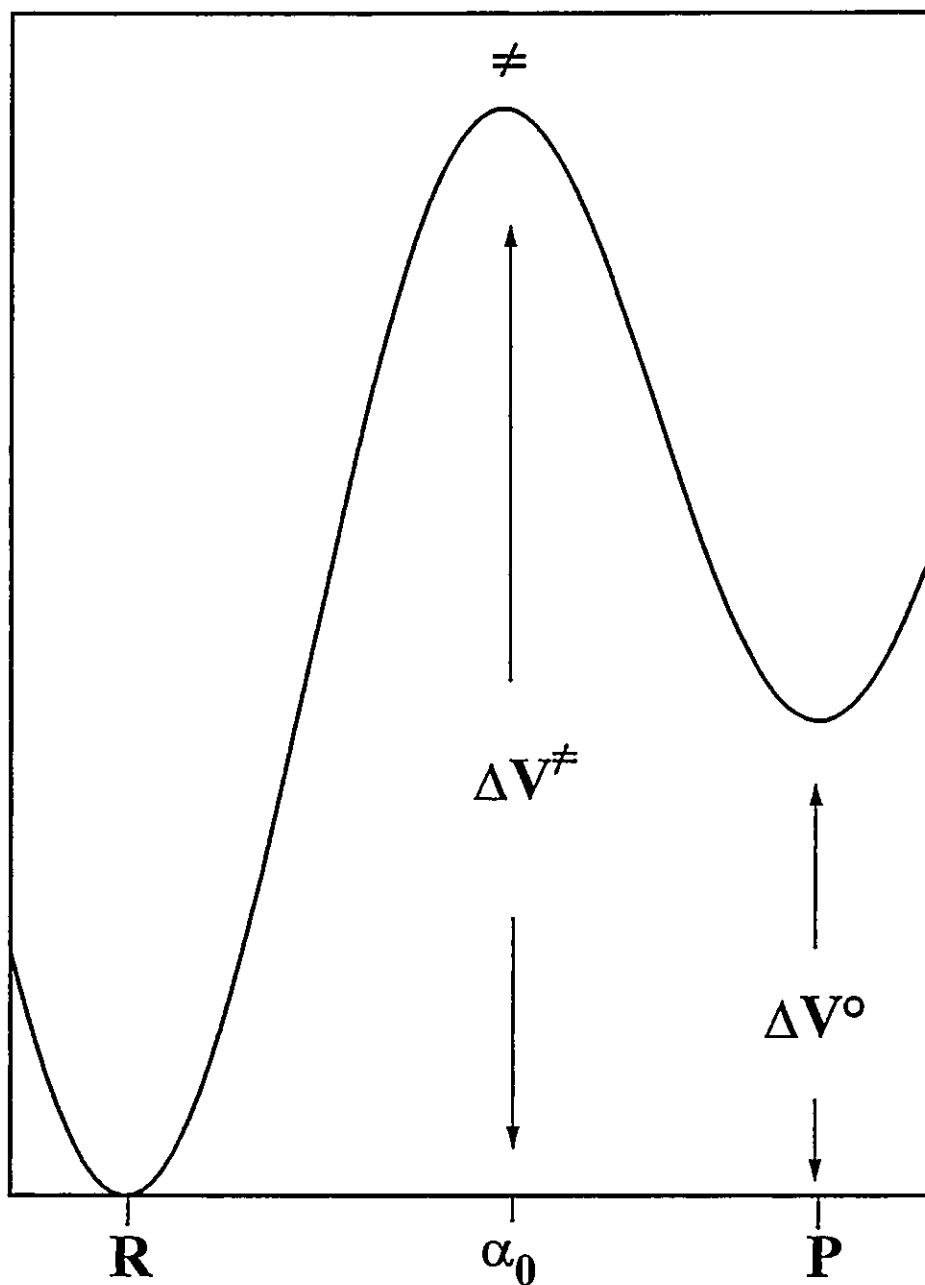
$$V(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N v'_n [1 - \cos n\alpha], \quad (1)$$

donde los  $v'_n$   $\{n = 1, N\}$  son los coeficientes de expansión. Esta expresión ha sido muy utilizada para determinar perfiles de energía torsional a partir de datos experimentales y cálculos teóricos [4].

En casos donde las conformaciones de referencia representan isómeros estables y la barrera de energía que los separa es suficientemente alta, es posible suponer que la molécula pasa la mayor parte de su tiempo cerca del mínimo de potencial. Por lo tanto, la rotación interna puede ser tratada semi-clásicamente como un intercambio químico entre los isómeros de referencia, y los parámetros termodinámicos que caracterizan tal proceso pueden ser directamente estimados a partir de la función de potencial dada en la Ec.(1) y representada cualitativamente en la Figura 1. En general solo tres de los coeficientes  $v'_n$  pueden ser determinados al ajustar  $V(\alpha)$  a tres datos experimentales independientes: las constantes de fuerza torsional ( $k_r$  y  $k_p$ ) de reactivo y producto y la diferencia de energía entre ellos ( $\Delta V^\circ$ ):

$$\Delta V^\circ \equiv V(\alpha_p) - V(\alpha_r) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^3 v'_n [\cos n\alpha_r - \cos n\alpha_p]. \quad (2)$$

Experimentalmente,  $\Delta V^\circ$  puede ser estimado a partir de la constante de equilibrio  $K_{eq}(T)$  a través de las intensidades relativas,  $I_{p/r}(T)$ , de las bandas de absorción



**Figura 1.** Representación general de la función potencial torsional para una situación de *doble-pozo* de potencial.  $\Delta V^\ddagger$  corresponde a la barrera de activación,  $\alpha_0$  es la posición del *estado de transición* ( $\neq$ ) y  $\Delta V^\circ$  representa la diferencia de energía entre las conformaciones de referencia estables de reactivo (R) y producto (P).

asociadas a los isómeros estables a varias temperaturas [4]. Es evidente que desde el punto de vista teórico es posible determinar tantos coeficientes  $v'_n$  como puntos de energía calculados se disponga a través del ajuste numérico de  $V(\alpha)$  a dichos puntos. La confrontación de datos experimentales y resultados teóricos se debe realizar bajo ciertas condiciones que permitan la comparación directa de manera que los modelos teóricos pueden ser verificados y eventualmente mejorados.

Las constantes de equilibrio o poblaciones relativas observadas provienen de la determinación de la diferencia de energía libre ( $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ) entre los estados inicial y final, mientras que los cálculos cuánticos pueden aproximarse sólo a cambio de entalpía. Sin embargo el cambio de entropía en procesos intramoleculares es extremadamente pequeño y por lo tanto  $\Delta G^\circ \sim \Delta H^\circ$  y estos valores pueden ser directamente comparados con valores de  $\Delta V^\circ$  calculados a través de métodos mecano-cuánticos. En efecto, las estimaciones de la contribución entrópica a través de ajustes de la ecuación de van't Hoff muestra que en la mayoría de los casos la razón de población es gobernada por  $\Delta H^\circ$  [5] y entonces la constante de equilibrio puede escribirse:

$$K_{eq}(T) = \frac{I_p(T)}{I_r(T)} \approx \exp\left(\frac{-\Delta V^\circ}{RT}\right). \quad (3)$$

Por otro lado, las constantes de fuerza experimentales son determinadas a partir de las frecuencias torsionales asociadas a los isómeros de referencia según la siguiente ecuación:

$$k_{r/p} \equiv \left(\frac{d^2V}{d\alpha^2}\right)_{\alpha_{r/p}} = 4\pi^2\nu_{r/p}^2(G_{ii}^{-1})_{r/p}, \quad (4)$$

donde  $(G_{ii}^{-1})$  representa los elementos diagonales del modo torsional de la matriz in-

versa de energía cinética. Escribiendo las Ecs.(2) y (4) en términos de los coeficientes de potencial de la Ec.(1) se obtiene un sistema de ecuaciones cuyas soluciones son los coeficientes  $v'_n$  [5] lo que define  $V(\alpha)$  a lo largo de toda la variable torsional. En particular este procedimiento permite estimar las barreras de energía que separan a los reactivos de los productos lo que tiene fuertes implicancias en la caracterización de aspectos cinéticos del proceso de isomerización. Las barreras torsionales ( $\Delta V^\ddagger$ ) son estimadas evaluando  $V(\alpha)$  en el punto crítico localizado entre las conformaciones de referencia (ver Figura 1). La metodología descrita para obtener  $V(\alpha)$  y las propiedades asociadas constituye esencialmente un procedimiento de interpolación, que en general proporciona estimaciones razonables de barreras torsionales [6-11].

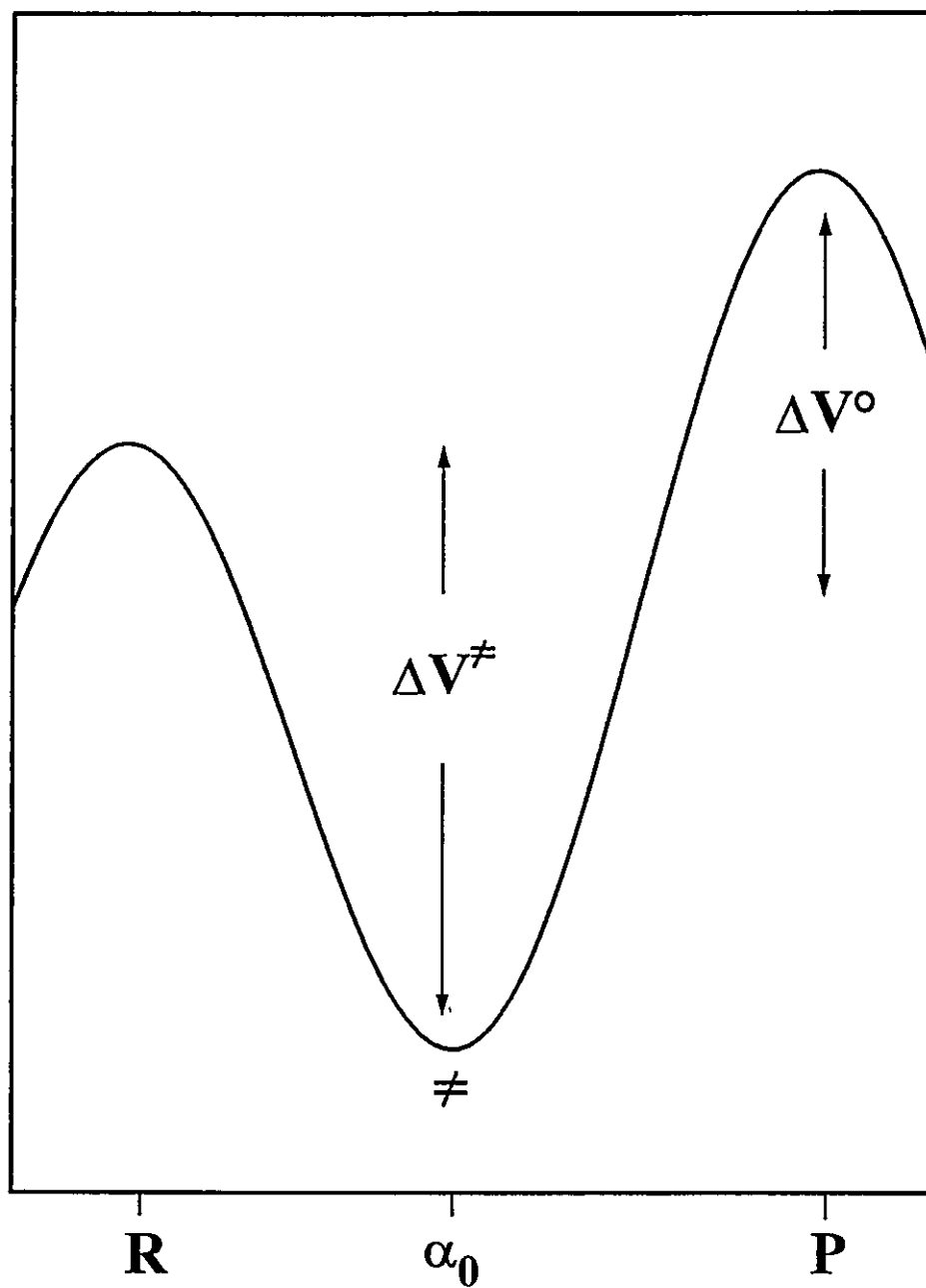
La idea de interpolar datos asociados a las conformaciones de referencia puede ser aplicada a cálculos teóricos, donde un número de puntos calculados puede ser ajustado a una función analítica dada, tal como la Ec.(1). Las ventajas de usar tal procedimiento son: (a) Puede producir una función de potencial exacta a partir de un número pequeño de puntos de energía calculados; (b) Los efectos de los cambios en la estructura molecular durante la torsión pueden ser sistemáticamente incluidos en el cálculo de los coeficientes al permitir la relajación de los restantes parámetros estructurales en el cálculo de los puntos de energía. Es evidente que los coeficientes de la expansión son funciones implícitas de las demás coordenadas internas,  $v'_n \equiv v'_n(x_e^i)$  donde  $x_e^i$  representa la *i-ésima* coordenada interna de equilibrio de manera que es fundamental que los puntos de energía calculados para determinar  $V(\alpha)$  no se vean distorsionados por eventuales fluctuaciones de las variables  $x^i$ . (c) El procedimiento permite el refinamiento iterativo de la función interpolada para describir correctamente las propiedades energéticas de cualquier conformación intermedia entre las conformaciones de referencia; y, quizás el punto más interesante; (d) La función potencial resultante contiene solamente unos pocos parámetros (normal-

mente tres o cuatro) que, como veremos en este Capítulo, presentan un significado físico específico [6,7].

Puesto que cálculos teóricos permiten investigar moléculas y conformaciones moleculares que son inaccesibles a un estudio experimental directo, la metodología que describiremos en detalle en las próximas Secciones permitirá además obtener funciones de potencial para sistemas moleculares que presentan perfiles energéticos de *doble-barrera* como el que se representa esquemáticamente en la Figura 2. En estos casos el procedimiento es usado para caracterizar una conformación estable ubicada entre dos barreras de potencial [8]. Mostraremos que las barreras de potencial son descritas a través de los parámetros ( $\Delta V^\circ$ ,  $k_r$ ,  $k_p$ ) (Ec.(4)), aunque en este caso  $k_r$  y  $k_p$  adoptan valores negativos y obviamente no representan constantes de fuerza pero determinan la curvatura de los máximos de energía.

### 3.2 Potencial Torsional: Representación $\alpha$

La expansión en serie de *Fourier* del potencial de rotación interna (Ec.(1), Sección 2.1) 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, nada se sabe acerca del significado físico de los parámetros del potencial [8]. En lo que sigue proponemos un procedimiento matemático para determinar potenciales torsionales a partir de un conjunto de datos asociados a las conformaciones de reactivos y productos y que al limitar la serie de Fourier a tres términos independientes permite determinar coeficientes en términos de propiedades de las conformaciones de referencia. El método se basa en la idea químicamente convencional que las conformaciones de referencia se encuentran en *pozos de potencial* o *barreras de potencial* perfectamente localizados, como se muestra en las Figuras 1 y 2, respectivamente. El procedimiento consiste esencialmente en la inter



**Figura 2.** Representación general de la función potencial torsional para una situación de *doble-barrera* de potencial.  $\Delta V^\ddagger$  corresponde a la barrera de activación,  $\alpha_0$  es la posición de la conformación *gauche* ( $\neq$ ) y  $\Delta V^\circ$  representa la diferencia de energía entre las conformaciones de referencia inestables de reactivo (R) y producto (P).

polación de estos pozos (o barreras) para determinar  $V(\alpha)$  a través de un conjunto de parámetros que presentan un claro significado físico.

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

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

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  $V(\alpha)$  se reduce a:

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

donde  $V_n = -1/2v'_n$  (Sección 2.1). Ahora hemos acotado la serie en  $N_{max}$ , que representa el número mínimo de datos independientes necesarios para determinar los parámetros  $V_n$  ( $V_n \equiv V_n^c$ ). Sabiendo que en general estas expansiones son rápidamente convergentes y consistentemente con el hecho ya mencionado que en la gran mayoría de los casos se cuenta con tres datos experimentales ( $\Delta V^0 = [V(\alpha_p) - V(\alpha_r)]$ ,  $k_r$  y  $k_p$ ) [12], tomamos  $N_{max} = 3$ . Los coeficientes de la Ec.(2) se obtienen a través de las siguientes expresiones:

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

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



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

Los subíndices  $r$  y  $p$  indican reactivos y productos, respectivamente. Además, el coeficiente  $V_0$  viene dado por  $V_0 = -\sum_{n=1}^3 V_n$ . Al resolver el sistema de ecuaciones planteado (Ecs.(3)-(5)) se deduce que los parámetros del potencial vienen dados por [6,7]:

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

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

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

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

Nótese que el origen de la energía ha sido escogido arbitrariamente 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 en la Ec.(2) obtenemos:

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

Esta expresión, equivalente a la Ec.(2), presenta la ventaja evidente de representar el potencial en términos de parámetros de interés físico, como lo son  $k_r$ ,  $k_p$  y  $\Delta V^0$ .

**Determinación de Constantes de Fuerza.** 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 son los potenciales locales,  $V^{(m)}(\alpha)$ , que describen el pozo (o barrera) de potencial asociado con la  $m$ -ésima conformación de referencia. Estudios previos muestran que dos tipos de aproximaciones pueden ser usadas para representar  $V^{(m)}(\alpha)$ : (i) una expansión de cosenos o (ii) un potencial armónico [6,7].

(i) Según la aproximación de cosenos, estos potenciales locales pueden ser expresados como [6]:

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

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 conformación localizada en el  $m$ -ésimo pozo de potencial. Los coeficientes  $C_{ni}$  que aparecen en la Ec.(12) 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 los



potenciales locales asociados [6]:

$$k_m \equiv \left( \frac{d^2 V^{(m)}(\alpha)}{d\alpha^2} \right)_{\alpha_m} = - \sum_{n=1}^{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} n^2 C_{ni} V(\alpha_i) \cos(n\alpha_m), \quad (13)$$

donde los  $\alpha_m$  son los valores (conocidos) de  $\alpha$  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.(13) asegura que las variaciones en la estructura molecular de las conformaciones  $\alpha_i$ , vecinas a la respectiva conformación de referencia ( $\alpha_m$ ), estén siendo consideradas lo que asegura una buena descripción de los pozos (o barreras) de potencial.

(ii) La aproximación del oscilador armónico que se utiliza para representar el potencial local  $V^{(m)}(\alpha)$  está dada por [7,8]:

$$V^{(m)}(\alpha) = V^{(m)}(\alpha_m) + \frac{1}{2} k_m (\alpha - \alpha_m)^2. \quad (14)$$

Este potencial ha sido usado para racionalizar los datos experimentales sobre el isomerismo rotacional de una variedad de moléculas. En este modelo, las constantes de fuerza vienen dadas por [7,8]:

$$k_m = \frac{2[V^{(m)}(\alpha_i) - V^{(m)}(\alpha_m)]}{[\alpha_i - \alpha_m]^2} \quad i \neq \{m\}. \quad (15)$$

En primera instancia, el uso de la Ec.(15) en lugar de la Ec.(13) parece ser más conveniente debido a que ésta involucra el cálculo de solamente un punto de energía fuera del mínimo. Sin embargo, se ha mostrado en muchos casos que las constantes

de fuerza determinadas a través de la Ec.(13) son casi independientes de  $N_c$  y sus valores numéricos permanecen razonablemente constantes al ser calculados usando distintos valores de  $N_c$  [6]. En la práctica, la Ec.(13) con  $N_c=2$  produce resultados satisfactorios y ha mostrado que estos valores son muy similares a los que se obtienen a través de la Ec.(15) [7]. Este resultado no es sorprendente ya que las Ecs.(11) y (14), que definen los potenciales locales en ambas aproximaciones, se pueden reducir luego de un álgebra adecuada a expresiones matemáticas muy similares. En efecto, la función  $\cos \alpha$  puede escribirse como una expansión de la forma  $(1 - \alpha^2/2 + \alpha^4/24 - \dots)$  (Ec.(11)) que al considerar hasta el segundo término se reduce a una expresión similar al potencial local definido según la aproximación del oscilador armónico. Por lo tanto el uso indistinto de una u otra ecuación para definir las constantes de fuerza de un dado sistema muestra un alto grado de armonicidad de los pozos o barreras.

### 3.3 Potenciales Locales y Funciones Conformacionales

El análisis de la Ec.(10) de la Sección 3.2 muestra que  $V(\alpha)$  puede ser particionado como la suma de dos potenciales [9,10]:

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

donde

$$V_0(\alpha) = \frac{1}{2}\Delta V^0(1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4}(k_r + k_p)(1 - \cos^2 \alpha), \quad (2)$$

$$V_1(\alpha) = \frac{1}{4}(k_r - k_p - \Delta V^0)(1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha. \quad (3)$$

Veremos que en general el término  $V_1(\alpha)$  es más pequeño que  $V_0(\alpha)$  de manera

que por el momento nos concentraremos en el análisis de este último potencial. El término  $V_0(\alpha)$  puede ser expresado como una combinación de dos funciones de potencial localizadas en torno a valores específicos de  $\alpha$  donde se encuentran las conformaciones de referencia. Estos potenciales locales,  $V_r(\alpha)$  y  $V_p(\alpha)$ , aparecen ponderados por funciones  $\omega(\alpha)$  que son funciones que entregan el peso estadístico de las conformaciones de referencia a lo largo de la coordenada de reacción y que llamamos *funciones conformacionales* [11]. 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. Definimos las *funciones conformacionales*  $\omega_r(\alpha)$  y  $\omega_p(\alpha)$  como:

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

$$\omega_r(\alpha) = 1 - \omega_p(\alpha) = \frac{1}{2}(1 + \cos \alpha). \quad (5)$$

Las *funciones conformacionales* han sido utilizadas en diversas aplicaciones del modelo desarrollado en el presente trabajo de tesis siendo de gran utilidad en la racionalización de resultados [11,13]. Un aspecto muy interesante de estas funciones es que ellas sugieren la posibilidad de desarrollar un modelo para estudiar el cambio de energía en una reacción química en términos de variables fundamentales como lo son la densidad electrónica y la densidad conformacional representada por la función  $\omega$ .

Introduciendo  $\omega_r$  y  $\omega_p$  podemos escribir para  $V_0(\alpha)$ :

$$V_0(\alpha) = \omega_r(\alpha)V_r(\alpha) + \omega_p(\alpha)V_p(\alpha), \quad (6)$$

donde los potenciales locales asociados a los isómeros de referencia quedan implícitamente definidos al comparar las Ecs.(2), (4) y (5):

$$V_r(\alpha) = \frac{1}{2}k_r(1 - \cos \alpha), \quad (7)$$

$$V_p(\alpha) = \frac{1}{2}k_p(1 + \cos \alpha) + \Delta V^\circ. \quad (8)$$

Nótese que  $V_r(\alpha)$  y  $V_p(\alpha)$ , aunque definidos en todo el rango de la variable torsional, sólo describen correctamente la región en la cual se encuentran localizadas.

Es interesante notar que cuando  $k_r$  y  $k_p$  presentan el mismo signo ( $S(k_r) = S(k_p)$ ),  $|V_1(\alpha)| \ll |V_0(\alpha)|$  en el rango completo de la variable torsional. La Figura 3 muestra en términos generales el comportamiento que presentan  $V_0(\alpha)$  y  $V_1(\alpha)$  para esta situación. En esta Figura se puede observar que  $V_0(\alpha)$  presenta un punto crítico a medio camino entre las conformaciones de referencia mientras que la función  $V_1(\alpha)$  es extremadamente pequeña en esa región. Es por tanto evidente que la forma característica de la curva de potencial total está descrita esencialmente por el término  $V_0(\alpha)$  en la Ec.(1). Cuando  $S(k_r) = S(k_p)$ ,  $V_1(\alpha)$  se comporta básicamente como una pequeña corrección a  $V_0(\alpha)$  en una región que además carece de interés para los propósitos que nos hemos planteado en esta tesis.

### 3.4 $V_0(\alpha)$ : Un Potencial Modelo

El uso de  $V_0(\alpha)$  (Ec.(2), Sección 3.3) en lugar de  $V(\alpha)$  presenta múltiples ventajas. La más relevante es que permite obtener una buena estimación de la posición del estado de transición ( $\alpha_0$ ). La función  $V_0(\alpha)$  evaluada en  $\alpha_0$  permite derivar una expresión analítica para barreras torsionales de gran utilidad tanto cualitativa como

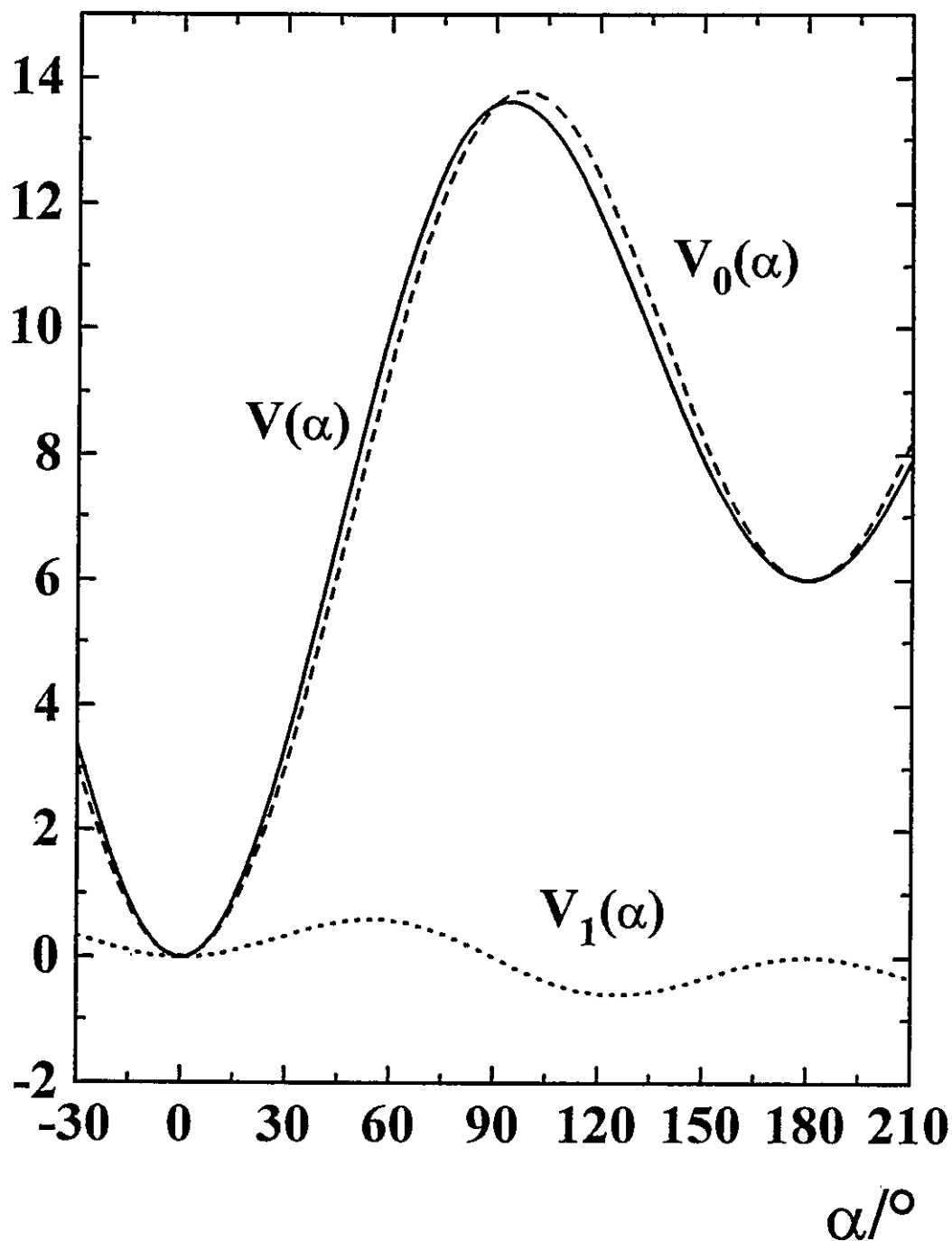


Figura 3. Comparación entre las contribuciones al potencial torsional  $V_0(\alpha)$  (- -) y  $V_1(\alpha)$  (···) para una situación general en que las constantes de fuerza  $k_r$  y  $k_p$  presentan el mismo signo. También se incluye  $V(\alpha)$  (—) para efectos de comparación.

cuantitativamente como veremos en las próximas Secciones.

La posición del estado de transición queda determinada a partir de:

$$\frac{dV_0(\alpha)}{d\alpha} = 0 \Rightarrow \cos \alpha_0 = -\frac{\Delta V^\circ}{(k_r + k_p)}, \quad (1)$$

$\alpha_0$  representa algún punto tan cercano al estado de transición (ET) como  $V_1(\alpha_0) \rightarrow 0$  [9]. La Ec.(1) permite adelantar cualitativamente el efecto de los parámetros del potencial ( $k_r, k_p, \Delta V^\circ$ ) sobre la posición del estado de transición. Puesto que en la mayoría de los casos  $(k_r + k_p) \gg \Delta V^\circ$ , la Ec.(1) muestra que el estado de transición se encuentra en las vecindades de  $\alpha = 90^\circ$ . Es interesante notar que esta expresión refleja correctamente el Postulado de *Hammond* (PH) [14]. El PH ha sido normalmente usado para caracterizar empíricamente estados de transición en términos de conceptos cualitativos tales como *semejante al reactivo* o *semejante al producto* [14]. El Postulado de Hammond establece que cuando  $\Delta V^\circ > 0$ , el ET se encuentra desplazado hacia el producto, mientras que si  $\Delta V^\circ < 0$ , entonces el ET se encontrará desplazado hacia el reactivo [14]. La verificación de estas ideas es inmediata a partir de la Ec.(1). Además queda claro que los conceptos de *semejante al reactivo* y *semejante al producto* no son completamente descritos en términos únicamente de comparaciones energéticas, sino que las constantes de fuerza son también relevantes para tal descripción [13]. Por lo tanto, la Ec.(1) constituye una formulación cuantitativa del Postulado de *Hammond* y diversos índices de semejanza, como el coeficiente de Brønsted que veremos más adelante, pueden ser derivados a partir de ella.

**Barreras de Activación.** Como ya se ha mencionado, en la región del estado de transición el término  $V_1(\alpha)$  es prácticamente cero y por lo tanto se espera que a partir de  $V_0(\alpha_0)$  se obtenga una estimación cuantitativa de la barrera de activación



torsional:

$$\Delta V^\ddagger \equiv V_0(\alpha_0) = \frac{1}{4}(k_r + k_p) + \frac{1}{2}\Delta V^\circ + \frac{(\Delta V^\circ)^2}{4(k_r + k_p)}. \quad (2)$$

Esta ecuación, similar a una propuesta por *Marcus* para estimar barreras de activación en procesos electroquímicos de transferencia electrónica [15-17], muestra que las barreras torsionales están básicamente determinadas por los parámetros  $k_r$  y  $k_p$  (primer término). Por otra parte, esta expresión para las barreras torsionales, ahora vista en términos de la diferencia de energía entre las conformaciones de referencia, es extremadamente útil para formular índices de semejanza que relacionen estas conformaciones con el estado de transición.

En la búsqueda de comportamientos sistemáticos que permitan clasificar reacciones químicas, las relaciones de energía libre, como por ejemplo la relación de *Hammett*, han sido de gran ayuda. En nuestro caso el uso de  $V_0(\alpha)$  nos ha permitido establecer una relación empírica entre la barrera de activación ( $\Delta V^\ddagger$ ) y la energía relativa entre las conformaciones de referencia ( $\Delta V^\circ$ ). La variación entre estos parámetros define al coeficiente de *Brønsted*:

$$\beta \equiv \left( \frac{\partial V_0}{\partial \Delta V^\circ} \right)_{\alpha_0} = \frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial \Delta V^\circ} = \frac{1}{2}(1 - \cos \alpha_0) \quad (3)$$

el cual de acuerdo al postulado de *Leffler* [18] representa una medida del grado de semejanza del estado de transición con respecto al producto de la reacción. Así la Ec.(3) es una forma cuantitativa del postulado de *Leffler* que hasta ahora se había mantenido sobre bases puramente empíricas.

Hemos entregado suficientes argumentos para mostrar que la función  $V_0(\alpha)$  se apro-

xima cuantitativamente al potencial total  $V(\alpha)$ , y permite definir un conjunto de parámetros para caracterizar cualitativamente las reacciones de isomerización que estamos estudiando. Por lo tanto de aquí en adelante será la función que usaremos y nos referiremos a ella simplemente como  $V(\alpha)$  eliminando el subíndice hasta aquí utilizado.

### 3.5 Potencial Torsional: Representación $\omega$

Recordemos que la función de energía potencial definida en el espacio  $\{V, \alpha\}$  viene dada por:

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

En esta sección nos interesa expresar nuestra función potencial en un nuevo espacio, el espacio de las conformaciones  $\{V, \omega\}$  con  $\omega$  definida como la *función conformacional* en la Sección 2.3. Usando  $\omega(\alpha)$  en la Ec.(1) se tiene que el potencial torsional queda definido a través de la siguiente función:

$$V[\omega] = (k_r + k_p)[1 - \omega]\omega + \Delta V^\circ\omega. \quad (2)$$

En el espacio  $\{V, \omega\}$  una reacción química en que coexisten reactivos y productos puede entenderse en forma análoga a la descripción termodinámica de un equilibrio de fase o de mezclas binarias. El uso de la Ec.(2) produce como resultado curvas parabólicas que pueden ser entendidas como una combinación dinámica de dos conformaciones de referencia ponderadas por la variable  $\omega(\alpha)$ .

Es importante mencionar que la representación  $\omega$  es alternativa a la representación

$\alpha$ , luego las propiedades ya definidas en el espacio  $\{V, \alpha\}$  son recuperadas en la nueva representación. Con respecto a la forma que presentan los perfiles de potencial para las situaciones de *doble-pozo* y *doble-barrera* en la representación  $\omega$ , éstos presentan una forma parabólica de tipo *convexa* y *cóncava*, respectivamente. En la Figura 4 se presenta un esquema general de los perfiles de energía en las representaciones  $\alpha$  y  $\omega$ .

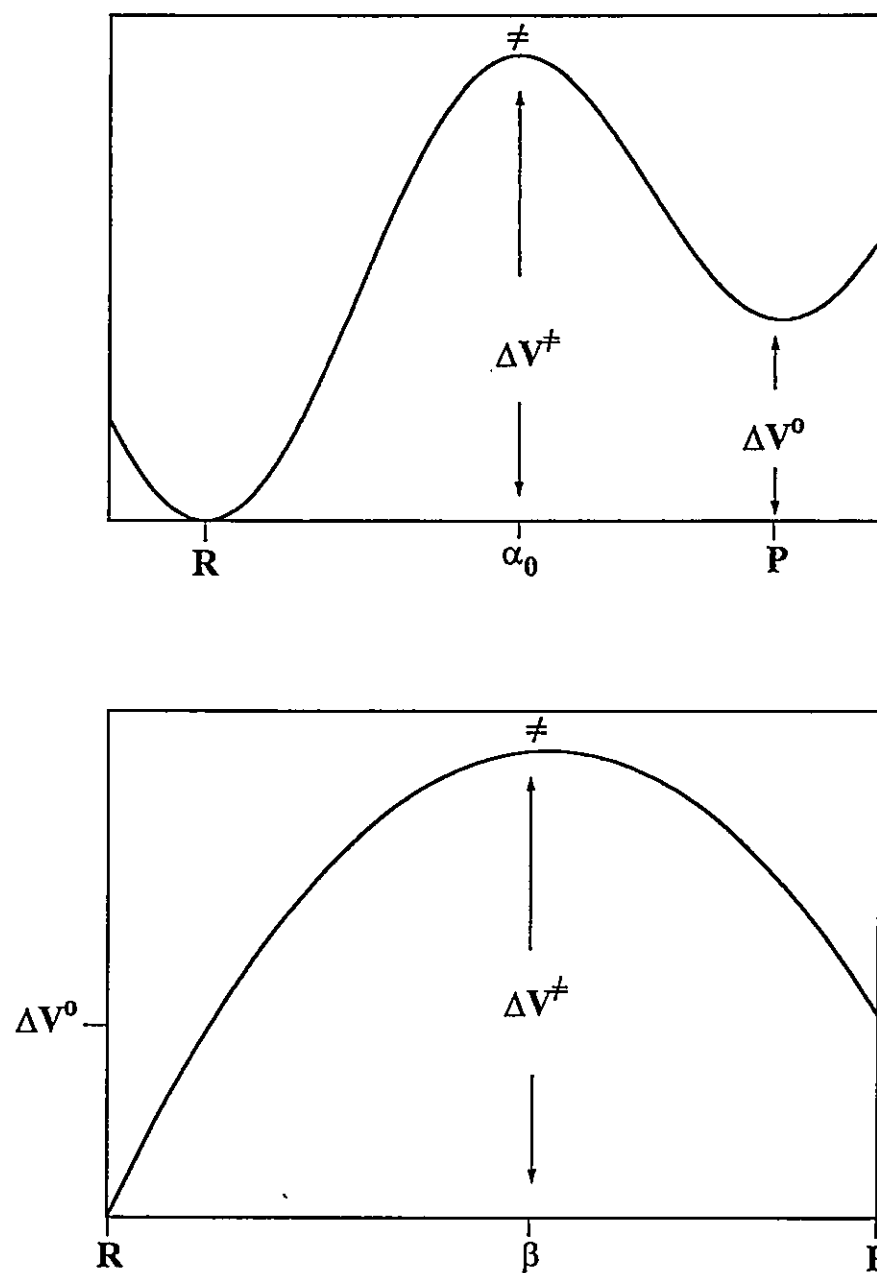


Figura 4a. Esquema general del perfil de energía en la representación  $\alpha$  y  $\omega$  para la situación de *doble-pozo*.

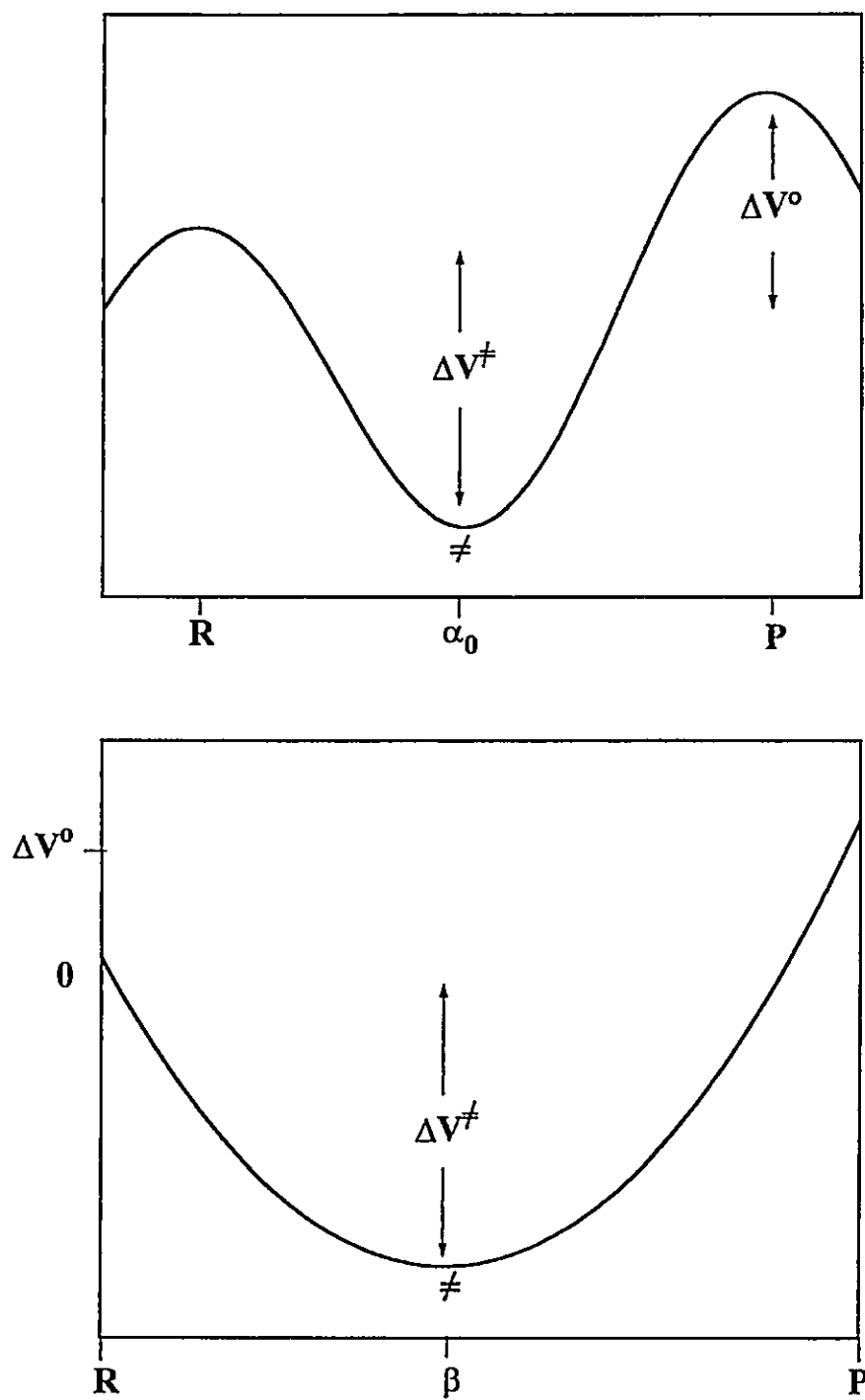


Figura 4b. Esquema general del perfil de energía en la representación  $\alpha$  y  $\omega$  para la situación de *doble-barrera*.

### 3.6 Conclusiones

- Hemos mostrado que el potencial torsional puede ser determinado en la mayoría de los casos usando la función aproximada  $V_0(\alpha)$ . Esta función constituye un potencial modelo que permite derivar expresiones para determinar numéricamente la barrera de activación y la posición del estado de transición, y entregar una formulación cuantitativa del Postulado de *Hammond*.
- Además hemos mostrado que el potencial torsional puede ser descrito en dos tipos de representaciones,  $\alpha$  u  $\omega$  según sea la coordenada torsional escogida. La representación  $\omega$  presenta básicamente la ventaja de su generalidad y sus potenciales aplicaciones en el estudio de diversos tipos de reacciones que no necesariamente involucran movimientos torsionales.

Parte del trabajo presentado en este Capítulo ha sido publicado en los siguientes artículos:

1. "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.
2. "Characterization of Rotational Isomerization Processes in Monorotor Molecules."  
**Gloria I. Cárdenas-Jirón**, Alejandro Toro-Labbé, Ch.W. Bock and Jean Maruani. *Structure and Dynamics of Non-Rigid Molecular Systems*. Y.G. Smeyers (Editor), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, (1995) pp 97-120.

## Referencias

- [1] J. Maruani, A. Hernández-Laguna and Y.G. Smeyers, *J. Chem. Phys.*, **63** (1975) 4515; **76** (1982) 3123 [Erratum **81** (1984) 1519].
- [2] J. Maruani and A. Toro-Labbé, *Can. J. Chem.*, **66** (1988) 1948.
- [3] Y.G. Smeyers, *Introduction to Non-Rigid Molecule Theory*, Adv. Quantum Chem., Vol. 23, Academic Press, New York (1992), pp. 1-77.
- [4] B. Pullman (ed): *Quantum Mechanics of Molecular Conformations*, John Wiley & Sons, New York (1976).
- [5] A. Toro-Labbé and C. Cárdenas-Lailhacar, *Int. J. Quantum Chem.*, **32** (1987) 685.
- [6] A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **180** (1988) 209.
- [7] A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **207** (1990) 247.
- [8] C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, *Theor. Chim. Acta*, **76** (1990) 411.
- [9] G.I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé, *An. Quím.*, **88** (1992) 43.
- [10] G.I. Cárdenas-Jirón y A. Toro-Labbé, *Folia Chimica Theoretica Latina (FCTL)*, **17** (1989) 177.
- [11] G.I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **210** (1990) 279.
- [12] (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.
- [13] Gloria I. Cárdenas-Jirón, J.R. Letelier, J. Maruani and A. Toro-Labbé, *Mol. Eng.*, **2** (1992) 17.
- [14] G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 334.
- [15] R.A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **72** (1968) 891.
- [16] J.R. Murdoch, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 4410.
- [17] B.D. Wladkowski and J.I. Brauman, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 13158.
- [18] J.E. Leffler, *Science*, **117** (1953) 340.

## 4. Propiedades Moleculares Globales

### Resumen del Capítulo

En este Capítulo presentaremos una nueva descripción de los procesos de isomerización usando una coordenada de reacción reducida ( $\omega$ ) que básicamente considera la evolución del peso estadístico de las conformaciones de referencia a lo largo de la variable torsional. Veremos además que la forma analítica que usamos para  $V[\omega]$ , puede aplicarse también al estudio de propiedades electrónicas como potencial químico electrónico y dureza molecular. Estas expresiones nos permitirán establecer por primera vez relaciones analíticas entre una propiedad electrónica (dureza) y la energía torsional, y comprender el comportamiento de los procesos de isomerización rotacional en el espacio  $\{\eta, V\}$ . El procedimiento que mostraremos permitirá además una verificación del Principio de Máxima Dureza y el establecimiento de reglas que muestren la consistencia entre este principio y el Postulado de *Hammond*.



## 4. Propiedades Moleculares Globales

### 4.1 Perfil de Potencial Torsional

En la Sección 3.5 mostramos que un buen modelo de potencial para describir la conversión interna entre dos conformaciones de referencia, reactivo (r) y producto (p), está dado por la siguiente función:

$$V[\omega] = (k_r + k_p)[1 - \omega]\omega + \Delta V^\circ\omega. \quad (1)$$

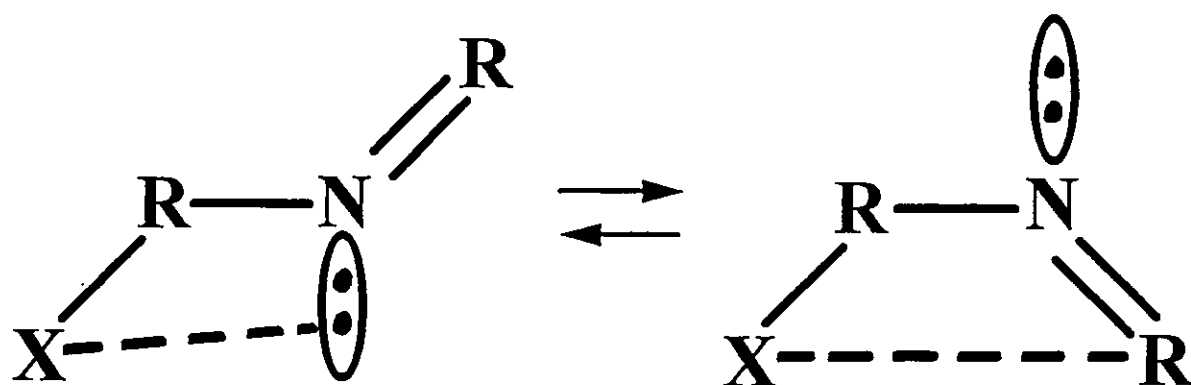
El modelo que hemos presentado para obtener perfiles de energía potencial torsional es ahora usado para racionalizar los cálculos *ab initio* al nivel *Hartree Fock* y post *Hartree Fock* de las distintas moléculas que estudiamos en esta tesis y que presentan una isomerización rotacional del tipo *trans* (t)  $\rightleftharpoons$  *cis* (c).

**Resultados y Discusión.** En esta Sección discutiremos los resultados obtenidos para las moléculas que estudiamos en esta tesis, las que son divididas en dos grupos dependiendo de la forma que presenta la función potencial torsional. (a) moléculas que muestran un potencial de *doble-pozo* en la representación  $\alpha$  o una parábola *convexa* en la representación  $\omega$ , y (b) moléculas que presentan un potencial de *doble-barrera* o una parábola *cóncava* en la representación  $\alpha$  u  $\omega$ , respectivamente. Las series HRNR y FRNR (R=O,S) presentan un potencial de *doble-pozo* mientras que la serie XRRX (X=H,F;R=O,S) muestra un potencial de *doble-barrera* [1-3]. Para todas estas moléculas se realizaron cálculos *ab initio* con optimización de geometrías. Las funciones de energía potencial se construyeron determinando previamente los parámetros  $k_t$ ,  $k_c$  (Sección 3.2) y  $\Delta V^\circ = V[1] - V[0]$  que se resumen en la Tabla 1. Ahora usamos los subíndices *t* y *c* para identificar las conformaciones de referencia *trans* y *cis*, respectivamente. En los próximos párrafos discutiremos

los resultados obtenidos y analizaremos diversos aspectos de los procesos de isomerización rotacional.

(a) **Potenciales doble-pozo.** Las moléculas clasificadas dentro de este tipo de potencial se caracterizan por presentar conformaciones de referencia estables separadas por una barrera de potencial a la cual se le asocia una conformación inestable (*estado de transición*). El análisis de los parámetros  $k_t$  y  $k_c$  (Tabla 1) muestra que tanto la serie de moléculas HRNR (R=O,S) como la serie FRNR (R=O,S) (a excepción de FSNS) presentan un pozo *cis* más agudo que el *trans* ( $k_t > k_c$ ). La razón de esto se debe a la presencia de interacciones específicas intramoleculares, que en el conformero *cis* son de mayor fuerza que en el conformero *trans*. En la conformación *cis* se trata de una interacción entre los átomos terminales, y en el caso *trans* la interacción ocurre entre el átomo de hidrógeno (o flúor) terminal y el par libre que presenta el átomo de nitrógeno (Figura 5). Para las conformaciones *cis* de la serie HRNR, se produce una interacción tipo puente de hidrógeno entre éste y el oxígeno o azufre terminal. Sin embargo, para la conformación *cis* de la serie FRNR ocurre algo diferente, un efecto inductivo hacia el átomo de flúor, debido a la mayor electronegatividad de éste con respecto a los otros átomos de la molécula, es responsable de la interacción intramolecular entre el flúor y el oxígeno (o azufre) terminal.

Por otra parte, los valores del parámetro  $\Delta V^\circ$  muestran que en la serie HRNR los procesos de isomerización *trans*  $\rightleftharpoons$  *cis* son de tipo endoenergéticos, a excepción de HSNS donde el proceso de isomerización es cercanamente isoenergético. En HONO, HONS y HSNO el isómero *trans* es más estable que el *cis*, resultado que se invierte cuando se sustituye el átomo de hidrógeno por un átomo de flúor generando así la serie de moléculas de tipo FRNR. En este caso, se observa que la conformación *cis* es de mayor estabilidad que la *trans* conduciendo a procesos exoenergéticos.



**Figura 5.** Representación de las interacciones específicas intramoleculares que ocurren en la serie de moléculas XRNR ( $X=H,F$ ;  $R=O,S$ ).

La estabilidad opuesta que ocurre para las series HRNR y FRNR se debe al favorecimiento de interacciones intramoleculares específicas de diferente tipo. Como se aprecia en la Figura 5, en el caso de HONO, HONS y HSNO se ve favorecida la interacción  $H \cdots$  par libre (N) en la conformación *trans* sobre la interacción atractiva  $H \cdots O(S)$  terminal en la conformación *cis*. Con respecto a la serie FRNR, en ambas conformaciones, *trans* y *cis*, se produce un efecto inductivo que va desde el oxígeno (o azufre) terminal hacia el átomo de flúor dejando una carga parcial positiva ( $\delta^+$ ) en el átomo de oxígeno (S) y una carga parcial negativa ( $\delta^-$ ) en el flúor. En la conformación *cis* la interacción entre estos átomos terminales se ve favorecida debido a la cercana posición en que se encuentran (Ver parámetros estructurales en Apéndice 3).

Por otra parte, para la serie HRNR la sustitución de oxígeno por azufre (HONO  $\rightarrow$  HONS; HONO  $\rightarrow$  HSNO) produce una disminución del valor de  $\Delta V^\circ$ , ya sea si la sustitución ocurre en posición torsional (HSNO) o terminal (HONS). La sustitución de los dos átomos de oxígeno por dos átomos de azufre (HONO  $\rightarrow$  HSNS) produce un valor  $\Delta V^\circ = -0.16 \text{ kcal/mol}$  indicando que ambos isómeros, *trans* y *cis*, energéticamente son cercanamente iguales. A diferencia de la serie HRNR, la serie FRNR no presenta una clara correlación entre el efecto de la sustitución de oxígeno por azufre y la estabilidad relativa de los isómeros.

Debido a que las ocho moléculas analizadas en esta Sección presentan curvas resultantes para  $V[\omega]$  muy similares, a modo de ilustración presentamos en la Figura 6a las curvas de potencial a lo largo de  $\omega$  obtenidas para ácido nitroso (HONO), ácido ditionitroso (HSNS) y nitrosil hiperfluorito (FONO). En la Figura 6a se observa en todos los casos parábolas convexas que difieren básicamente en la energía que alcanza el máximo asociado al estado de transición y en la diferencia de energía entre las conformaciones de referencia, *trans* ( $\omega = 0$ ) y *cis* ( $\omega = 1$ ).

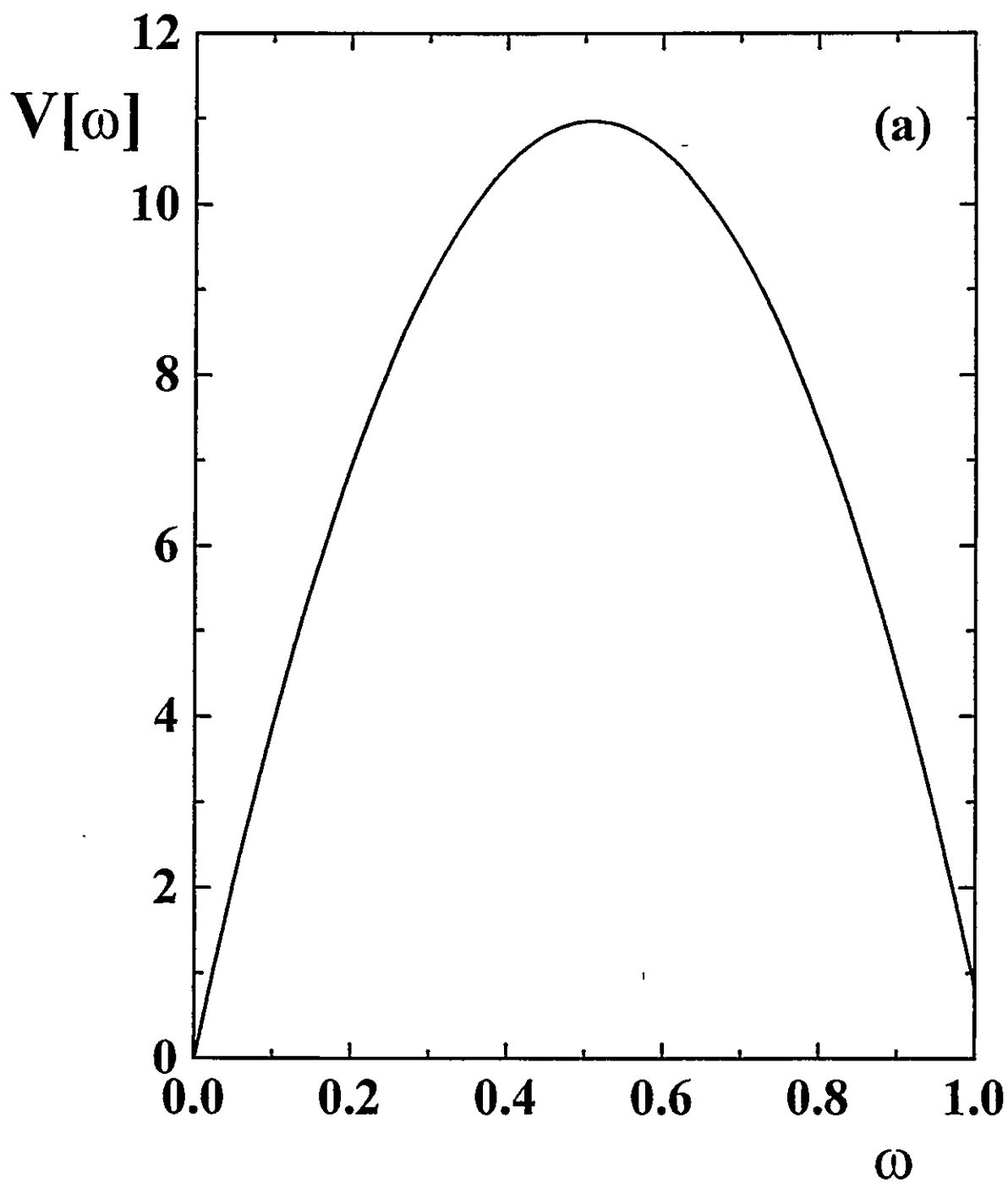


Figura 6a. Perfiles de Potencial Torsional ( $V[\omega]$ ) de: (a) HONO, (b) HSNS y (c) FONO. Energías están dadas en *kcal/mol*.

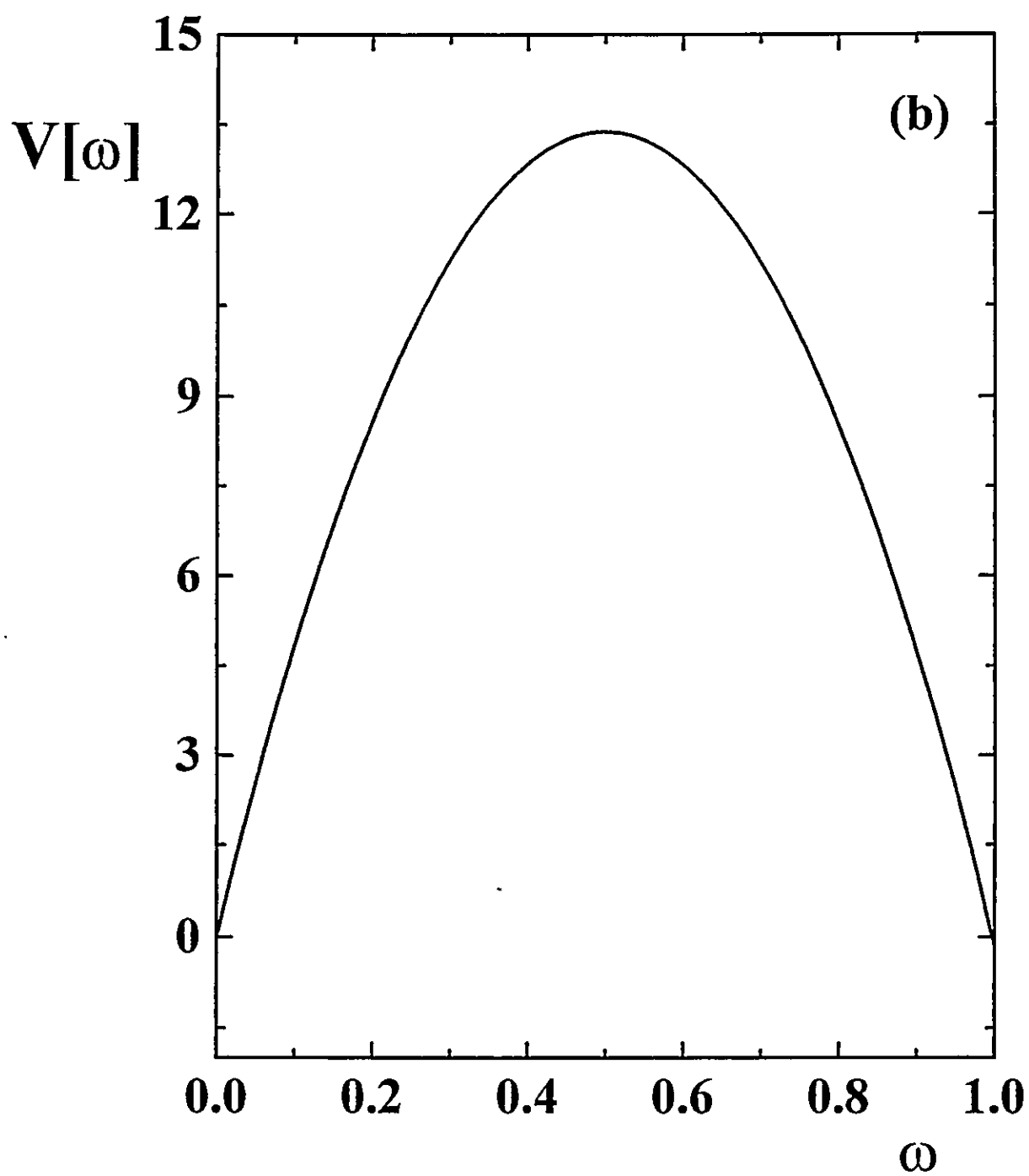


Figura 6a. Continuación.

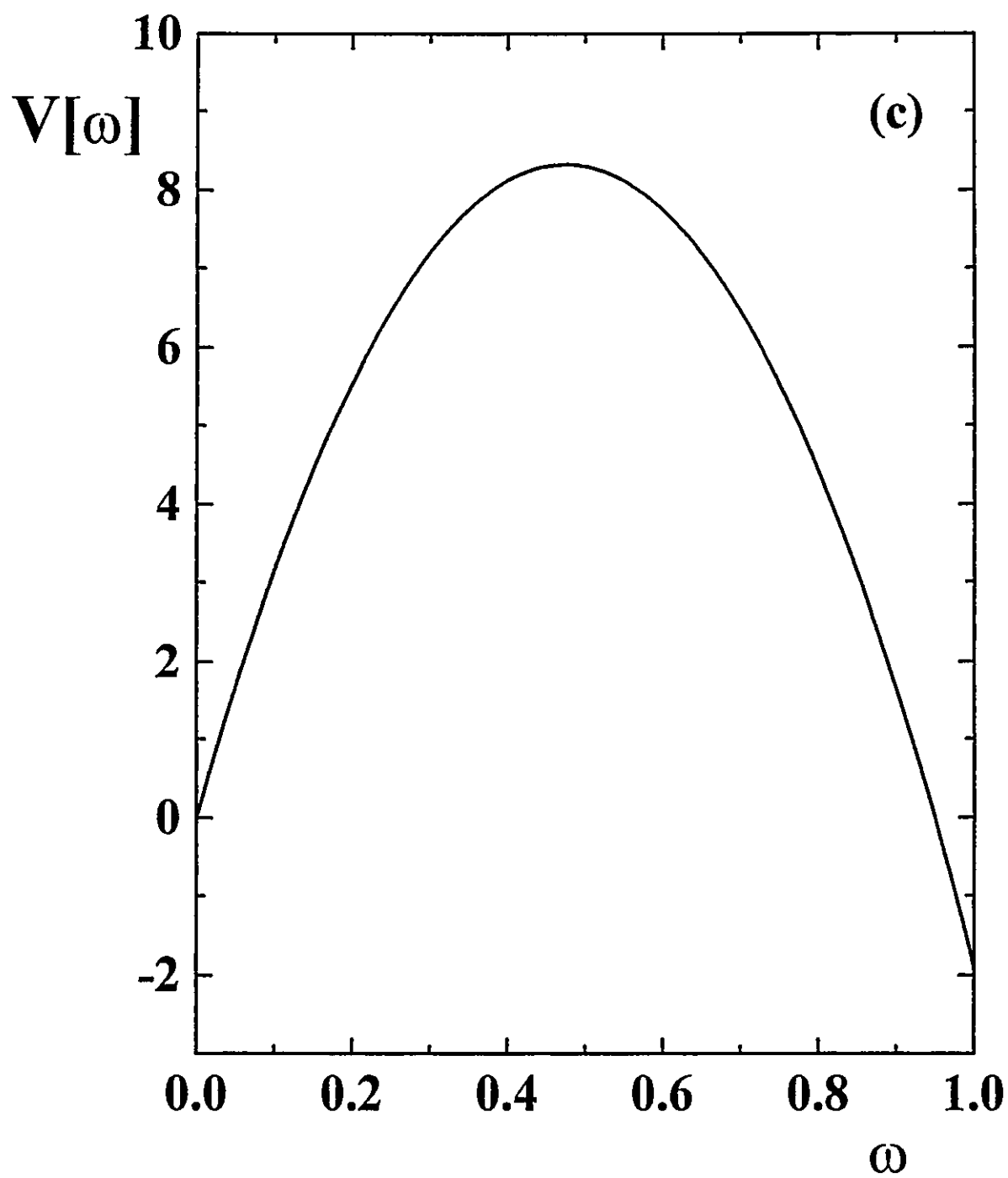


Figura 6a. Continuación.

Tabla 1. Parámetros ( $k_t, k_c$ ) ( $\text{kcal/mol}\cdot\text{rad}^2$ ) y  $\Delta V^\circ$  ( $\text{kcal/mol}$ ) usados para definir  $V[\omega]$ . Las funciones base corresponden a: <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*, <sup>e</sup> 6-31+G\*.

	$k_t$	$k_c$	$\Delta V^\circ$
<i>doble-pozo</i>			
HONO <sup>a</sup>	19.03	23.17	0.83
HONS <sup>b</sup>	23.37	29.13	0.38
HSNO <sup>b</sup>	18.19	21.49	0.44
HSNS <sup>b</sup>	26.00	27.83	-0.15
FONO <sup>a</sup>	15.73	21.26	-1.88
FONS <sup>c</sup>	18.11	21.85	-1.51
FSNO <sup>c</sup>	25.83	34.07	-2.21
FSNS <sup>c</sup>	31.13	26.30	-7.34
<i>doble-barrera</i>			
HOOH <sup>b</sup>	-2.88	-13.81	7.97
HOOF <sup>d</sup>	-10.39	-17.03	-0.44
FOOF <sup>d</sup>	-11.22	-39.50	5.31
HSOH <sup>d</sup>	-8.95	-18.77	2.75
HSSH <sup>e</sup>	-10.06	-18.81	2.48

(b) Potenciales doble-barrera. Las moléculas que presentan potenciales de *doble-barrera* se caracterizan por tener una conformación estable *gauche* y sus conformaciones de referencia, *trans* y *cis*, se ubican en máximos de energía ( $k_t, k_c < 0$ ). En la Tabla 1 se incluyen los resultados de los parámetros ( $k_t, k_c, \Delta V^\circ$ ) para la serie de moléculas XRRX (X=H,F;R=O,S). Al igual que ocurre en las especies que



presentan potencial de *doble-pozo*, se observa que en las cinco moléculas que tienen un potencial de *doble-barrera* se tiene que  $k_c > k_t$ . Como ya mencionamos en los párrafos anteriores, la presencia de interacciones específicas intramoleculares es la responsable de estos resultados.

Los valores obtenidos para  $\Delta V^\circ$  a lo largo de la serie XRRX indican que para todas las moléculas, a excepción de HOOF, la conformación de referencia *trans* es de menor energía que la conformación *cis* y por lo tanto, como veremos más adelante en el Capítulo 5, la barrera *trans*, que representa la diferencia de energía entre el estado estable *gauche* y la conformación *trans*, es menor que la correspondiente barrera *cis*. Finalmente podemos mencionar que el efecto que provoca la sustitución de oxígeno por azufre ( $\text{HOOH} \rightarrow \text{HSOH} \rightarrow \text{HSSH}$ ) se manifiesta en una reducción del valor de  $\Delta V^\circ$ . El mismo resultado se había obtenido para la serie HRNR. Con respecto al efecto producido con la sustitución de hidrógeno por flúor en el parámetro de estabilidad relativa, no se encuentra correlación alguna igual a lo observado en la serie FRNR.

A modo de ilustración, se presenta en la Figura 6b la representación  $\omega$  del potencial torsional para las moléculas HOOH, HOOF y HSSH. Se observa que las curvas de potencial corresponden en todos los casos a parábolas cóncavas con un mínimo de energía el cual corresponde a la conformación estable *gauche*. Las curvas resultantes para el resto de las moléculas con potencial de *doble-barrera* presentan parábolas similares.

#### 4.2 Perfil de Potencial Químico Electrónico

El perfil de potencial químico ( $\mu$ ) es definido como el cambio que presenta el potencial químico de una especie con la coordenada de reacción. El perfil de  $\mu$  a

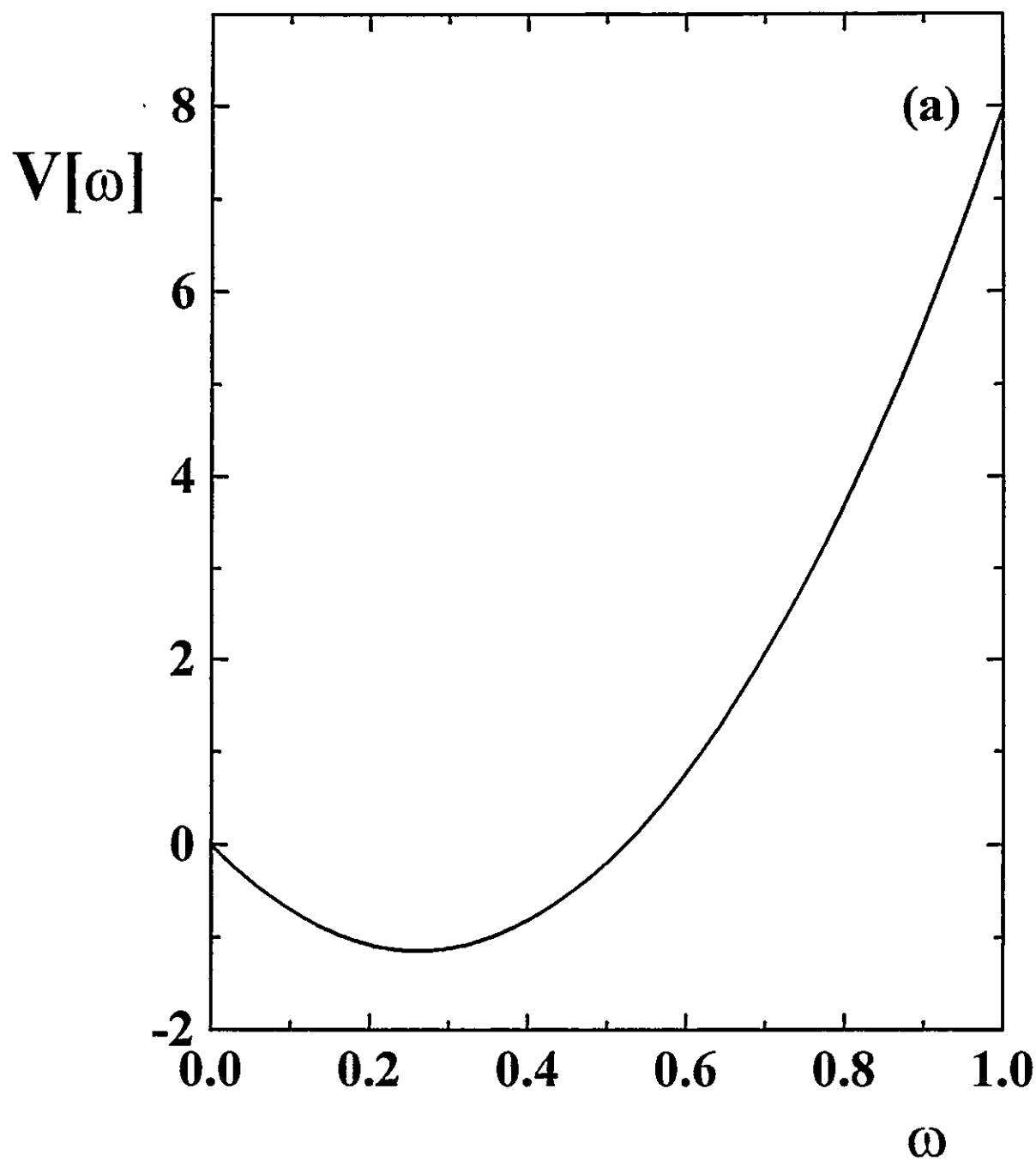


Figura 6b. Perfiles de Potencial Torsional ( $V[\omega]$ ) de: (a) HOOH, (b) HOOF y (c) HSSH. Energías están dadas en *kcal/mol*.

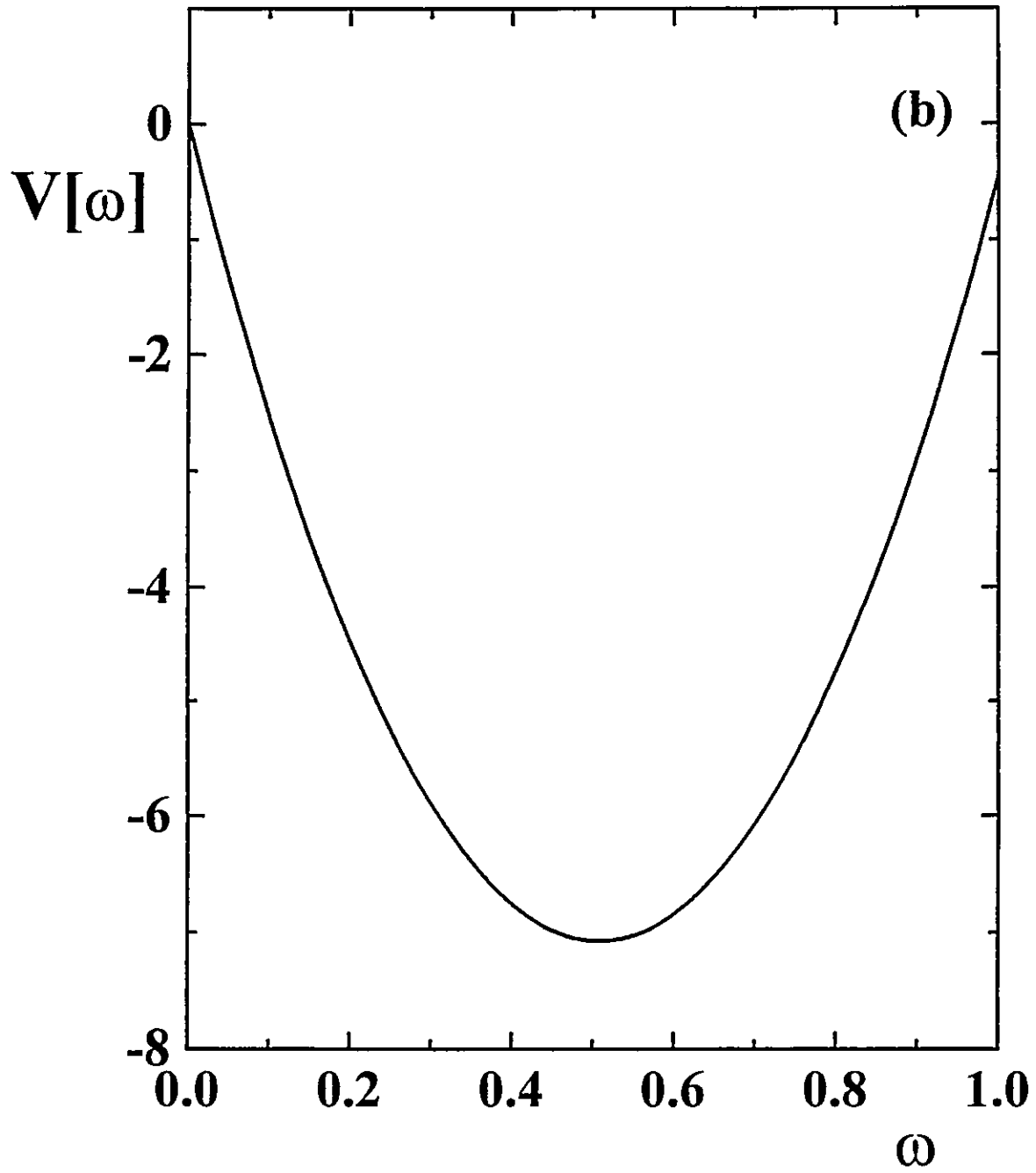


Figura 6b. Continuación.

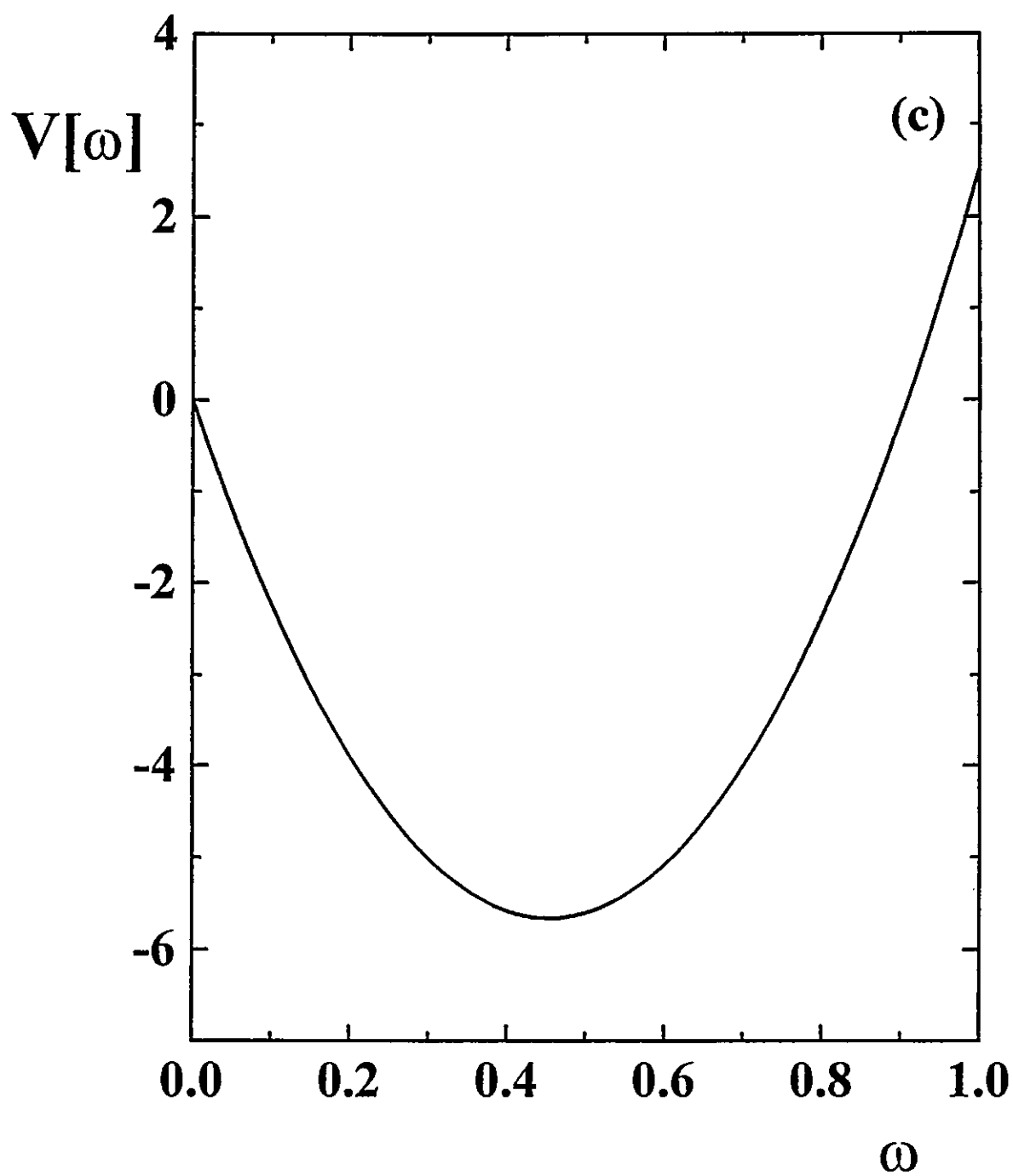


Figura 6b. Continuación.

lo largo de  $\omega$  se obtiene usando el mismo procedimiento que ha sido definido para el potencial de torsión ( $V[\omega]$ ) en la Ec.(1) de la Sección 4.1:

$$\mu[\omega] = (\mu_r + \mu_p)[1 - \omega]\omega + \Delta\mu^\circ\omega, \quad (1)$$

donde  $\Delta\mu^\circ$ ,  $\mu_r$  y  $\mu_p$  son los parámetros que definen  $\mu[\omega]$  y tienen el mismo significado que  $\Delta V^\circ$ ,  $k_r$  y  $k_p$  tienen para  $V[\omega]$ . La Ec.(1) es válida ya que  $\mu$ , al igual que  $V$ , es una propiedad global escalar y puede ser representada por cualquier función que cumpla con los requerimientos exigidos por los elementos de simetría de la molécula. En particular, una forma analítica aceptable es aquella que ha sido utilizada para representar  $V[\omega]$ . Al igual que para el potencial torsional, se encuentra para  $\mu$  que el primer término de la Ec.(1) describirá una parábola simétrica con respecto a  $\omega = \frac{1}{2}$ , mientras que el segundo término es una línea recta a lo largo de  $\omega$ .

**Resultados y Discusión.** Para ilustrar la dependencia en  $\omega$  del potencial químico electrónico, consideramos seis moléculas representativas entre las trece moléculas que estudiamos en esta tesis. HONO, HSNS y FONO se han escogido entre las moléculas que presentan un potencial de *doble-pozo* [2]. HOOH, HOOF y HSSH se han escogido para representar la situación opuesta de *doble-barrera* [2]. El potencial químico se ha obtenido a través de la combinación del teorema de *Koopmans* y la aproximación de diferencias finitas, lo que conduce a  $\mu = (\epsilon_{LUMO} + \epsilon_{HOMO})/2$  (ver Capítulo 2) [4-9]. El procedimiento para determinar  $\mu_t$  y  $\mu_c$  es análogo al usado para el potencial torsional en la obtención de  $k_t$  y  $k_c$  y es descrito en la Sección 3.2. El parámetro  $\Delta\mu^\circ = \mu[1] - \mu[0]$  es luego usado junto a  $(\mu_t, \mu_c)$  en la Ec.(1) para determinar la dependencia conformacional de  $\mu[\omega]$ . En la Tabla 2 se muestran los valores numéricos de estos parámetros para las seis moléculas que analizamos en esta Sección.

Tabla 2. Datos de entrada ( $\mu_t, \mu_c$ ) ( $kcal/mol\cdot rad^2$ ) y  $\Delta\mu^o$  ( $kcal/mol$ ) usados para definir  $\mu[\omega]$ . Funciones base utilizadas: <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*, <sup>e</sup> 6-31+G\*.

	$\mu_t$	$\mu_c$	$\Delta\mu^o$
<i>doble-pozo</i>			
HONO <sup>a</sup>	-7.51	-0.10	9.44
HSNS <sup>b</sup>	-14.60	-10.88	-2.65
FONO <sup>a</sup>	-9.60	-25.05	-1.21
<i>doble-barrera</i>			
HOOH <sup>b</sup>	-11.68	3.22	-11.55
HOOF <sup>d</sup>	-12.94	-6.28	-2.39
HSSH <sup>e</sup>	-11.68	-9.19	-0.89

En la Figura 7a se muestran los resultados obtenidos del potencial químico para HONO, HSNS y FONO; y en la Figura 7b se presentan aquellos obtenidos para las moléculas HOOH, HOOF y HSSH. En ambas Figuras se puede observar que en todos los casos el potencial químico no permanece constante a lo largo de la coordenada  $\omega$ . En HSNS y FONO (potenciales *doble-pozo*) el potencial químico presenta un valor máximo en las conformaciones de referencia *trans* y *cis* (Figura 6a) y un mínimo en  $\omega = 0.55$  y  $\omega = 0.52$ , respectivamente. Sin embargo, siendo HONO del mismo grupo de potenciales, éste presenta un comportamiento diferente. En HONO se encuentra que  $\mu$  disminuye sin pasar a través de un extremo en la región del estado de transición, alcanzando un mínimo en la conformación *cis*. Por otra parte, HOOF y HSSH presentan valores máximos de  $\mu$  en las conformaciones de referencia y alcanzan un valor mínimo en  $\omega = 0.56$  y  $\omega = 0.52$ , respectivamente (Figura 7b). Al igual que ocurre en HONO, la molécula HOOH presenta una función  $\mu[\omega]$  decreciente obteniendo su valor mínimo en la conformación *cis*.

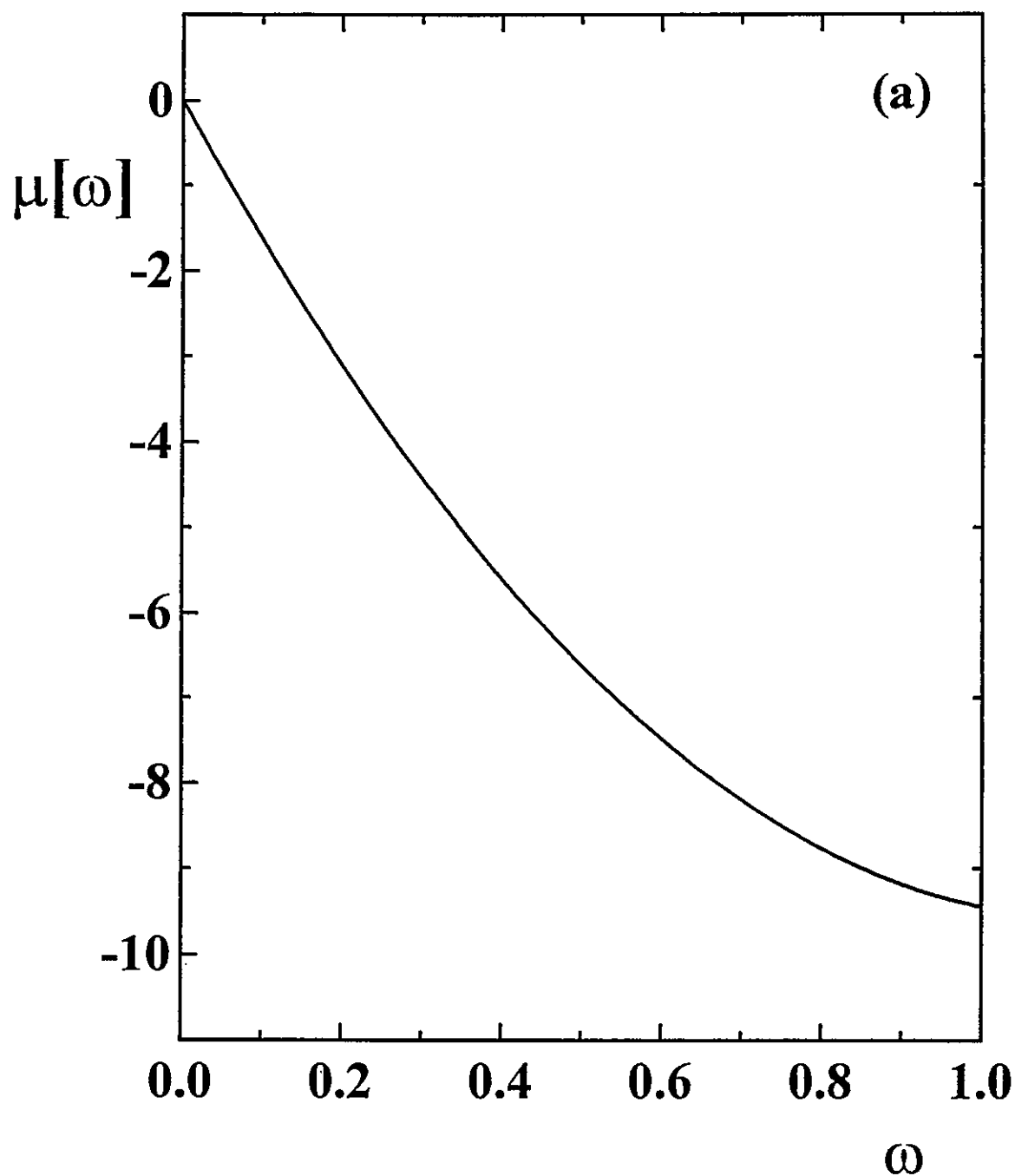


Figura 7a. Perfiles de Potencial Químico Electrónico ( $\mu[\omega]$ ) de: (a) HONO, (b) HSNS y (c) FONO. Valores de  $\mu$  dados en kcal/mol.

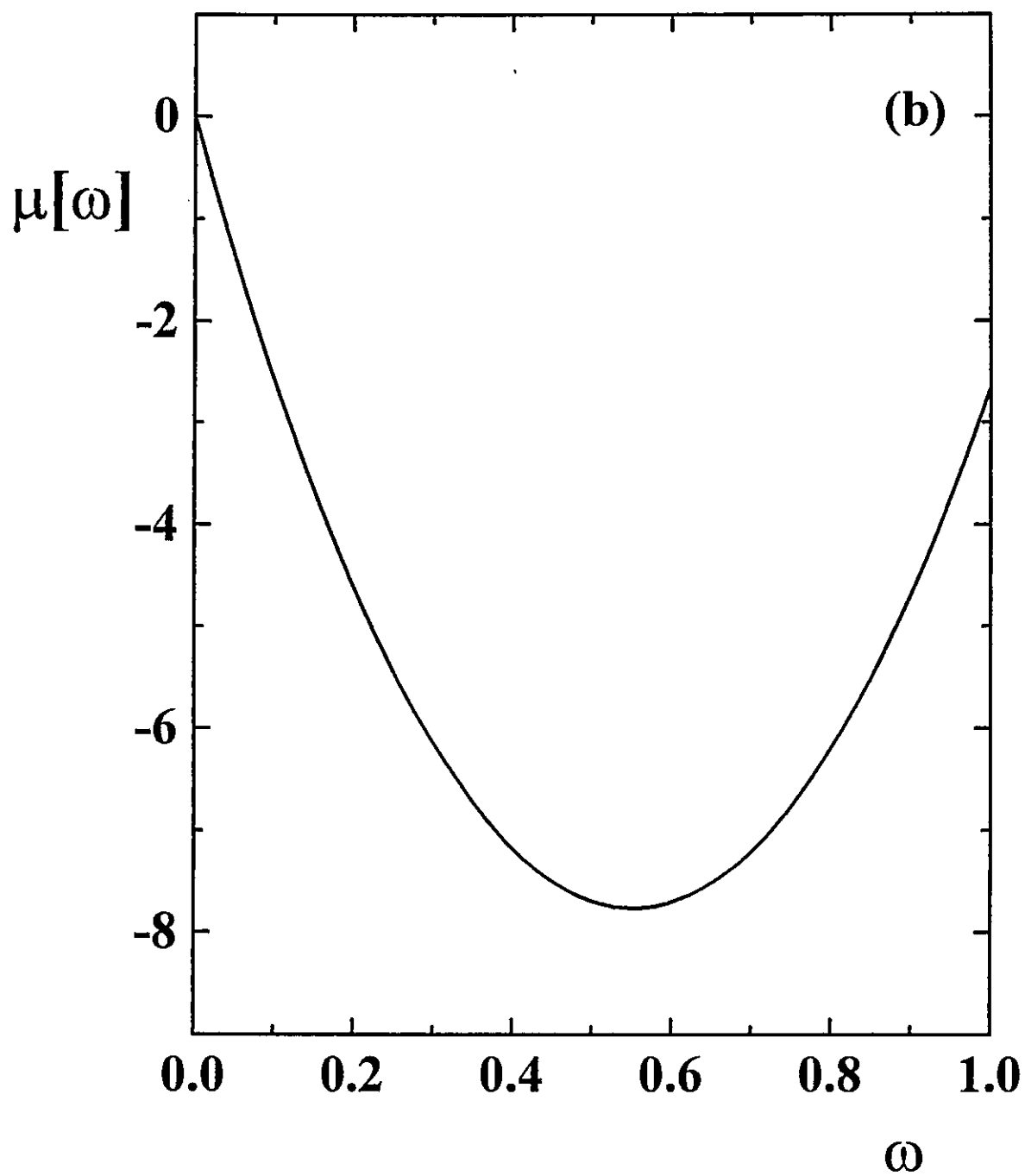


Figura 7a. Continuación.



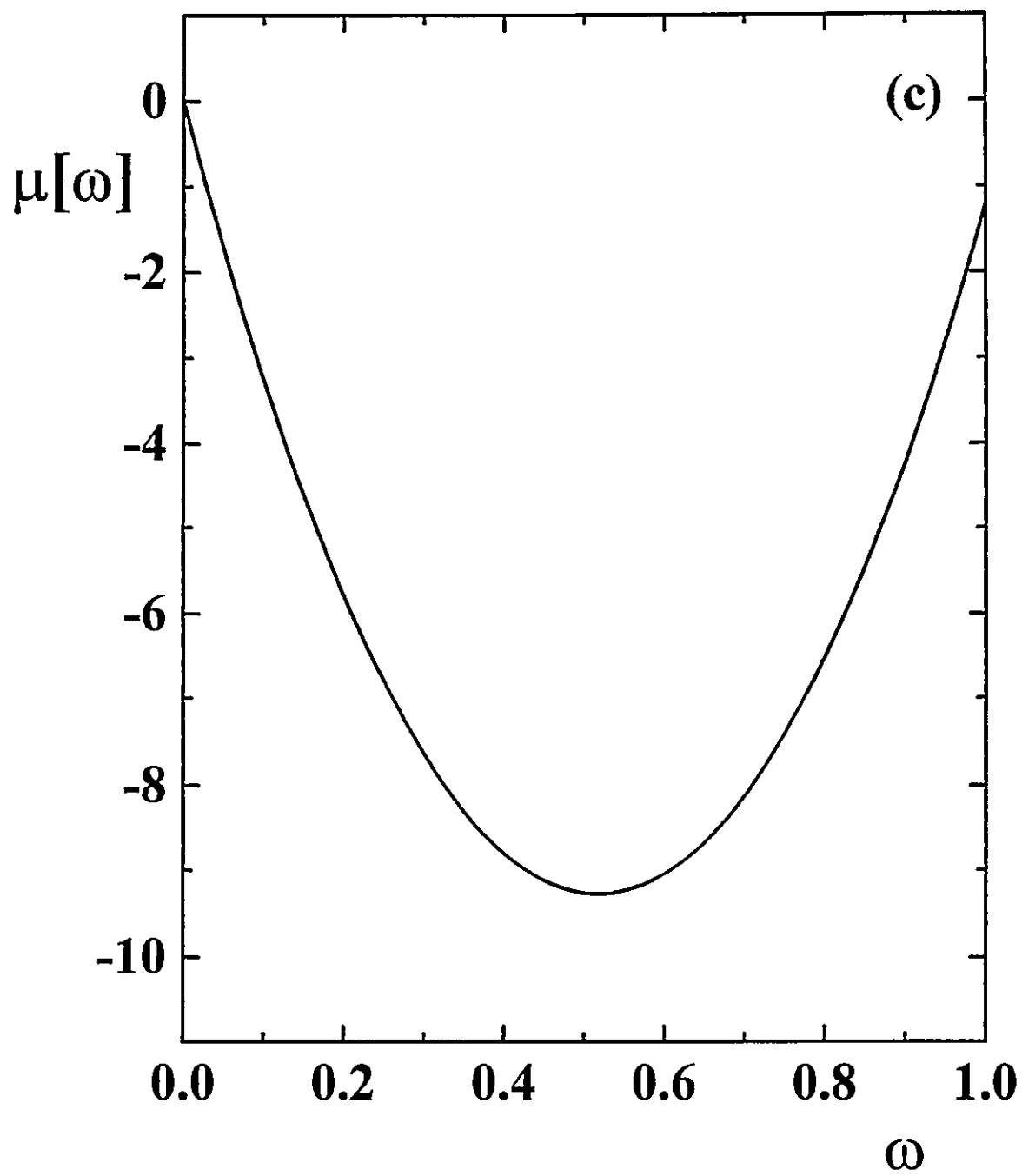


Figura 7a. Continuación.

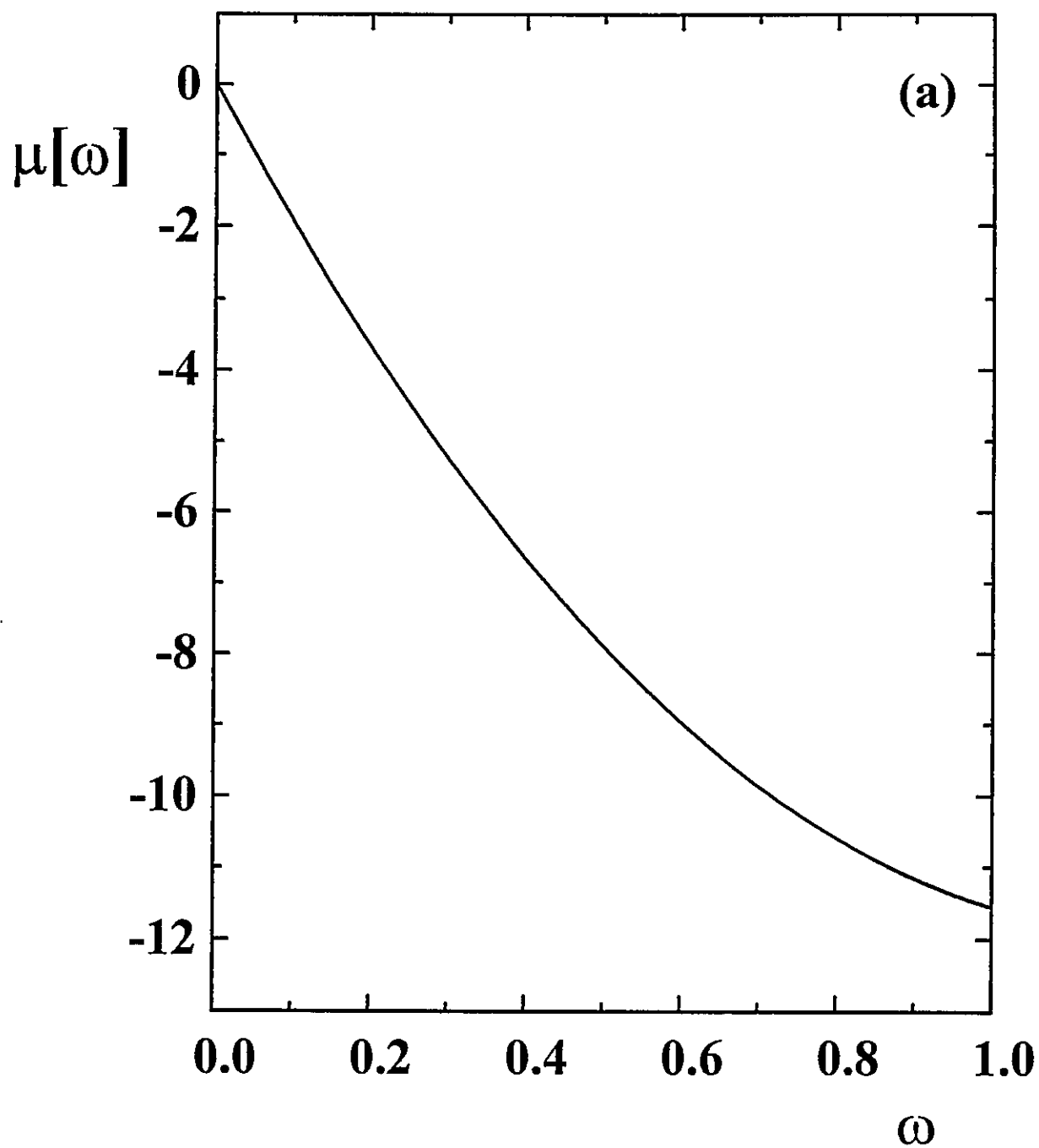


Figura 7b. Perfiles de Potencial Químico Electrónico ( $\mu[\omega]$ ) de: (a) HOOH, (b) HOOF y (c) HSSH. Valores de  $\mu$  dados en *kcal/mol*.

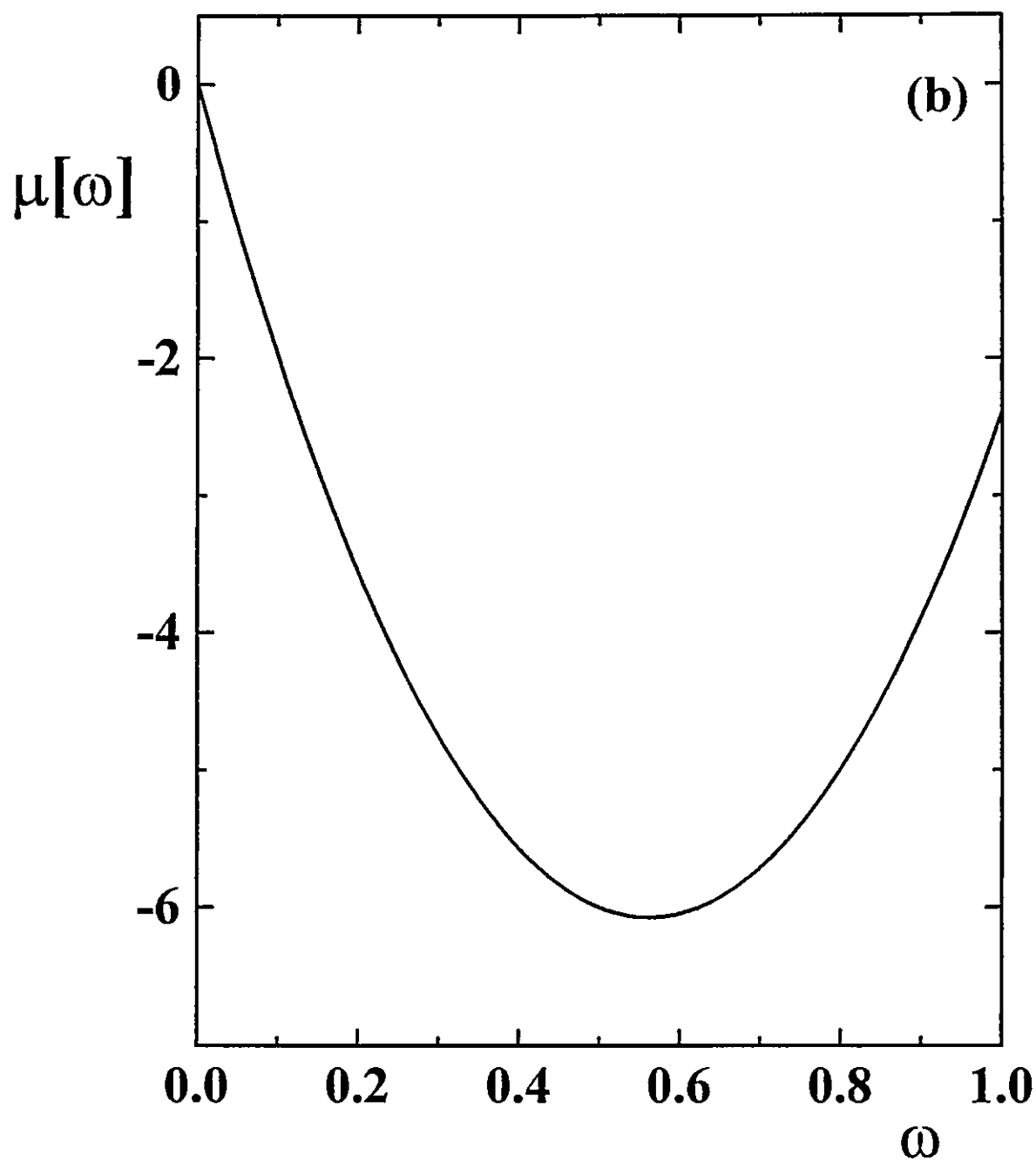


Figura 7b. Continuación.

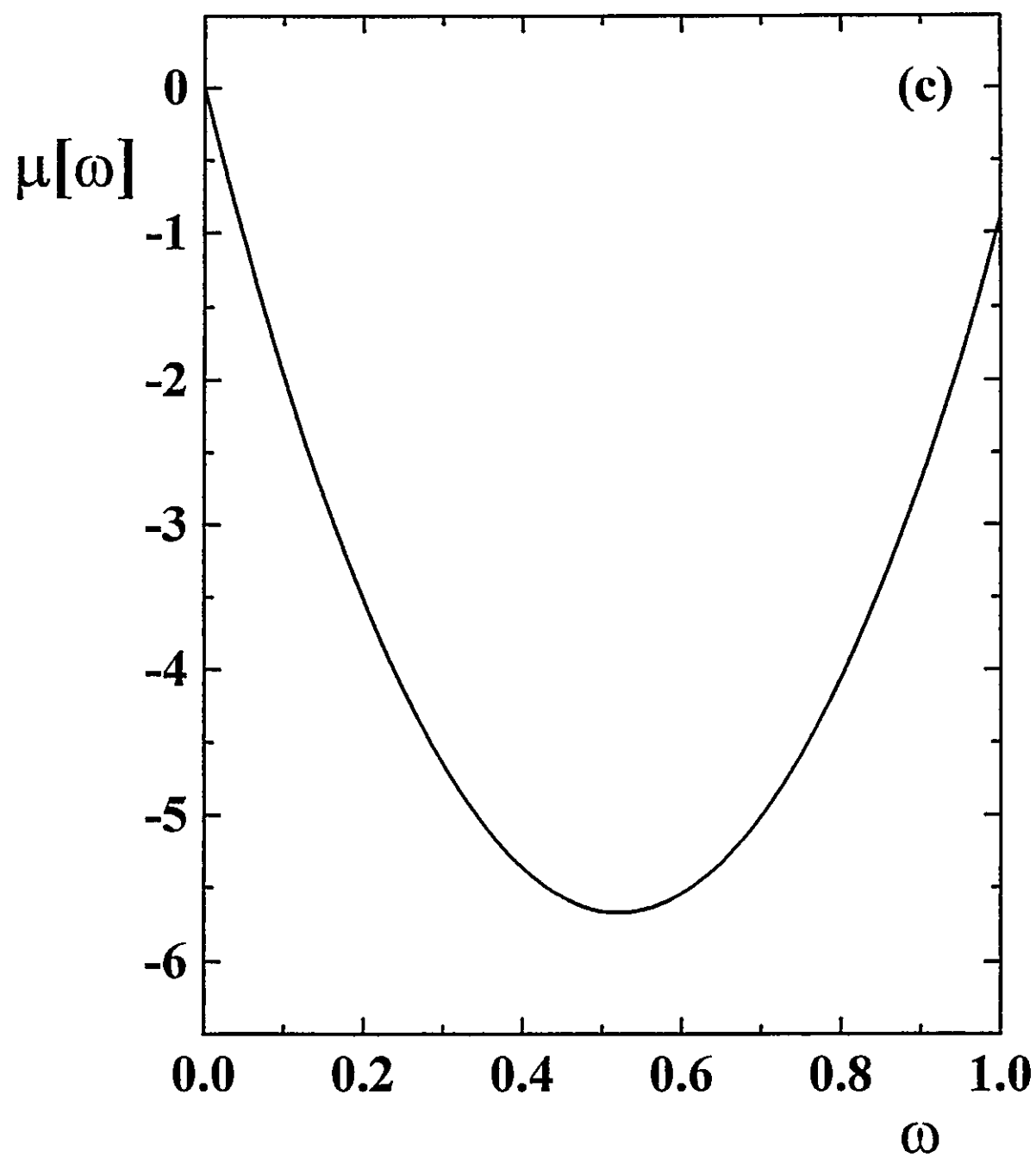


Figura 7b. Continuación.

Estos resultados sugieren que el comportamiento de  $\mu[\omega]$  a lo largo de  $\omega$  tiene relación con la planaridad de las especies. Las conformaciones planas *trans* y *cis* presentan, para la mayoría de las moléculas, mayor potencial químico que las especies no planas (estado de transición o *gauche*). Se sabe que la densidad electrónica puede deslocalizarse con mayor facilidad en una molécula de mayor planaridad, lo que sugiere que existan regiones dentro de la molécula de mayor densidad electrónica y que por lo tanto se encuentren disponibles para interactuar con especies electrófilas. Recordando que el potencial químico electrónico es la tendencia de escape de la nube electrónica (Sección 3.1) y tomando en cuenta el argumento anterior, se debe esperar que siempre los isómeros *trans* y *cis* presenten un valor de potencial químico más alto que cualquier otra conformación no plana. Por otra parte, el hecho que, en todos los casos estudiados, la conformación *trans* tenga un valor de  $\mu$  mayor que la conformación *cis* se explicaría en términos de las interacciones específicas intramoleculares presentes.

### 4.3 Perfil de Dureza Molecular

Nuevamente escogemos la forma analítica usada en  $V[\omega]$  y  $\mu[\omega]$  para definir el perfil de dureza molecular porque  $\eta$  es una propiedad global escalar al igual que  $V$  y  $\mu$ . Por lo tanto escribimos [1-3]:

$$\eta[\omega] = (\ell_r + \ell_p)[1 - \omega]\omega + \Delta\eta^\circ\omega, \quad (1)$$

donde  $\Delta\eta^\circ$ ,  $\ell_r$  y  $\ell_p$  son los parámetros que definen  $\eta[\omega]$  y, al igual que en el potencial químico, éstos tienen el mismo significado que  $\Delta V^\circ$ ,  $k_r$  y  $k_p$  presentan para  $V[\omega]$ .

**Resultados y Discusión.** Al igual que en los casos anteriores, a modo de ilustración discutiremos en esta Sección los resultados obtenidos de los perfiles de dureza

molecular solamente en algunas moléculas debido a la gran similitud en los restantes sistemas estudiados, sin embargo en el Apéndice XX se incluyen Tablas que contienen los parámetros que definen  $\eta[\omega]$ . Con el objeto de simplificar la discusión en esta Sección, continuaremos con la clasificación de las moléculas en términos de *doble-pozo* y *doble-barrera*. Para el grupo de *doble-pozo* hemos considerado analizar los resultados de HONO, HSNS y FONO [1,2]. Con respecto al grupo de *doble-barrera*, escogimos las moléculas HOOH, HOOF y HSSH [1,2]. Los parámetros que usamos para construir  $\eta[\omega]$  están dados en la Tabla 3 y los perfiles de dureza resultantes para las seis moléculas escogidas se muestran en la Figura 8. En la Figura 8a se presentan las curvas pertenecientes a las moléculas de *doble-pozo* y en la Figura 8b se muestran las correspondientes a *doble-barrera*. Los resultados de  $\ell_t$  y  $\ell_c$  que se dan en la Tabla 3 muestran que éstos presentan signos opuestos a los parámetros  $k_t$  y  $k_c$  mostrados en la Tabla 1 de la Sección 4.1, indicando que las curvaturas de las conformaciones de referencia presentan un comportamiento opuesto.

En el caso de las moléculas que presentan un potencial de *doble-pozo* (Figura 8a), nuevamente los perfiles de dureza presentan parábolas invertidas con respecto a lo que se observó en la Sección 4.1 para el potencial torsional. Mientras en el perfil de  $V[\omega]$  se obtienen mínimos para las conformaciones de referencia y un máximo para el estado de transición, en el perfil de  $\eta[\omega]$  se obtienen dos máximos y un mínimo, respectivamente. Se infiere de los resultados obtenidos, que la estabilidad energética está asociada a una mayor dureza, y por el contrario la menor estabilidad se asocia a una mínima dureza.

En la Figura 8b se observa lo que ocurre en las moléculas de *doble-barrera*. La comparación de estos resultados con los que aparecen en la Figura 6b de la Sección 4.1 para el potencial torsional indican que el estado *gauche* de mínima energía muestra un máximo en dureza, y por el contrario las conformaciones de referencia

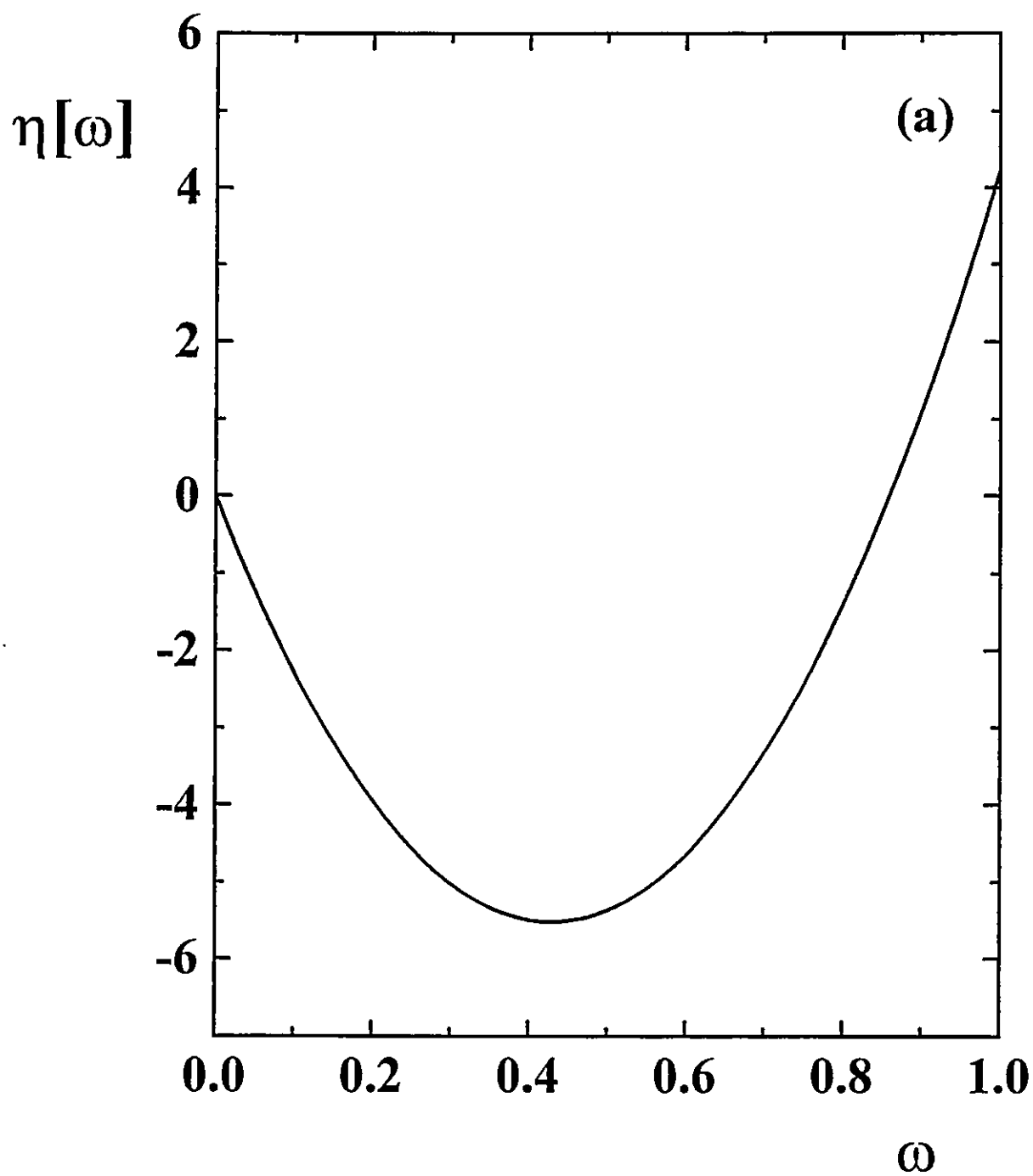


Figura 8a. Perfiles de Dureza Molecular ( $\eta[\omega]$ ) para: (a) HONO, (b) HSNS y (c) FONO. Valores de  $\eta$  dados en *kcal/mol*.

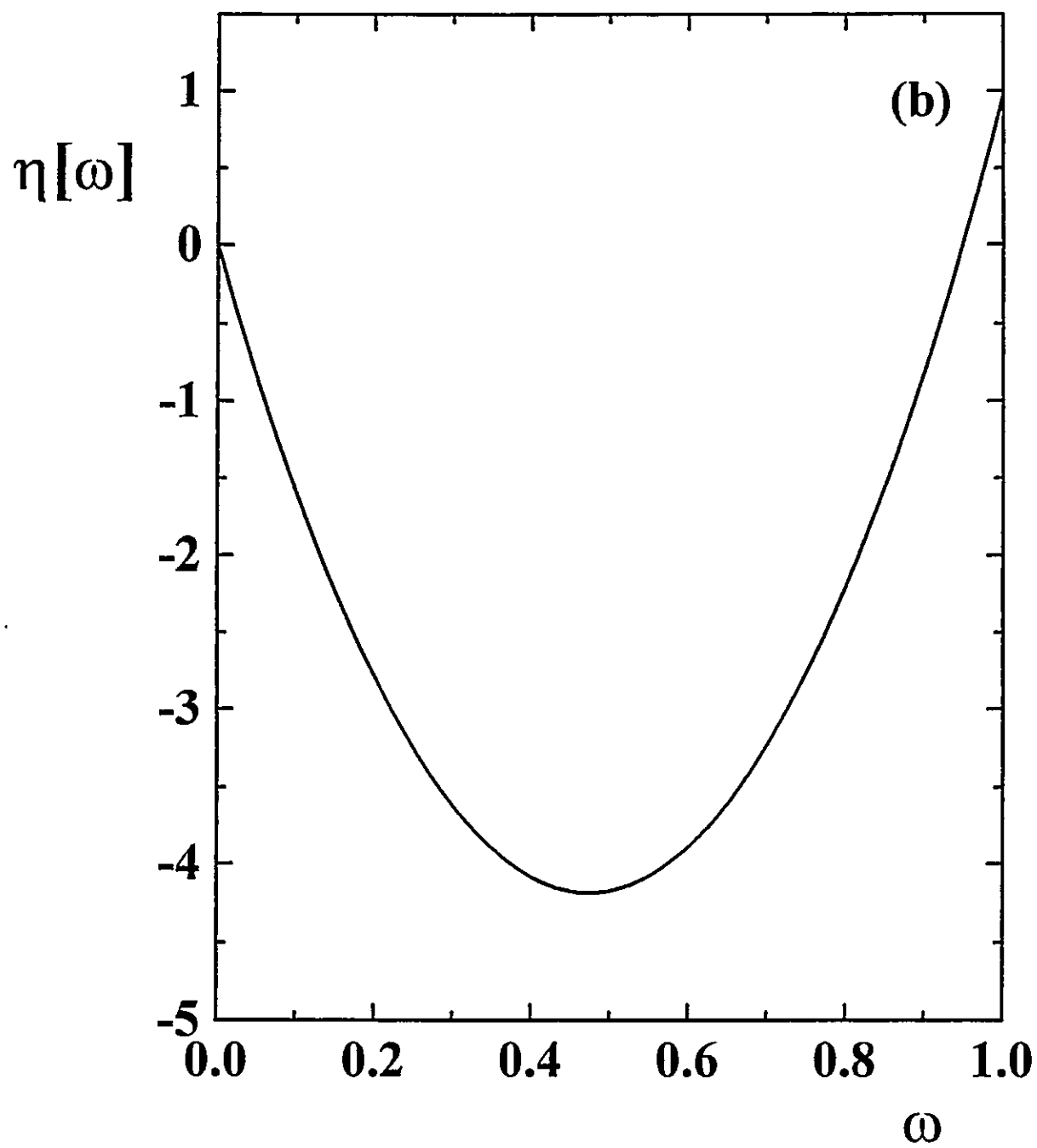


Figura 8a. Continuación.



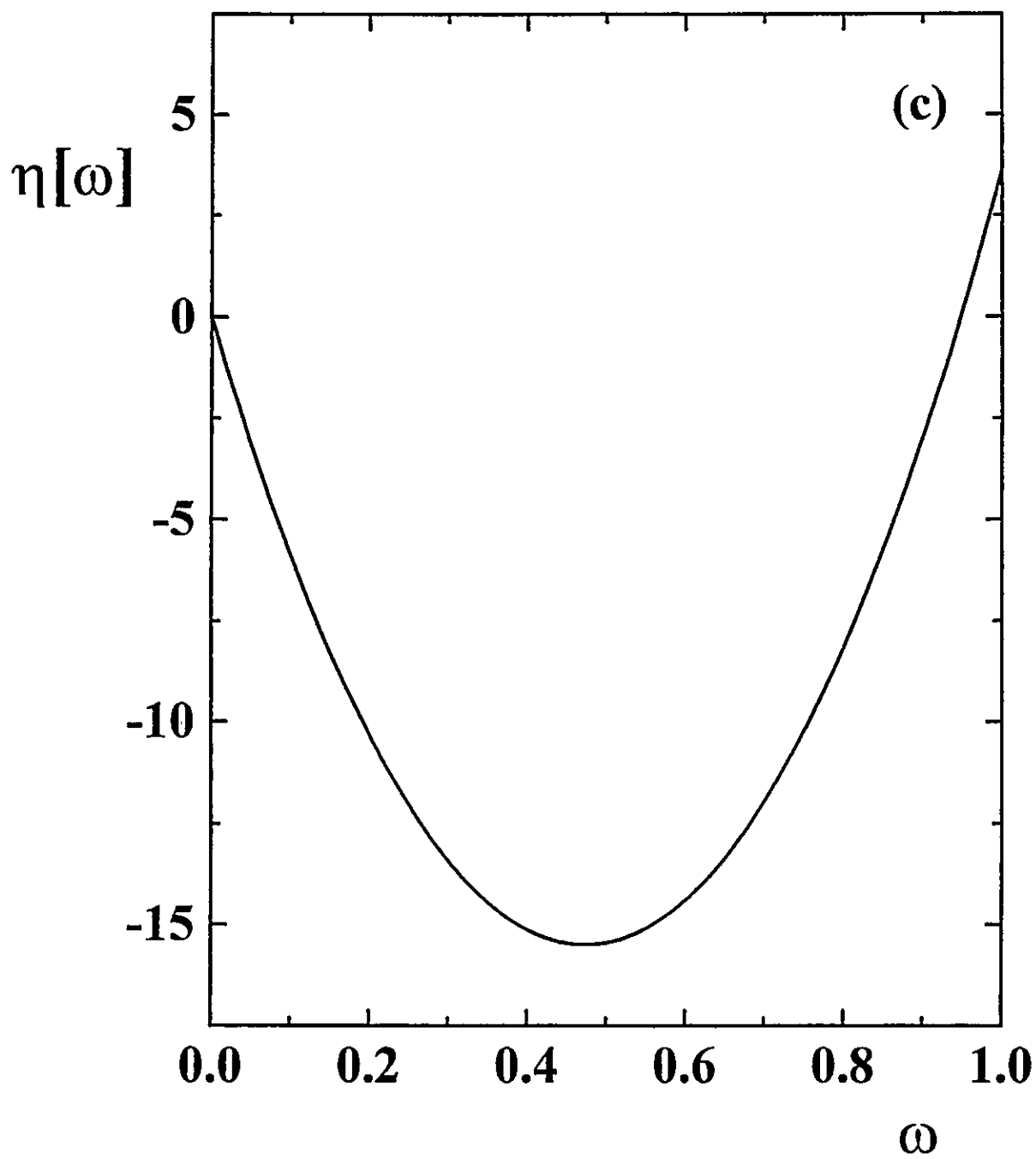


Figura 8a. Continuación.

*trans* y *cis* que son máximos de energía, muestran una dureza mínima relativa a la dureza del *gauche*. Nuevamente se encuentra que la dureza molecular está relacionada a la energía torsional en un sentido opuesto. Este resultado nos sugiere que la dureza, que estaría asociada a la estabilidad de una especie, puede ser considerada como un índice de reactividad de la especie. Una mayor dureza relativa en una especie estaría indicando una menor reactividad y por lo tanto una mayor estabilidad termodinámica. Este resultado que dice relación con el PMD será discutido en detalle en la Sección 4.5.

**Tabla 3.** Datos de entrada ( $l_t, l_c$ ) ( $kcal/mol \cdot rad^2$ ) y  $\Delta\eta^\circ$  ( $kcal/mol$ ) usados para definir  $\eta[\omega]$ . Las funciones base que se utilizaron son: <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*, <sup>e</sup> 6-31+G\*.

	$l_t$	$l_c$	$\Delta\eta^\circ$
<i>doble-pozo</i>			
HONO <sup>a</sup>	-7.05	-22.88	4.23
HSNS <sup>b</sup>	-4.91	-13.71	0.97
FONO <sup>a</sup>	-22.23	-46.81	3.62
<i>doble-barrera</i>			
HOOH <sup>b</sup>	12.10	22.02	-9.43
HOOF <sup>d</sup>	12.73	17.12	1.46
HSSH <sup>e</sup>	16.87	17.33	-0.03

Nuestros resultados así como numerosos estudios muestran una relación cualitativa entre los perfiles de dureza y de energía potencial torsional. Sin embargo, hasta el momento no se ha podido establecer formalmente dicha relación y solo se cuenta con observaciones cualitativas y proposiciones empíricas. Es por lo tanto pertinente establecer analíticamente el tipo de relación que existe entre estas propiedades,

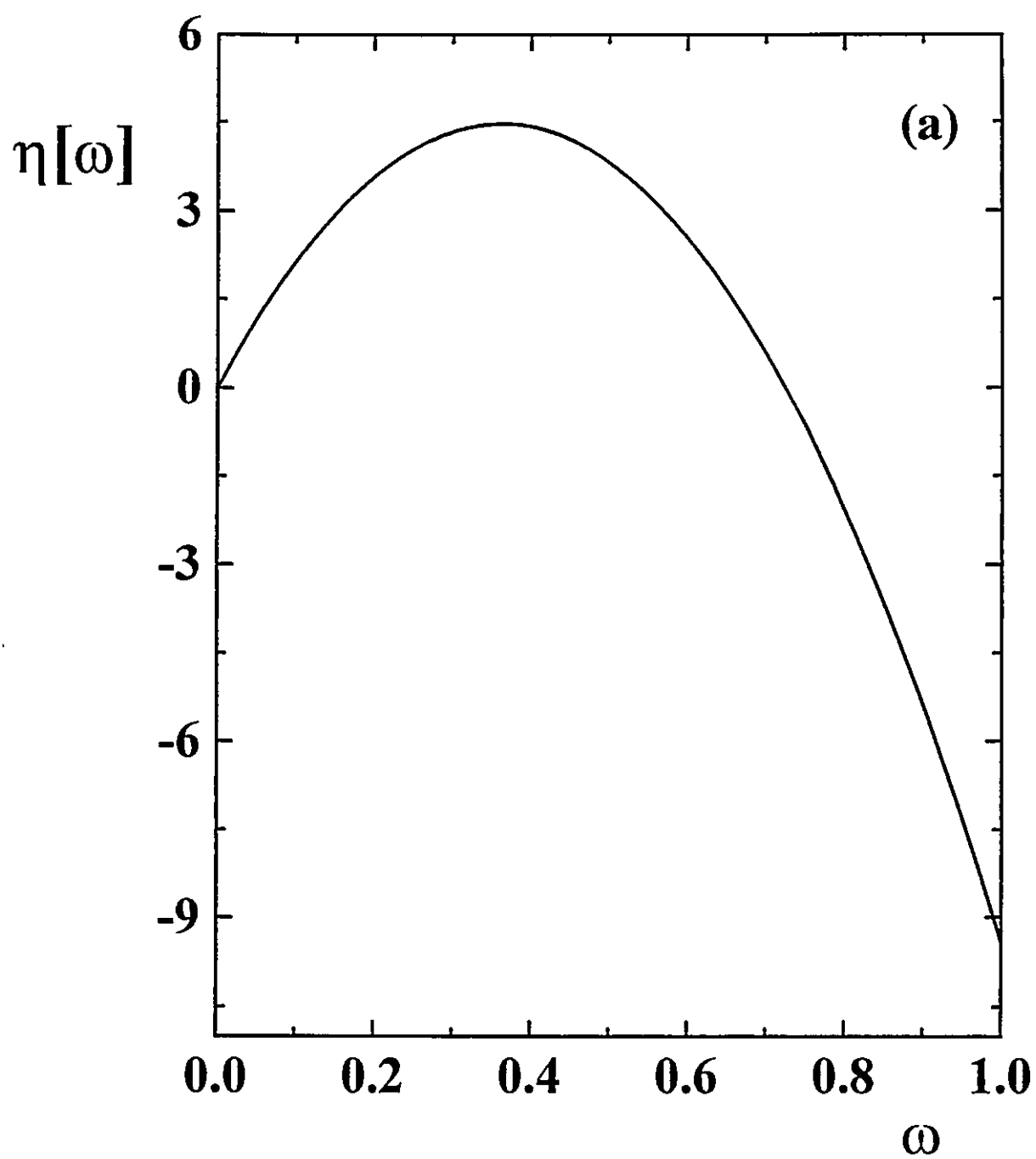


Figura 8b. Perfiles de Dureza Molecular ( $\eta[\omega]$ ) para: (a) HOOH, (b) HOOF y (c) HSSH. Valores de  $\eta$  dados en kcal/mol.

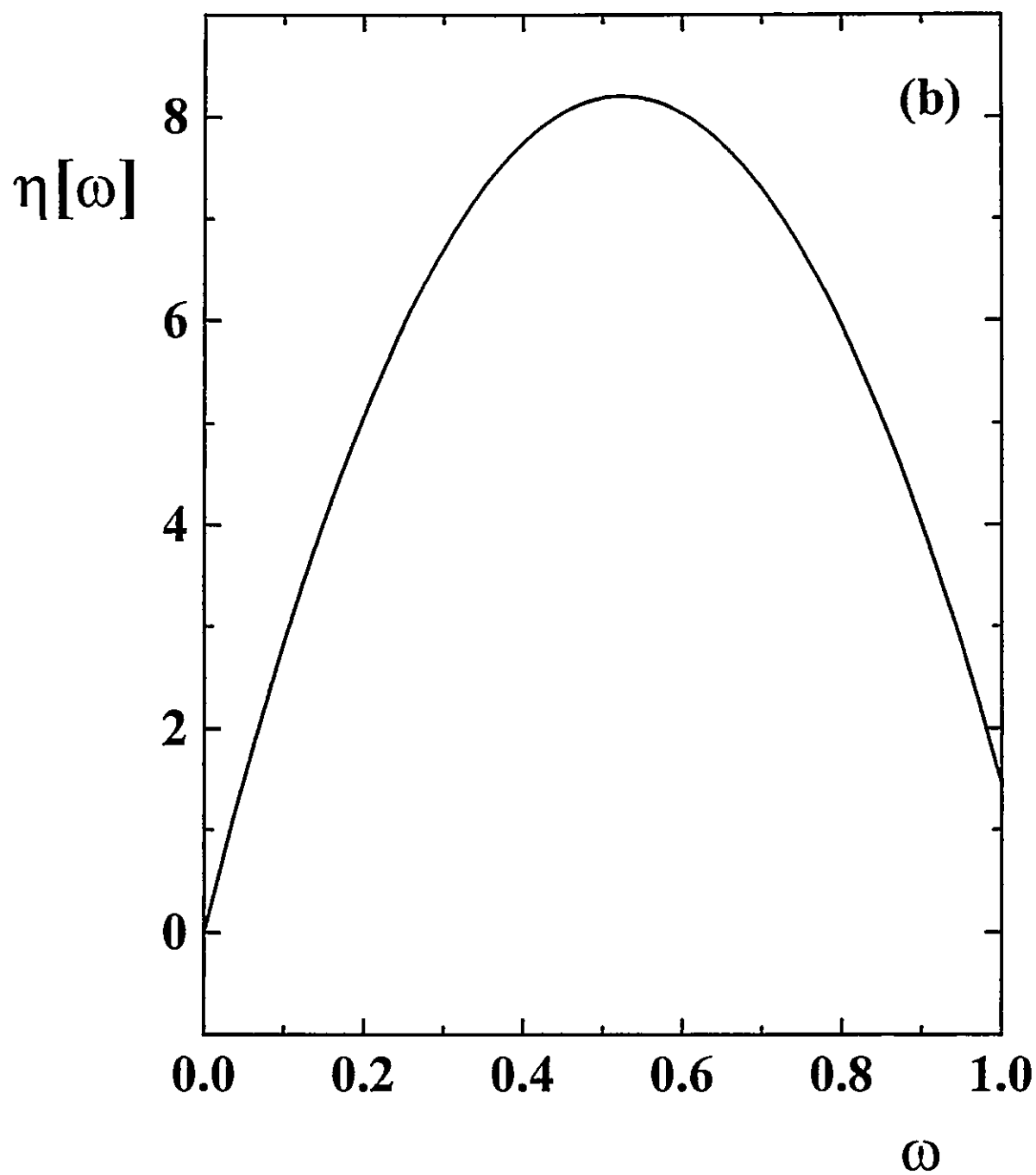


Figura 8b. Continuación.

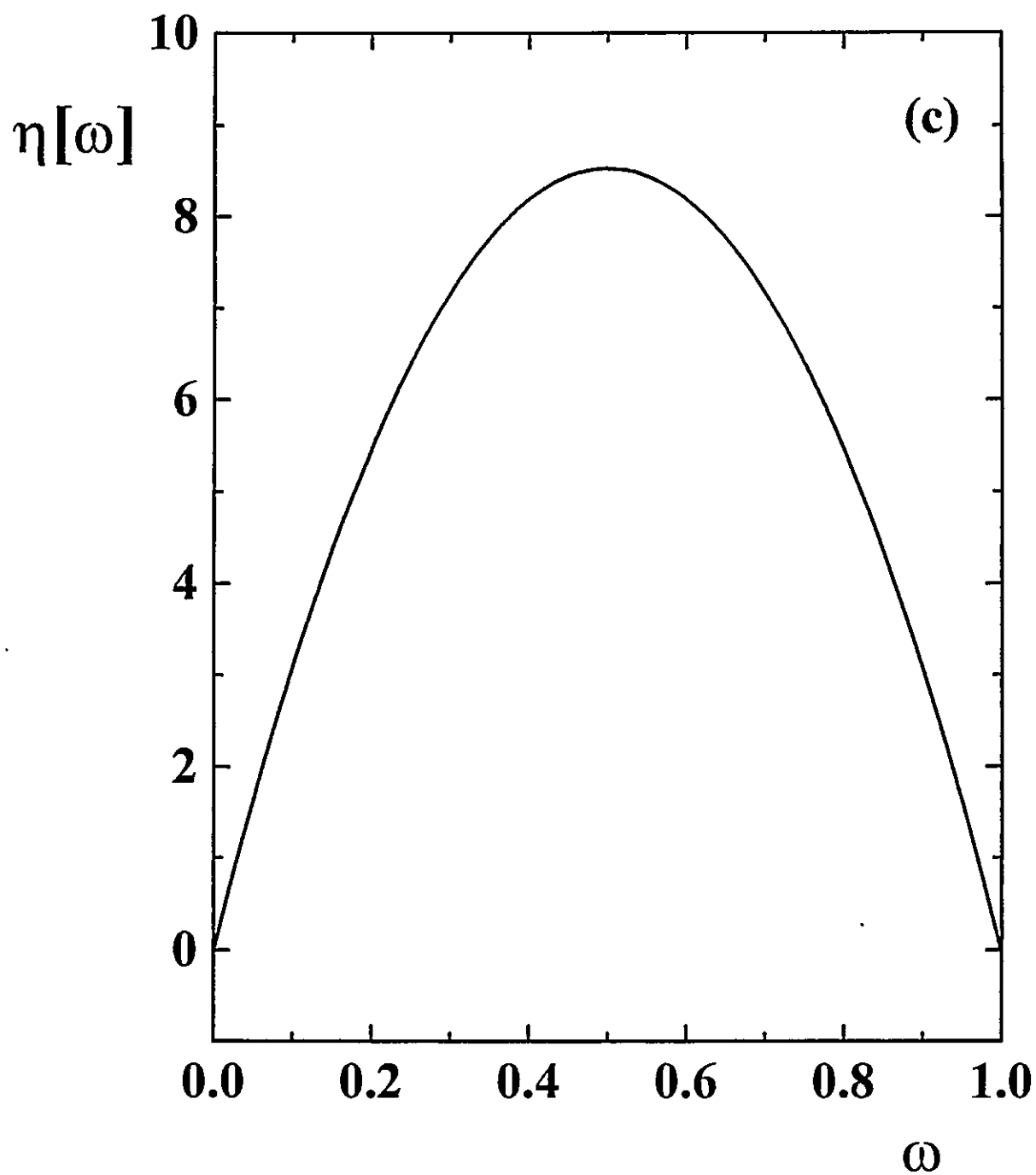


Figura 8b. Continuación.

dicha relación debe satisfacer un conjunto de condiciones de borde y verificar aspectos cualitativos provenientes de las observaciones empíricas mencionadas.

#### 4.4 Modelo para Relacionar Perfiles de Dureza Molecular y Potencial Torsional

Presentamos a continuación la formulación de dos modelos que hemos derivado para relacionar los perfiles de dureza molecular y el potencial torsional. Dependiendo del tratamiento teórico utilizado las hemos denominado *formulación de simetría* [1] y *formulación a través del coeficiente de Brønsted* [2].

##### 4.4.1 Formulación de Simetría ( $\eta_s[\omega], \eta_a[\omega]$ ) y ( $V_s[\omega], V_a[\omega]$ )

Hemos explorado las posibles correlaciones entre la dureza molecular ( $\eta$ ) y el potencial de rotación interna ( $V$ ). La representación gráfica de la correlación que se encuentra entre  $\eta[\omega]$  y  $V[\omega]$  corresponde a una función cóncava bivaluada en el espacio  $\{\eta, V\}$ . Esta representación se presenta en la Figura 9 para un caso general de *doble-pozo* (Figura 9a) y uno de *doble-barrera* (Figura 9b).

Debido a la dificultad para analizar esta función en el espacio  $\{\eta, V\}$ , particionamos  $V[\omega]$  y  $\eta[\omega]$  en dos contribuciones, una simétrica y una asimétrica. Para  $V[\omega]$  tenemos:

$$V[\omega] = V_s[\omega] + V_a[\omega], \quad (1)$$

con

$$V_s[\omega] = (k_r + k_p)[1 - \omega]\omega, \quad (2)$$

y

$$V_a[\omega] = \Delta V^o \omega. \quad (3)$$

El término  $V_s[\omega]$  describe una parábola simétrica con respecto a  $\omega = \frac{1}{2}$  mientras que el segundo término no presenta simetría con respecto a  $\omega$  y describe una línea recta a lo largo de toda la coordenada.

Como para  $V[\omega]$ , escribimos la dureza particionada en dos contribuciones:

$$\eta[\omega] = \eta_s[\omega] + \eta_a[\omega], \quad (4)$$

con:

$$\eta_s[\omega] = (\ell_r + \ell_p)[1 - \omega]\omega, \quad (5)$$

y

$$\eta_a[\omega] = \Delta \eta^o \omega. \quad (6)$$

Usando las Ecs.(2) y (3) podemos escribir las siguientes expresiones:

$$[1 - \omega]\omega = \frac{V_s[\omega]}{(k_r + k_p)}, \quad (7)$$

y

$$\omega = \frac{V_a[\omega]}{\Delta V^o}. \quad (8)$$

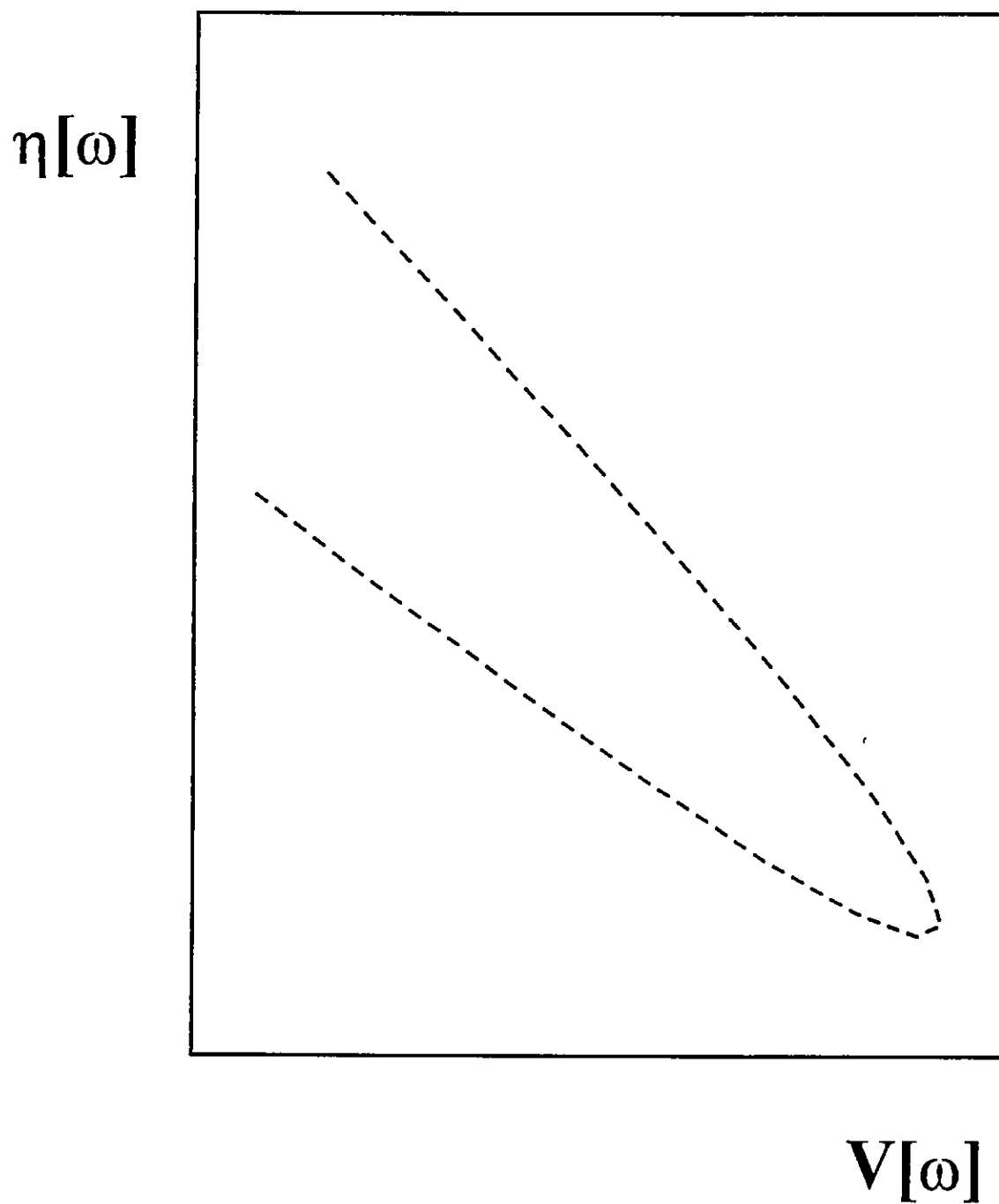


Figura 9a. Representación general de  $\eta[\omega]$  frente a  $V[\omega]$  para una situación de *doble-pozo*.



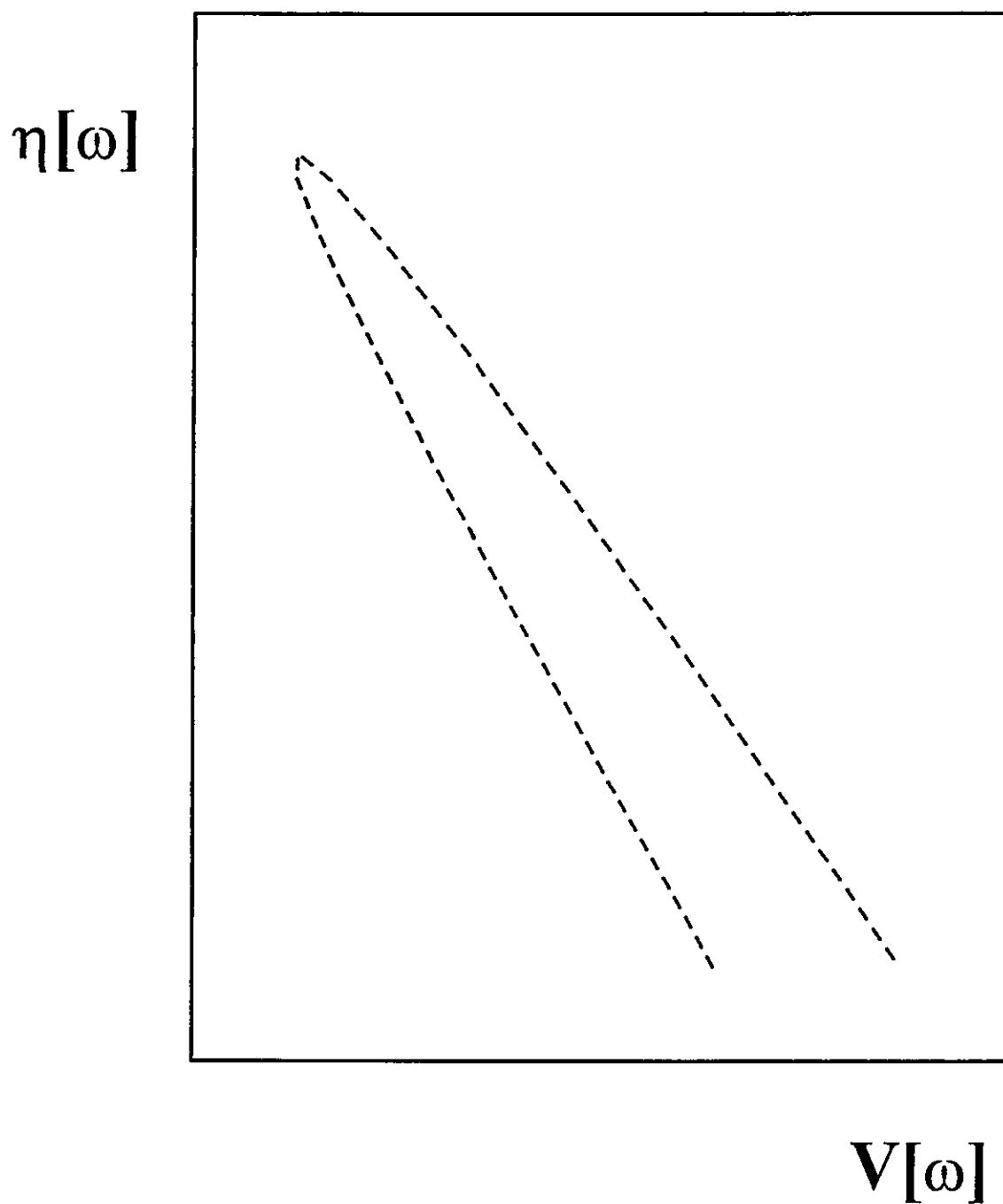


Figura 9b. Representación general de  $\eta[\omega]$  frente a  $V[\omega]$  para una situación de *doble-barrera*.

Reemplazando las Ecs.(7) y (8) en las Ecs.(5) y (6), respectivamente, se obtiene una nueva expresión para  $\eta[\omega]$  [1]:

$$\eta[\omega] = \frac{\ell_r + \ell_p}{k_r + k_p} V_s[\omega] + \frac{\Delta\eta^o}{\Delta V^o} V_a[\omega]. \quad (9)$$

Ovviamente esta última ecuación produce los mismos resultados numéricos que se obtendrían si se utilizara la Ec.(1) de la Sección 4.3 para  $\eta[\omega]$ , solo hemos escrito  $\eta[\omega]$  en función de las contribuciones simétrica y asimétrica al potencial torsional. La ventaja de esta expresión es que muestra una relación directa entre una propiedad electrónica y una energética.

Definiendo los parámetros  $m_s$  y  $m_a$  a través de:

$$m_s = \frac{\ell_r + \ell_p}{k_r + k_p}, \quad (10)$$

y

$$m_a = \frac{\Delta\eta^o}{\Delta V^o}, \quad (11)$$

es posible obtener la evolución de  $\eta[\omega]$  a lo largo de  $V[\omega]$  a través de lo que llamamos una *suma dinámica* de dos rectas,  $\mathcal{L}_s[\omega] = m_s V_s[\omega]$  y  $\mathcal{L}_a[\omega] = m_a V_a[\omega]$ . Definimos una *suma dinámica* de dos rectas como la suma punto a punto a lo largo de  $V_s[\omega]$  y  $V_a[\omega]$ :

$$\eta[\omega] = \mathcal{L}_s[\omega] + \mathcal{L}_a[\omega]. \quad (12)$$

Para casos simétricos ( $V_a[\omega] = 0, \forall \omega$ )  $\eta[\omega]$  es definido por  $\mathcal{L}_s$  y así depende linealmente de  $V[\omega]$ . Mientras que para casos asimétricos la *suma dinámica* de  $\mathcal{L}_s$  y  $\mathcal{L}_a$

da origen a una forma parabólica la cual es difícil de racionalizar pero puede ser comprendida analizando separadamente  $\mathcal{L}_s$  and  $\mathcal{L}_a$ .

#### 4.4.2 Formulación a través del Coeficiente $\beta$ de Brønsted

Siguiendo la definición para el coeficiente de *Brønsted* dada por la Ec.(3) de la Sección 3.4, y utilizando la expresión para  $\alpha_0$  definida a través de la Ec.(1) de la Sección 3.4 obtenemos:

$$\beta \equiv \frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial \Delta V^\circ} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta V^\circ}{2(k_r + k_p)}, \quad (1)$$

donde  $\Delta V^\ddagger$  es la barrera de rotación interna ( $\Delta V^\ddagger$  está definida en la Ec.(2) de la Sección 3.4). Despejando el factor  $(k_r + k_p)$  en la Ec.(1) se obtiene:

$$(k_r + k_p) = \frac{\Delta V^\circ}{2\beta - 1}. \quad (2)$$

Si ahora se reemplaza el factor  $(k_r + k_p)$  de la Ec.(2) en la expresión ya familiar de  $V[\omega]$ :

$$V[\omega] = (k_r + k_p)[1 - \omega]\omega + \Delta V^\circ \omega,$$

se obtiene para el potencial torsional:

$$V[\omega] = \frac{\Delta V^\circ}{(2\beta - 1)}[1 - \omega]\omega + \omega \Delta V^\circ. \quad (3)$$

La Ec.(3) es una expresión alternativa de la Ec.(1) de la Sección 4.1 cuando  $\beta \neq \frac{1}{2}$ .

Aplicando el mismo tratamiento a la dureza molecular y usando la definición para  $\eta[\omega]$ , dada por la Ec.(1) de la Sección 4.3, evaluada en el punto crítico ( $\beta'$ ) del perfil de dureza:

$$\eta[\beta'] = (\ell_r + \ell_p)[1 - \beta']\beta' + \beta'\Delta\eta^\circ, \quad (4)$$

se define el coeficiente  $\beta'$  como:

$$\beta' \equiv \frac{\partial\eta[\beta']}{\partial\Delta\eta^\circ} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta\eta^\circ}{2(\ell_r + \ell_p)}. \quad (5)$$

A partir de la Ec.(5) se obtiene la siguiente expresión para el factor  $(\ell_r + \ell_p)$ :

$$(\ell_r + \ell_p) = \frac{\Delta\eta^\circ}{2\beta' - 1}. \quad (6)$$

Esto conduce a una fórmula alternativa para la dureza:

$$\eta[\omega] = \frac{\Delta\eta^\circ}{(2\beta' - 1)}[1 - \omega]\omega + \omega\Delta\eta^\circ. \quad (7)$$

Para estudiar el comportamiento de  $\eta$  como una función de  $V$  a lo largo de toda la coordenada de reacción  $\omega$ , relacionamos las Ecs.(3) y (7), lo que nos conduce a [2]:

$$\eta[\omega] = m_s V[\omega] - (m_s - m_a)\omega\Delta V^\circ, \quad (8)$$

donde  $m_s$  y  $m_a$  son los parámetros ya definidos en la Sección anterior. La Ec.(8) muestra que la dureza está relacionada a la energía potencial a través de una ecuación de dos términos en la cual el término principal es una dependencia lineal

de  $V[\omega]$ , y el segundo término puede considerarse como una corrección cuando los puntos críticos de los perfiles de dureza y energía difieren ( $\beta$  y  $\beta'$ ). La Ec.(8) constituye un resultado muy importante ya que esta es la primera vez que se propone una formulación analítica para determinar perfiles de dureza. Hasta ahora solo se habían determinado perfiles de dureza realizando cálculos teóricos para distintos puntos a lo largo de la coordenada de reacción [10,11].

Usando las definiciones para  $\beta$  y  $\beta'$ , respectivamente, se encuentra que los parámetros  $m_s$  y  $m_a$  están relacionados a través de la siguiente ecuación:

$$m_s = \left( \frac{2\beta - 1}{2\beta' - 1} \right) m_a, \quad (9)$$

que muestra que el parámetro  $m_s$  también puede obtenerse a partir del conocimiento de la posición de los puntos críticos de  $V[\omega]$  y  $\eta[\omega]$ . Puede observarse que debido a la definición de  $m_s$  a través de la Ec.(9),  $\eta[\omega]$  llega a ser muy sensible a la exactitud de  $\beta$  y  $\beta'$ . Además  $m_s = m_a$  cuando  $\beta = \beta'$ . En casos donde los puntos críticos de los perfiles de energía y dureza son desplazados uno respecto al otro, el término que contiene el factor  $(m_s - m_a)$  en la Ec.(8) puede ser considerado como una corrección al primer término. Cuando  $m_s = m_a$ , la representación  $\eta$  versus  $V$  se reduce a una línea recta con pendiente  $m_s$ . Sin embargo, en la mayoría de los casos se encuentra que  $m_s \neq m_a$ , y la curva  $\eta$  versus  $V$  describe una forma parabólica que puede ser racionalizada solo en términos de los parámetros  $m_s$  y  $m_a$ . El parámetro  $m_a = \frac{\Delta\eta^0}{\Delta V^0}$  puede obtenerse directamente a través de cálculos de energía y dureza de las conformaciones de referencia, mientras que  $m_s$  requiere el conocimiento de  $\beta$  y  $\beta'$ .

Aunque la Ec.(9) puede presentar inestabilidades numéricas en casos donde el valor de  $\beta$  (o  $\beta'$ ) sea muy cercano a  $\frac{1}{2}$ , ella presenta interés metodológico ya que nos entrega una relación directa entre los parámetros  $m_s$  y  $m_a$  de gran utilidad para

derivar las reglas que relacionan el Principio de Máxima Dureza con el Postulado de *Hammond*, como veremos en las Secciones siguientes.

La Ec.(8) que relaciona dureza con energía depende fuertemente de una estimación correcta de los parámetros  $m_s$  y  $m_a$ . Para obtener un valor confiable de  $m_s$ , hemos hecho la analogía de nuestra curva parabólica  $\eta$  versus  $V$  de la Figura 9 con una curva de coexistencia líquido-vapor T versus  $\rho$ , y usamos la *ley de diámetros rectilíneos* que permite obtener densidades críticas a partir de las densidades del líquido y del vapor. Como ocurre para la curva de coexistencia líquido-vapor, el promedio punto a punto ( $\bar{\eta}$ ) de  $\eta$  a lo largo de  $V[\omega]$  es una función lineal de  $V[\omega]$ , y la pendiente de tal línea recta es  $m_s$ . En la práctica, la forma de obtener un buen valor numérico de  $m_s$  es realizar cálculos de energía y dureza para dos conformaciones adicionales localizadas en la vecindad del estado de transición. Así se obtiene [1]:

$$m_s = \frac{\bar{\eta}_{ij} - \frac{1}{2}(\omega_i + \omega_j)\Delta\eta^o}{\bar{V}_{ij} - \frac{1}{2}(\omega_i + \omega_j)\Delta V^o} \quad (10)$$

Aquí,  $\omega_i$  y  $\omega_j$  corresponden a las conformaciones localizadas en la región del estado de transición y la elección de ellas depende de que se cumpla que  $V[\omega_i] = V[\omega_j]$  y que definimos como el promedio  $\bar{V}_{ij}$ .  $\bar{\eta}_{ij}$  es el promedio aritmético de las durezas evaluadas en  $\omega_i$  y en  $\omega_j$ .

El modelo que hemos desarrollado en esta Sección será aplicado a algunos de los sistemas moleculares estudiados en esta tesis y los resultados obtenidos serán discutidos en los próximos párrafos.

**Resultados y Discusión.** En esta Sección haremos uso de la metodología y definiciones dadas en las Secciones 4.4.1 y 4.4.2 para analizar los resultados *ab initio Hartree Fock* de la rotación interna de moléculas que presentan un potencial

torsional de *doble-pozo* y de aquellas que presentan un potencial de *doble-barrera* [1,2]. En la Figura 9 se muestra la evolución de la dureza molecular ( $\eta$ ) con respecto al potencial torsional ( $V$ ). En esta Figura se puede ver que en el espacio  $\{\eta, V\}$  se obtienen representaciones parabólicas. También puede observarse que los procesos de isomerización que van desde una conformación estable a otra conformación estable (potenciales *doble-pozo*) presentan un camino en un sentido opuesto a los punteros del reloj (*anticlockwise*)  $trans \rightarrow estado\ de\ transición \rightarrow cis$  (Figura 9a). En contraste a esto, en casos donde las conformaciones de referencia son isómeros inestables (potenciales *doble-barrera*), se encuentra un camino en el sentido de los punteros del reloj (*clockwise*) conectando tales conformaciones (Figura 9b). En casos donde  $\beta$  y  $\beta'$  no difieren significativamente, como veremos más adelante en esta misma Sección, la gráfica en el espacio  $\{\eta, V\}$  se reduce a una línea recta con pendiente  $m_s$ , como lo muestra la Ec.(8). En los próximos párrafos discutiremos los resultados obtenidos considerando como ya es usual separadamente las moléculas que presentan potencial de *doble-pozo* y potencial de *doble-barrera*.

**(a) Potenciales doble-pozo.** Para este grupo de moléculas, hemos escogido presentar a modo de ilustración los resultados que se obtienen en HONO, HSNS y FONO. Estos resultados se presentan en la Figura 10a. En esta Figura se observa que en todos los casos, a excepción de FONO, la representación  $\eta$  vs  $V$  describe una forma parabólica. HONO y FONO representan casos extremos. HONO muestra una parábola abierta debido al hecho que la posición de los puntos críticos de  $\eta(\beta')$  y  $V(\beta)$  difieren notoriamente. La Tabla 4 contiene los valores obtenidos para  $\beta$ ,  $\beta'$  y  $\beta_{opt}$  además de los parámetros  $m_s$  y  $m_a$ . Los valores  $\beta = 0.51$  y  $\beta' = 0.43$  de HONO representan una diferencia de  $9^\circ$  en la posición de estos puntos críticos. En contraste a esto, FONO presenta valores de  $\beta$  y  $\beta'$  que son iguales, y esto es reflejado en los valores similares de  $m_s$  y  $m_a$  que conduce a una línea recta descrita por el primer término de la Ec.(8). En el caso de HSNS, los puntos críticos para

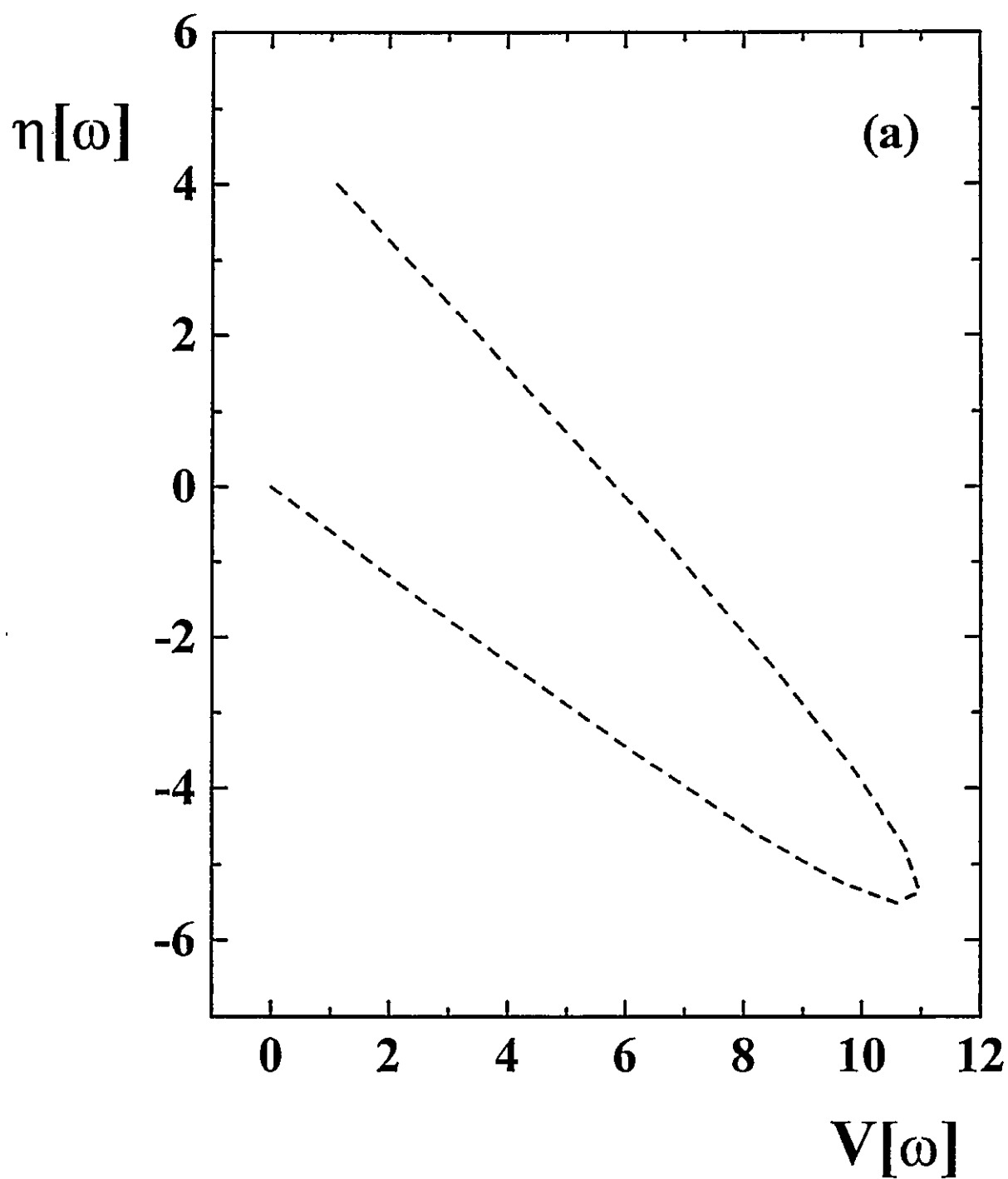


Figura 10a. Representación de  $\eta[\omega]$  frente a  $V[\omega]$  para: (a) HONO, (b) HSNS y (c) FONO. Energías están dadas en *kcal/mol*.



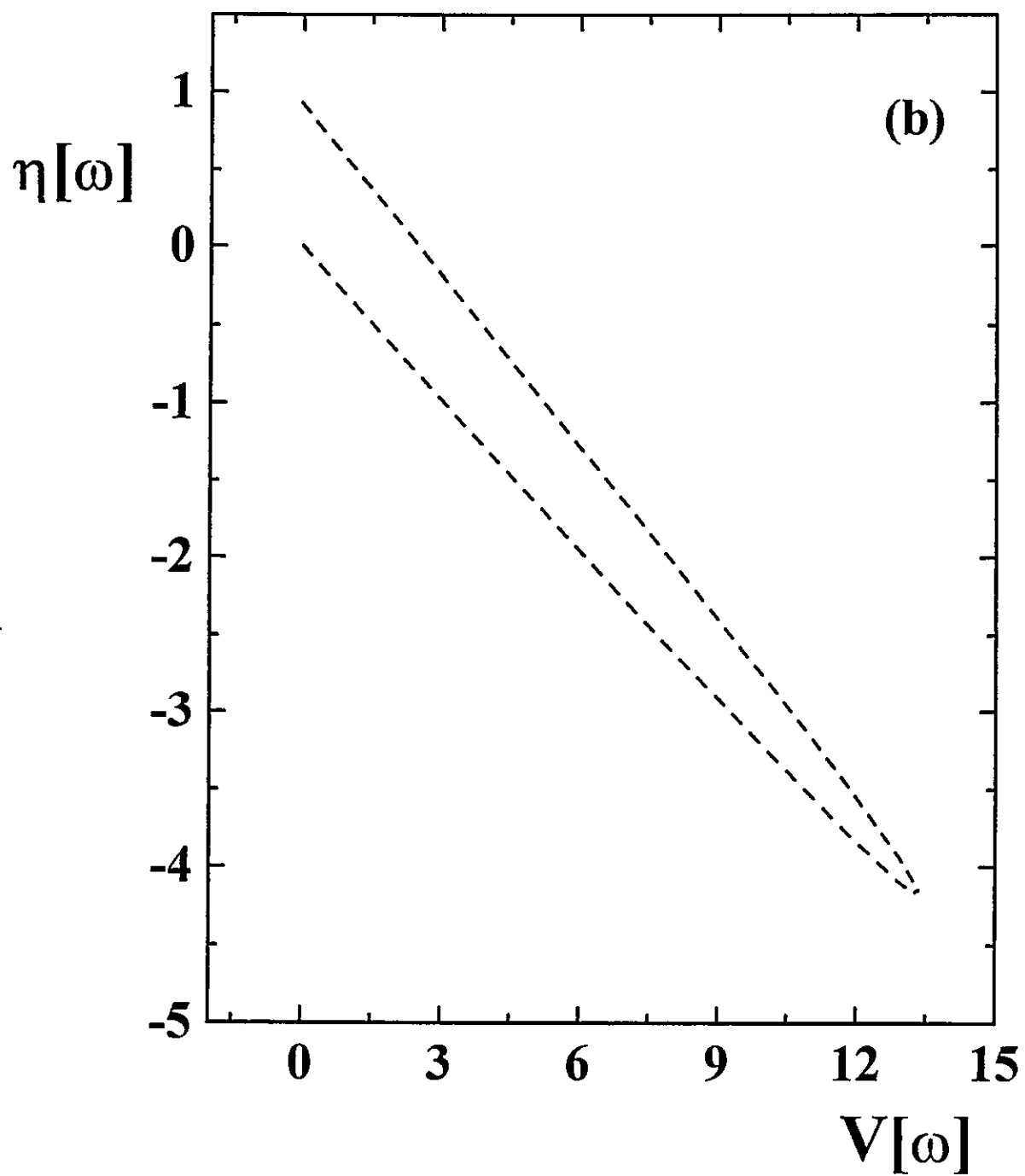


Figura 10a. Continuación.

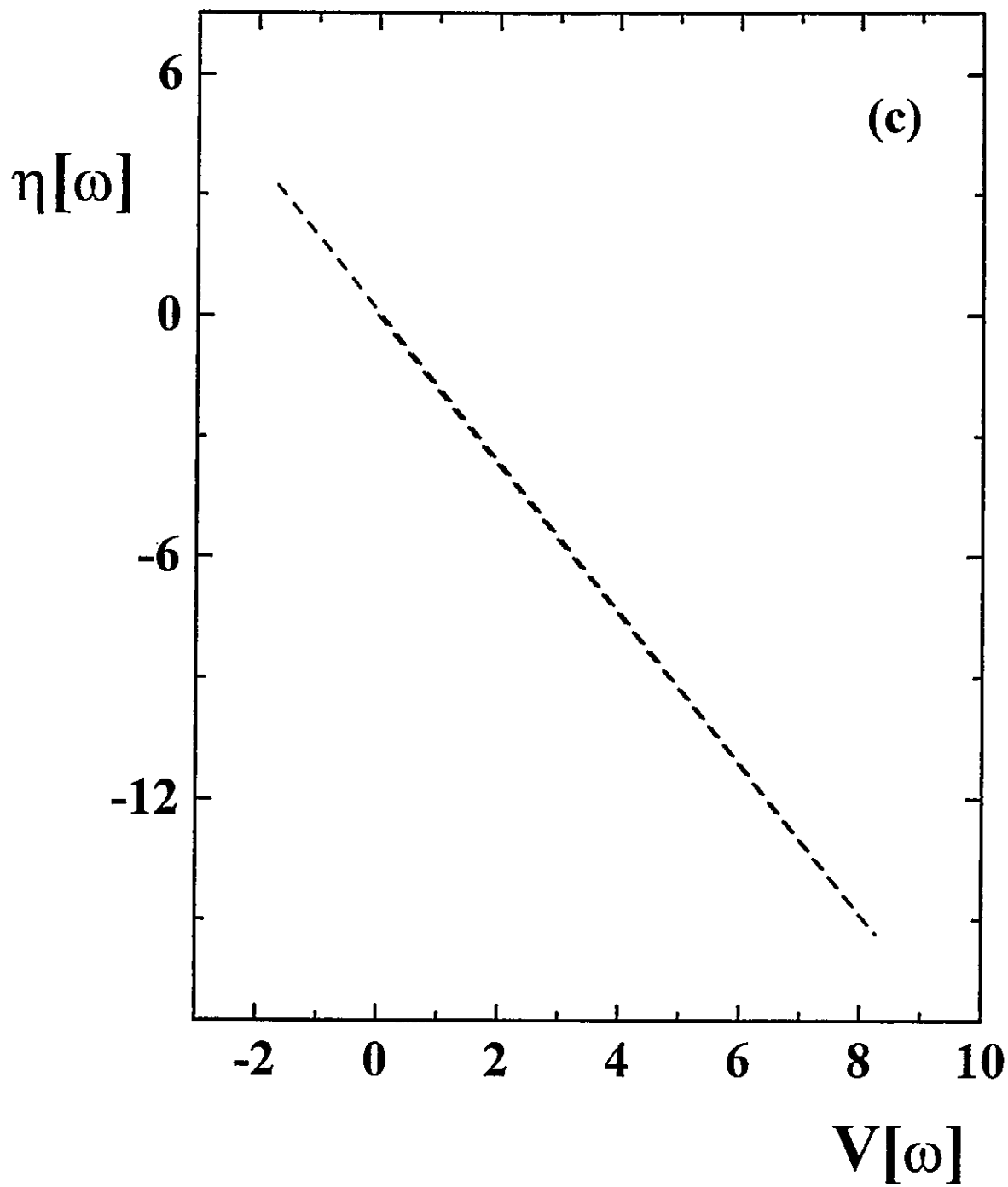


Figura 10a. Continuación.

dureza y energía están ligeramente desplazados, y por lo tanto la parábola resultante, que es más aguda que la observada para HONO, tiende a aproximarse a una línea recta.

En la Tabla 4 además se han incluido los valores de  $\beta_{opt}$  que corresponden al valor de la posición del estado de transición proveniente directamente del cálculo *ab initio*, en el cual se ha considerado una completa optimización de los parámetros estructurales. En general, se observa un buen acuerdo entre el valor predicho ( $\beta$ ) y el valor optimizado ( $\beta_{opt}$ ). Cabe notar que en FONO se tiene un valor de  $\beta < 0.5$  a diferencia de HONO y HSNS. Aunque no se muestra aquí, resultados similares se obtuvieron para FONS, FSNO y FSNS.

**Tabla 4.** Propiedades que caracterizan la dependencia conformacional con respecto a la rotación interna de la energía y la dureza molecular en moléculas que presentan un potencial torsional de *doble-pozo*. Parámetros  $\beta$ ,  $m_s$  y  $m_a$  son adimensionales.

Propiedad	HO-NO	HS-NS	FO-NO
$\beta$	0.51	0.50	0.47
$\beta'$	0.43	0.47	0.47
$\beta_{opt}$	0.54	0.53	0.51
$m_s$	-0.71	-0.34	-1.87
$m_a$	5.10	-6.36	-1.92

(b) **Potenciales doble-barrera.** Para ilustrar esta situación, estudiamos la representación  $\{\eta, V\}$  de HOOH, HOOF y HSSH que se muestra en la Figura 10b. Podemos notar que HOOH, HOOF y HSSH presentan parábolas abiertas lo que se explica en términos de los valores de  $m_s$  y  $m_a$ . En la Tabla 5 se presentan los

valores de  $(\beta, \beta', \beta_{opt})$  y los parámetros  $(m_s, m_a)$  resultantes.

**Tabla 5.** Propiedades que caracterizan la dependencia conformacional con respecto a la rotación interna de la energía y la dureza molecular en moléculas que presentan un potencial torsional de *doble-barrera*. Parámetros  $\beta$ ,  $m_s$  y  $m_a$  son adimensionales.

Propiedad	HO-OH	HO-OF	HS-SH
$\beta$	0.26	0.51	0.46
$\beta'$	0.36	0.52	0.50
$\beta_{opt}$	0.25	0.56	0.50
$m_s$	-2.04	-1.09	-1.24
$m_a$	-1.18	-3.28	-0.01



En esta Tabla se puede observar que en todos los casos se tiene que  $m_s \neq m_a$ , lo cual conduce a un comportamiento parabólico en lugar de una dependencia cuasi lineal ( $m_s \approx m_a$ ). En el caso particular de HOOH se tiene que  $\beta \sim \beta'$  (0.51 y 0.52, respectivamente) y un análisis en función de estos parámetros, previo a la representación gráfica, podría predecir una dependencia cuasi lineal entre dureza y energía. Sin embargo, en esta molécula se observa que aunque existe una similitud entre  $\beta$  y  $\beta'$ , los parámetros  $m_s$  y  $m_a$  difieren ( $\sim 2 \text{ kcal/mol}$ ), lo que conduce a una parábola abierta. Finalmente es importante recalcar que debido a la definición de  $m_s$ , a través de la Ec.(9),  $\eta[\omega]$  llega a ser muy sensible a la exactitud de  $\beta$  y  $\beta'$ . Con respecto a los valores optimizados del coeficiente de Brønsted ( $\beta_{opt}$ ), se encuentra que en algunos casos el valor de  $\beta$  está más de acuerdo con el optimizado (HOOH), y en otros casos  $\beta'$  resulta ser más cercano al valor optimizado (HOOH y HSSH).

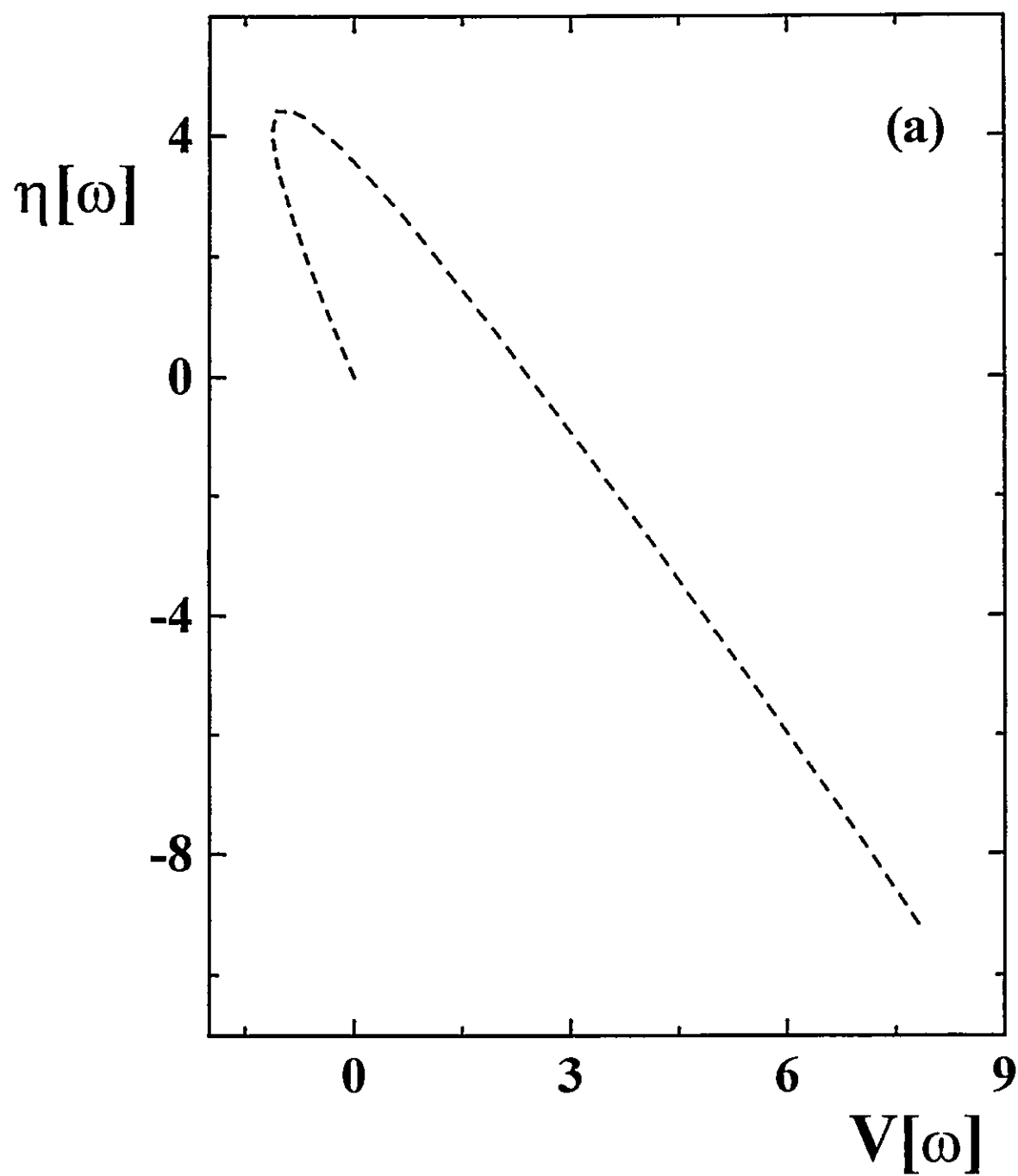


Figura 10b. Representación de  $\eta[\omega]$  frente a  $V[\omega]$  para: (a) HOOH, (b) HOOF y (c) HSSH. Energías están dadas en *kcal/mol*.

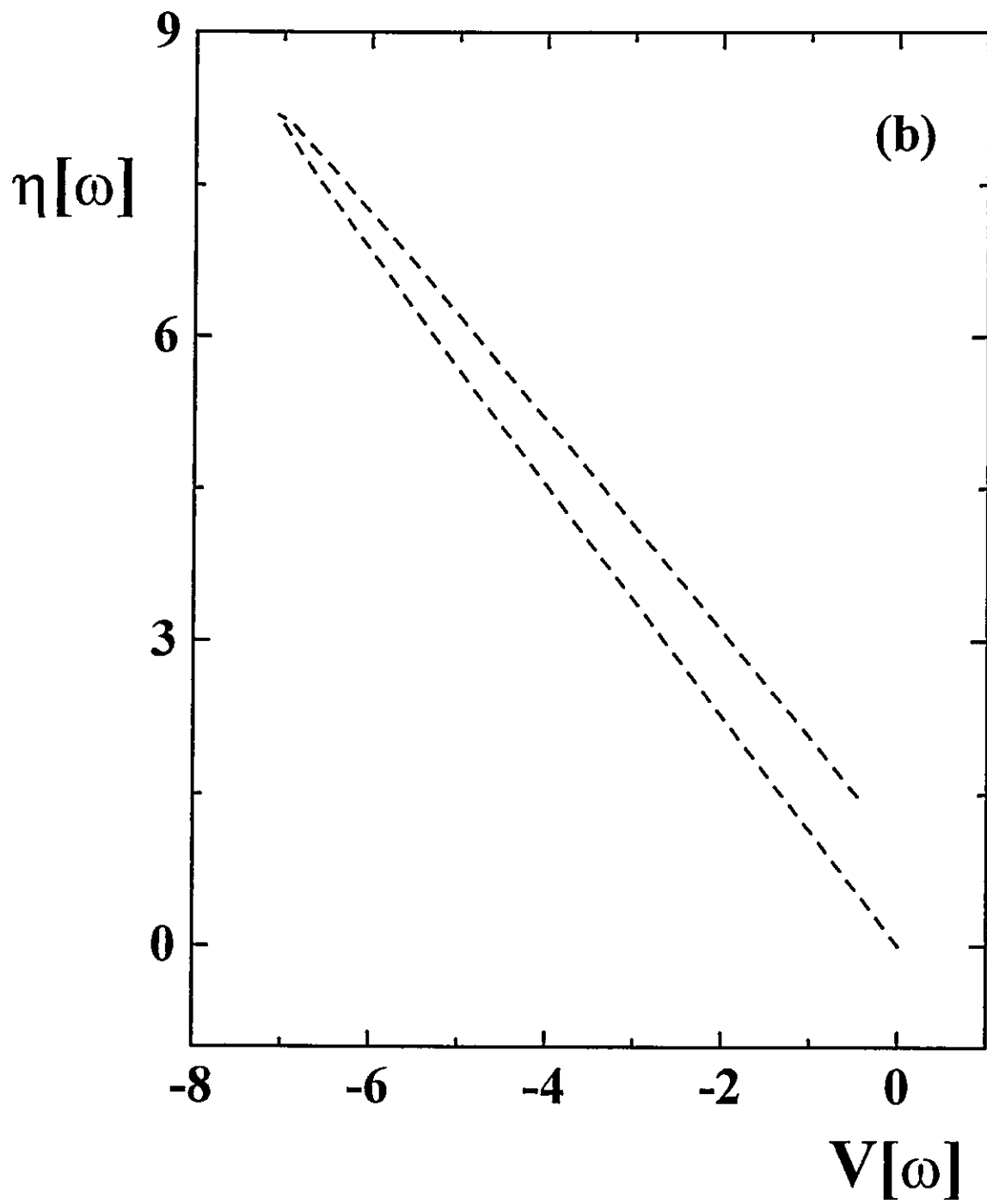


Figura 10b. Continuación.

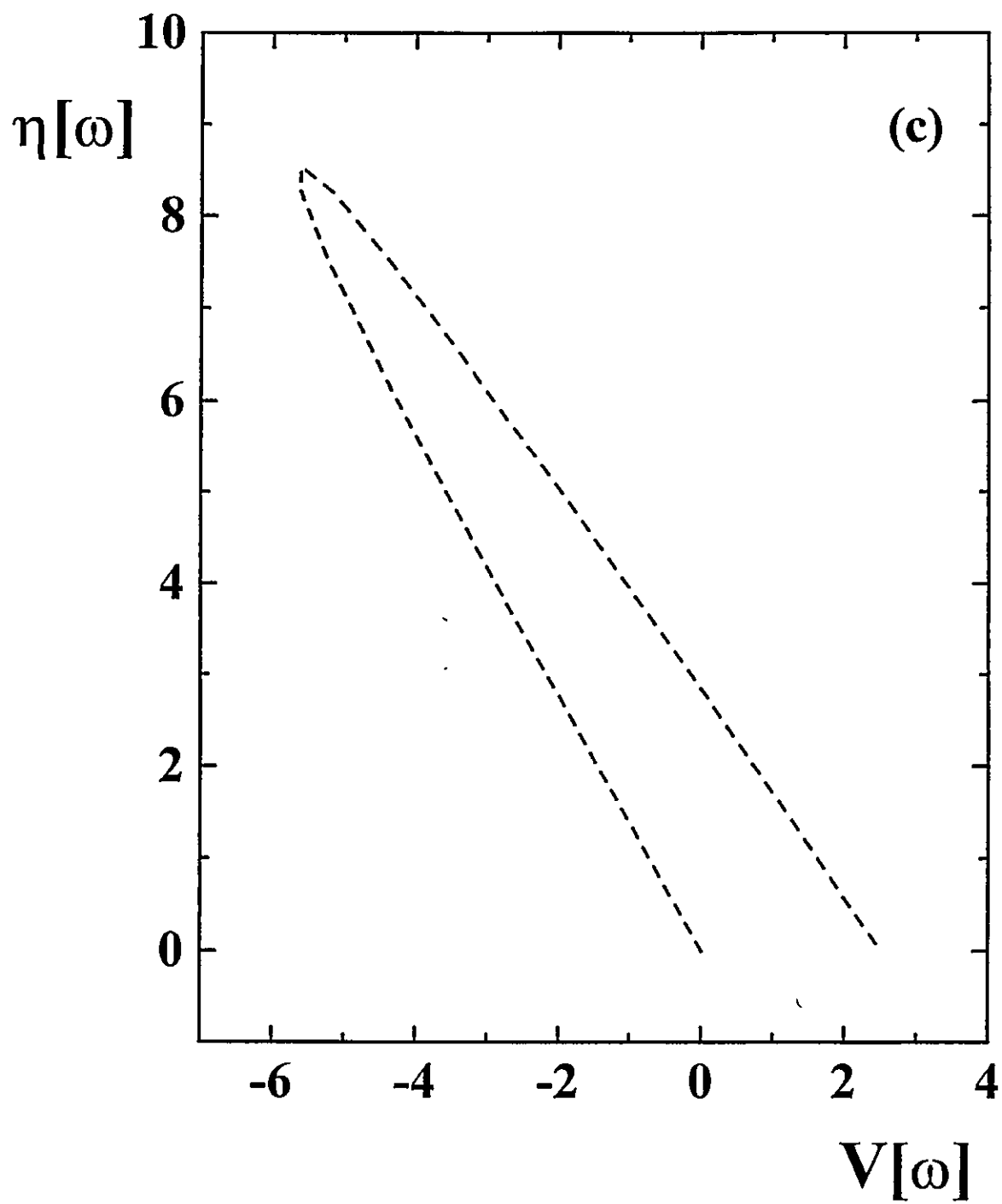


Figura 10b. Continuación.

Para concluir esta Sección, podemos decir que los perfiles de dureza y energía pueden presentar puntos críticos que se encuentren desplazados uno del otro ( $\beta \neq \beta'$ ). Este desplazamiento, observado en la mayoría de las moléculas estudiadas a excepción de FONO, es el responsable del comportamiento parabólico en el espacio  $\{\eta, V\}$ , una dependencia más compleja entre dureza y energía que la dependencia lineal sugerida previamente por *Zhou y Parr* [12].

#### 4.5 Consistencia entre el Principio de Máxima Dureza y el Postulado de Hammond

En el marco de nuestro modelo para caracterizar el perfil de dureza en términos del perfil de energía potencial torsional, descrito por la Ec.(8) de la Sección 4.4.2, y usando las definiciones para  $m_a$  y  $m_s$  señaladas por la Ecs.(4) y (9) de las Secciones 4.4.1 y 4.4.2, respectivamente, en esta Sección se muestra una verificación cualitativa del Principio de Máxima Dureza (PMD) [2].

Diferenciando dos veces la Ec.(8) de la Sección 4.4.2 obtenemos:

$$\left(\frac{d^2\eta}{d\omega^2}\right) = m_s \left(\frac{d^2V}{d\omega^2}\right). \quad (1)$$

A partir de esta expresión se observa que si se cumple el PMD, las curvaturas de los perfiles de dureza y energía deben ser opuestas y como consecuencia el parámetro  $m_s$  debe ser negativo.

Usando la Ec.(9) de la Sección 4.4.2 dada por:

$$m_s = \left(\frac{2\beta - 1}{2\beta' - 1}\right) m_a, \quad (2)$$



derivamos a continuación las condiciones para obtener un  $m_s$  negativo [2].

Sean  $S(\Delta\eta^\circ)$  y  $S(\Delta V^\circ)$  los signos de  $\Delta\eta^\circ$  y  $\Delta V^\circ$ ; las condiciones para obtener un  $m_s$  negativo son:

$$\text{Regla(a)} : S(\Delta\eta^\circ) = S(\Delta V^\circ) \Rightarrow m_a > 0$$

$$\text{Regla(b)} : S(\Delta\eta^\circ) \neq S(\Delta V^\circ) \Rightarrow m_a < 0$$

A partir de la Ec.(1) obtenemos para el primer caso ( $m_a > 0$ , Regla (a)) que  $m_s$  es negativo si:

$$\left( \frac{2\beta - 1}{2\beta' - 1} \right) < 0 \Rightarrow \begin{cases} \beta < \frac{1}{2} (\Rightarrow \Delta V^\circ < 0) & \beta' > \frac{1}{2} (\Rightarrow \Delta\eta^\circ < 0) \\ \beta > \frac{1}{2} (\Rightarrow \Delta V^\circ > 0) & \beta' < \frac{1}{2} (\Rightarrow \Delta\eta^\circ > 0) \end{cases} \quad (3)$$

Similarmente para la Regla (b) donde  $m_a < 0$  se tiene que  $m_s < 0$  si:

$$\left( \frac{2\beta - 1}{2\beta' - 1} \right) > 0 \Rightarrow \begin{cases} \beta > \frac{1}{2} (\Rightarrow \Delta V^\circ > 0) & \beta' > \frac{1}{2} (\Rightarrow \Delta\eta^\circ < 0) \\ \beta < \frac{1}{2} (\Rightarrow \Delta V^\circ < 0) & \beta' < \frac{1}{2} (\Rightarrow \Delta\eta^\circ > 0) \end{cases} \quad (4)$$

Las Ecs.(3) y (4) son usadas para relacionar el PMD con el postulado de *Hammond* (PH). El PH establece que [13]:

$$\text{Si } \Delta V^\circ > 0 \Rightarrow \beta > \frac{1}{2},$$

$$\text{Si } \Delta V^\circ < 0 \Rightarrow \beta < \frac{1}{2}.$$

Puesto que ambas reglas, (a) y (b), cumplen con el PH es necesario determinar cual de ellas cumple además con el PMD. Sabemos que si el PMD se cumple entonces

$S(\Delta V^\circ) \neq S(\Delta \eta^\circ)$ , y ya que la Ec.(4) considera esta condición se concluye que la regla (b) es la que presenta una consistencia entre el PMD y el PH. Desafortunadamente, cálculos *ab initio* pueden conducir a una pobre representación de las energías de los orbitales moleculares (especialmente el LUMO) dando resultados en acuerdo con la Ec.(3) en lugar de la Ec.(4). Esta situación puede usarse como un criterio independiente para decidir si un cálculo dado necesita ser mejorado. La consistencia entre el PMD y el postulado de *Hammond* debe seguir entonces las reglas dadas en la Ec.(4).

**Resultados y Discusión.** En esta Sección discutiremos la validez del Principio de Máxima Dureza y su consistencia con el Postulado de Hammond en algunas moléculas representativas del grupo potenciales de *doble-pozo* y aquellas correspondientes a *doble-barrera* [2]. La relación entre el PMD y el PH ha sido cualitativamente discutida por *Chattaraj y col.* en un artículo reciente [14].

La Figura 6 de la Sección 4.1 y la Figura 8 de la Sección 4.3 correspondientes a los perfiles de potencial torsional y dureza molecular muestran que en todos los casos estas propiedades presentan un comportamiento opuesto. Esta diferencia se refiere a la curvatura opuesta que presentan tanto las conformaciones de referencia como la región asociada al estado de transición o conformación *gauche*. Este resultado está indicando que el PMD, respecto al estado de transición, se cumple en todas las moléculas estudiadas. Esto significa que para un mínimo en energía, el cual presenta una segunda derivada positiva, se obtiene un máximo en dureza, el cual se asocia con una segunda derivada negativa. Lo mismo se observa para la situación inversa, un máximo en energía que implica una conformación de mínima estabilidad corresponde a un mínimo de dureza.

En la Tabla 6 se presentan los resultados de  $\Delta V^\circ$  y  $\Delta \eta^\circ$  para algunas de las

moléculas estudiadas. En esta Tabla se puede observar que todas las moléculas, a excepción de HONO, cumplen la regla (b) (Ec.(4)) que establece la relación entre el PMD y el PH. Esto significa que tales moléculas presentan  $S(\Delta V^\circ) \neq S(\Delta \eta^\circ)$  de tal manera que ambos principios se cumplen. Cabe mencionar que la regla (b) constituye un resultado natural el cual debiera esperarse para cualquier especie. Así es que para reacciones exoenergéticas ( $\Delta V^\circ < 0$ ), donde la mayor estabilidad ocurre para el producto de la reacción, se debiera siempre obtener que  $\Delta \eta^\circ > 0$  lo que estaría indicando que el producto presentaría la máxima dureza con respecto al reactivo. El caso contrario, para reacciones endoenergéticas, con la mayor estabilidad para el reactivo, se tiene que  $\Delta V^\circ > 0$  y por lo tanto se debería obtener una mayor dureza para el reactivo lo que implica que  $\Delta \eta^\circ < 0$ .

**Tabla 6.** Valores de estabilidad relativa ( $\Delta V^\circ$ ) y dureza relativa ( $\Delta \eta^\circ$ ) de la conformación de referencia *cis* con respecto a la conformación de referencia *trans*. Energías están dadas en *kcal/mol*.

Molécula	$\Delta V^\circ$	$\Delta \eta^\circ$
<i>doble-pozo</i>		
HONO	0.83	4.23
HSNS	-0.15	0.97
FONO	-1.88	3.62
<i>doble-barrera</i>		
HOOH	7.97	-9.43
HOOF	-0.44	1.46
HSSH	2.53	-0.03

Debido a que no siempre se obtiene una consistencia entre el PMD y el PH, se puede pensar que la razón de esto sea probablemente debido a las estimaciones de

la dureza en las conformaciones de referencia, lo que se traduce fundamentalmente en la estimación del orbital molecular LUMO.

## 4.6 Conclusiones

- En este Capítulo hemos presentado una nueva descripción de los procesos de isomerización usando una coordenada de reacción reducida ( $\omega$ ) que básicamente considera la evolución del peso estadístico de las conformaciones de referencia a lo largo de la variable torsional. Hemos visto que la forma analítica que usamos para  $V[\omega]$ , puede aplicarse también al estudio de propiedades electrónicas como potencial químico electrónico y dureza molecular.
- Estas expresiones permiten establecer por primera vez relaciones analíticas entre una propiedad electrónica (dureza) y la energía torsional, y comprender el comportamiento de los procesos de isomerización rotacional en el espacio  $\{\eta, V\}$ . El procedimiento mostrado permite además una verificación del Principio de Máxima Dureza y el establecimiento de reglas que muestran la consistencia entre este principio y el Postulado de *Hammond*.

Parte del trabajo presentado en este Capítulo ha sido publicado en el siguiente artículo:

1. "Hardness Profile and Activation Hardness for Rotational Isomerization Processes. II. The Maximum Hardness Principle."

Gloria I. Cárdenas-Jirón and Alejandro Toro-Labbé. *Journal of Physical Chemistry*, **99** (1995) 12730–12738.

## Referencias

- [1] G.I. Cárdenas-Jirón, J. Lahsen and A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 5325.
- [2] G.I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 12730.
- [3] G.I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, (1996) en prensa.
- [4] R.G. Parr and R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 7512.
- [5] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 6801.
- [6] R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [7] R.G. Parr and Z. Zhou, *Acc. Chem. Res.*, **26** (1993) 256.
- [8] R.G. Parr and P.K. Chattaraj, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (1991) 1854.
- [9] R.G. Pearson and W.E. Palke, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 3283.
- [10] D. Datta, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 2409.
- [11] P.K. Chattaraj, S. Nath and A.B. Sannigrahi, *Chem. Phys. Lett.*, **212** (1993) 223.
- [12] Z. Zhou and R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 5720.
- [13] G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 334.
- [14] S. Nath, A.B. Sannigrahi and P.K. Chattaraj, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **309** (1994) 65.

## 5. Propiedades de Activación

### Resumen del Capítulo

En este Capítulo se deriva una expresión analítica para determinar la energía de activación de reacciones de isomerización rotacional. Esta expresión será usada para estimar barreras rotacionales del conjunto de moléculas que nos interesan. Además, esta ecuación nos conducirá a proponer una expresión para los perfiles de energía a partir únicamente de datos energéticos. Con el objeto de contribuir al conocimiento de las diferentes componentes a la energía de activación, proponemos expresiones para determinar contribuciones atractivas y repulsivas y obtener los factores energéticos que determinan las barreras de activación. Además, en nuestra búsqueda de una mejor caracterización de los estados de transición (o conformaciones estables *gauche*), derivamos una expresión para determinar las durezas de activación y discutimos sus implicancias y relación con la energía de activación.

## 5. Propiedades de Activación

### 5.1 Energía de Activación

La velocidad con que ocurre un proceso químico es de crucial importancia en el establecimiento de mecanismos de reacción. Desde un punto de vista teórico los aspectos cinéticos (constantes de velocidad) de una reacción química pueden ser abordados a través del estudio de la energía de activación de la reacción y la utilización de alguna expresión que la conecta a las constantes de velocidad. En lo que sigue presentamos un modelo para determinar la energía de activación de procesos de rotación interna y su aplicación a distintos sistemas moleculares rotacionales.

La forma analítica que hemos adoptado en este trabajo para representar el potencial torsional evaluada en el estado de transición conduce a la siguiente ecuación semejante a la ecuación de *Marcus* (Sección 3.4) [1,2]:

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

Esta fórmula permite obtener valores de barreras de activación para las reacciones de isomerización rotacional a partir de los parámetros ya familiares asociados a las conformaciones de referencia. La Ec.(1) puede aplicarse tanto en situaciones donde las conformaciones de referencia son estables como también en casos donde las conformaciones de referencia son inestables [3,4]. Discutiremos los resultados de barreras de activación obtenidos para el grupo de moléculas que se caracterizan por tener un potencial torsional de *doble-pozo* [5-8] y presentan un *estado de transición*, así como también para aquellas moléculas que son caracterizadas por un potencial de *doble-barrera* [6,7,9,10] y presentan un estado estable *gauche* entre las dos conformaciones de referencia inestables (*trans* y *cis*).



**Resultados y Discusión.** Las barreras de activación estimadas usando la Ec.(1) y las barreras de activación optimizadas obtenidas a través del cálculo SCF ( $\Delta E^\ddagger$ ) para las distintas moléculas estudiadas en esta tesis están dadas en la Tabla 7. Nótese que las barreras de activación obtenidas usando la Ec.(1) corresponden a barreras *trans* debido a que se considera el origen en la conformación isomérica *trans*. La validez de la Ec.(1) será probada al comparar los resultados de  $\Delta V^\ddagger$  con los valores optimizados,  $\Delta E^\ddagger$ , estos últimos provienen de cálculos teóricos en donde se ha considerado una completa optimización de geometría.

**Doble-Pozo.** En la Tabla 7 se observa un acuerdo muy satisfactorio entre los resultados predichos y los correspondientes valores optimizados con errores que en la mayor parte de los casos son relativamente pequeños. FSNS es una excepción ya que presenta una desviación cercana al 40%, considerando que la desviación promedio para las moléculas de *doble-pozo* alcanza un valor aproximado del 9%. Un resultado similar se obtiene para el grupo de moléculas que presentan una *doble-barrera*. La buena comparación entre los valores predichos y los valores optimizados *ab initio* al nivel de cálculo *Hartree Fock* SCF muestra que la Ec.(1) es perfectamente adecuada y puede ser usada con cierta fiabilidad en la determinación de barreras torsionales. reacciones de isomerización rotacional.

– **Acido Nitroso (HONO).** Para HONO el valor obtenido para  $\Delta V^\ddagger$  es muy similar al valor optimizado proveniente de cálculos HF SCF con una función base de tipo 6-31G. Sin embargo estos resultados pueden ser confrontados con el dato experimental que se obtiene al utilizar en la Ec.(1) parámetros extraídos de datos experimentales que se encuentran disponibles en la literatura [11]. Usamos entonces los parámetros *experimentales*  $k_t$ ,  $k_c$  y  $\Delta V^\circ$  para HONO que son:  $k_t=19.24$  kcal/mol·rad<sup>2</sup>,  $k_c=24.15$  kcal/mol·rad<sup>2</sup> y  $\Delta V^\circ=0.46$  kcal/mol [11] obteniéndose una

barrera de activación experimental de 11.08 *kcal/mol* (que debe compararse con  $\Delta V^\ddagger = 10.97 \text{ kcal/mol}$ . Nuestro resultado es por tanto muy satisfactorio dejando de manifiesto las bondades de la Ec.(1).

**Tabla 7.** Barreras de activación *trans* estimadas ( $\Delta V^\ddagger$ ) y optimizadas ( $\Delta E^\ddagger$ ) al nivel de aproximación *Hartree Fock* y el % de error que presenta el valor estimado con respecto al optimizado. Energías están dadas en *kcal/mol*. <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*, <sup>e</sup> 6-31+G\*.

	$\Delta V^\ddagger$	$\Delta E^\ddagger$	% error
<i>Doble-pozo</i>			
HONO <sup>a</sup>	10.97	10.09	8 (+)
HONS <sup>b</sup>	13.32	14.44	8 (-)
HSNO <sup>b</sup>	10.14	10.60	4 (-)
HSNS <sup>b</sup>	13.38	12.63	6 (+)
FONO <sup>a</sup>	8.33	7.28	13 (+)
FONS <sup>c</sup>	9.25	8.30	10 (+)
FSNO <sup>c</sup>	13.89	12.76	8 (+)
FSNS <sup>c</sup>	10.92	18.16	40 (-)
<i>Doble-barrera</i>			
HOOH <sup>b</sup>	1.14	1.10	4 (+)
HOOF <sup>d</sup>	7.08	7.28	3 (-)
FOOF <sup>d</sup>	10.16	12.25	17 (-)
HSOH <sup>d</sup>	5.62	4.75	15 (+)
HSSH <sup>e</sup>	5.67	5.84	3 (-)

– **Acidos tionitroso (HSNO) y (HONS).** Para HONS y HSNO no se tienen datos experimentales que permitan confrontar nuestros valores de barreras de activación. Sin embargo, *Huber y col.* han informado para HONS y HSNO barreras de activación a diferentes niveles de cálculo [12,13]. Para ello estos autores usaron varias funciones base incluyendo funciones de polarización y obtuvieron valores que van desde 12.46 a 13.11 *kcal/mol* para HONS y desde 7.26 a 9.50 *kcal/mol* para HSNO. Nuestras barreras de activación predichas y optimizadas para estas moléculas, obtenidas usando funciones base de tipo 6-31G\*\*, muestran un buen acuerdo con los valores recién mencionados. Finalmente es importante mencionar que estas moléculas pueden presentar efectos de correlación electrónica no considerados a nivel *Hartree Fock*. Los autores antes mencionados investigaron la influencia de la correlación electrónica sobre la barrera de activación a través de cálculos CI (Interacción de Configuraciones) y encontraron que ésta puede ser despreciada.

– **Acido ditionitroso (HSNS).** Por otra parte, en un artículo reciente [14] hemos informado barreras de potencial del ácido ditionitroso (HSNS) calculadas usando funciones base estándar de tipo 3-21G\* y 6-31G\*\*. La función base 3-21G\* conduce a una barrera *trans* de 13.35 *kcal/mol* la que es similar al valor que se presenta en la Tabla 7 para esta molécula (13.38 *kcal/mol* calculada con una base 6-31G\*\*). Estos valores muestran un buen acuerdo con el valor optimizado a nivel *Hartree Fock* (12.63 *kcal/mol*).

– **Nitrosil hiperfluorito (FONO).** Esta molécula presenta dificultades para métodos *ab initio* estándar y resultados definitivos concernientes a las barreras de activación aún no han sido obtenidos [5]. Ya hemos mencionado en capítulos anteriores que FONO presenta una estructura un tanto peculiar principalmente debido a la longitud del enlace *F – O* que indica una interacción débil entre estos dos átomos. Es por lo tanto esperable que diferentes métodos de cálculo difieran con-

siderablemente en la estimación de las barreras torsionales. Por una parte, cálculos usando Teoría de Funcional de Densidad Local (LDF) [15] producen una barrera *trans* de 2.36 kcal/mol lo que estaría indicando una sobrestimación de los efectos de correlación electrónica [15]. Los valores dados en la Tabla 7 para la molécula de FONO [5] ( $\Delta V^\ddagger=8.33$  kcal/mol y  $\Delta E^\ddagger=7.28$  kcal/mol al nivel de aproximación HF/6-31G) son muy diferentes a los obtenidos por el método LDF [15]. Con el objeto de verificar la validez de estos resultados, en un artículo reciente [5] hemos realizado una comparación con las barreras torsionales informadas por otros autores a distintos niveles de cálculo teórico. Cálculos *Hartree Fock* al nivel 6-31G\* [16] y post *Hartree Fock* del tipo MP(2)4SDTQ/6-31G\* [17] y CCSD(T)/TZ2P [17] producen valores de  $\Delta V^\ddagger$  relativamente estables que fluctúan entre 11.72 kcal/mol y 12.49 kcal/mol [5]. Estos resultados sugieren que la inclusión de orbitales de polarización *d* (denotada por el asterisco en la función base 6-31G) o los tratamientos post *Hartree Fock* producen un efecto similar en la energía del estado de transición. Además, aunque las barreras calculadas con estos métodos son mayores a las presentadas en la Tabla 7 (obtenidas con funciones base 6-31G) ellas confirman que el método LDF predice un resultado erróneo. Es probable que métodos LDF que incluyan correcciones de gradiente puedan mejorar este resultado.

– FONS, FSNO y FSNS. En el caso de las moléculas FONS, FSNO y FSNS no se disponen en la literatura de estudios de rotación interna. Además no está establecida con certeza la existencia como especies estables de los isómeros *cis* y *trans*. Sin embargo, hemos incluido en la Tabla 7 los resultados predichos y optimizados de las barreras torsionales con el objeto de completar nuestro estudio y aportar antecedentes en la investigación de la serie de moléculas FRNR (R=O,S). En FONS y FSNO se obtiene un buen acuerdo entre  $\Delta V^\ddagger$  y  $\Delta E^\ddagger$ . Sin embargo, el valor predicho para FSNS presenta una importante desviación respecto al valor optimizado siendo cercana al 40%. El valor estimado muy inferior al correspon-

diente optimizado estaría indicando que la descripción de los parámetros ( $k_t, k_c$ ) debe ser mejorada. Una sobreestimación de estos parámetros conduce a que las curvaturas de los pozos de potencial (en la representación  $\alpha$ ) de las conformaciones de referencia sean más anchas, y de ahí que la interpolación de estos dos pozos de potencial produzca como resultado un valor de barrera menor al correspondiente optimizado.

**Doble-Barrera.** En el caso de las moléculas que presentan un potencial de *doble-barrera*, el acuerdo entre las barreras predichas y optimizadas es satisfactorio. Cabe mencionar que los valores de barreras mostrados en la Tabla 7 son relativos con respecto a  $V[\omega = 0] = 0.0$ , y por lo tanto para este grupo de moléculas el valor relativo de las barreras torsionales corresponde a un valor negativo (el signo no ha sido incluido en la Tabla 7).

– **Peróxido de Hidrógeno (HOOH).** Para HOOH se ha observado que la incorporación de funciones de polarización es necesaria para una adecuada descripción del potencial torsional [18]. Por lo tanto usamos la función base 6-31G\*\* en nuestro cálculo de la barrera torsional de HOOH. Nuestros resultados para  $\Delta E^\ddagger$  indican un muy buen acuerdo con el valor experimental (1.10 kcal/mol) [19], siendo los valores exactamente iguales como puede verse en la Tabla 7. Por otra parte, la barrera *trans* estimada (1.14 kcal/mol) es muy similar al valor optimizado y presenta un valor cercano a otros resultados teóricos (ver Tabla 8) [18,20,21]. La barrera *cis* ( $\Delta V^\circ - \Delta V^\ddagger$ ) obtenida al nivel de cálculo HF/6-31G\*\* también ha sido determinada y el valor obtenido se compara razonablemente bien con el valor experimental (7.0 kcal/mol) y con los resultados provenientes del uso de otros métodos teóricos que son incluidos en la Tabla 8.

– **HOOH.** Recientemente barreras torsionales de HOOH han sido informadas por

*Francisco* a diferentes niveles de teoría, incluyendo cálculos post HF [22]. Este autor muestra que las barreras de potencial de esta molécula son más sensibles al método que a la base utilizada en el cálculo. El valor para la barrera *trans* informada fluctúa en un rango que va desde 7.1 *kcal/mol* (HF/6-311G\*\*) a un valor de 9.8 *kcal/mol* (MP4SDTQ/6-311++G\*\*) [22]. Nuestro valor (7.28 *kcal/mol*) usando un cálculo HF/6-31G\*, es razonablemente cercano a los reportados por *Francisco* a nivel *Hartree Fock*. Finalmente el valor predicho usando la Ec.(1) (7.08 *kcal/mol*) resulta ser muy similar al valor optimizado proveniente del cálculo teórico. Nuevamente se demuestra que el uso de esta fórmula para determinar barreras torsionales conduce a resultados satisfactorios incluso en moléculas que presentan ciertas dificultades técnicas en los cálculos SCF.

**Tabla 8.** Barreras de activación *trans* y *cis* para el peróxido de hidrógeno obtenidas en esta tesis<sup>b</sup> e informadas por otros autores. Energías están dadas en *kcal/mol*. <sup>a</sup> 6-31G\*, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-311++G\*\*.

	$\Delta V^\ddagger$
<i>Barreras trans</i>	
HF <sup>a</sup>	0.90
HF <sup>b</sup>	1.14
MP2 <sup>a</sup>	0.60
MP2 <sup>c</sup>	0.97
<i>Barreras cis</i>	
HF <sup>a</sup>	9.20
HF <sup>b</sup>	9.11
MP2 <sup>a</sup>	9.40

– Peróxido de Flúor (FOOF). Un estudio reciente de *Samdal y col.*, acerca

de los cambios estructurales como función del movimiento torsional, ha informado barreras *trans* y *cis* para la molécula de FOOF calculadas al nivel de aproximación HF/6-31G\* [20]. Un valor informado de 12.29 kcal/mol para la barrera *trans* está de acuerdo con nuestro valor optimizado de 12.25 kcal/mol. Desafortunadamente no existen hasta la fecha estudios experimentales de barreras torsionales en esta molécula. Sin embargo, parámetros estructurales experimentales para la conformación estable *gauche* de FOOF, publicados por Samdal y col., indican que esta molécula presenta enlaces F-O más largos que los obtenidos a través del cálculo *ab initio*, y un enlace O-O más corto que el predicho por este cálculo [20]. Esto sugiere que la barrera experimental de FOOF debería ser mayor que la obtenida a través del cálculo teórico. Con respecto al valor predicho, se obtiene un valor para el parámetro  $\Delta V^\ddagger$  de 10.16 kcal/mol que está en razonable acuerdo con lo obtenido para  $\Delta E^\ddagger$  con un error de solo un 17%.

– **Tioperóxido de Hidrógeno (HSOH).** En la Tabla 7 se incluyen además las barreras estimadas y optimizadas para HSOH. Aunque el valor estimado presenta un error con respecto al valor *ab initio* del 15%, el acuerdo entre dichas cantidades es satisfactorio [10]. Desafortunadamente no se disponen de datos experimentales para HSOH, sin embargo, es interesante notar que la barrera predicha para HSOH (5.62 kcal/mol) es muy similar a la barrera estimada experimentalmente para HSSH (5.8 kcal/mol).

– **Persulfuro de Hidrógeno (HSSH).** La molécula de HSSH ha sido bien caracterizada ya sea a nivel experimental como también a nivel de cálculos teóricos [20,21,23,24]. La barrera de activación *trans*, determinada por medio de estudios espectroscópicos de alta resolución del espectro rotacional puro y del espectro vibración-torsión, presenta un valor de  $\approx 5.8$  kcal/mol [23,24]. Como puede observarse en la Tabla 7 nuestros resultados de barreras para la molécula de HSSH (5.67

*kcal/mol*) muestran un excelente acuerdo con el dato experimental [6,9]. Además, cálculos teóricos publicados por *Samdal y col.* [20,21] informan resultados cercanos al determinado por *Winnewisser y col.* [23,24] con valores de 6.10 *kcal/mol* HF/6-31G\* [20] y 5.29 *kcal/mol* MP2/6-311++G\*\* [21].

Finalmente es importante mencionar que en la Tabla 7 se observa para algunas de las moléculas que  $\Delta V^\ddagger < \Delta E^\ddagger$ . Haciendo la analogía con el principio variacional, que establece que la energía calculada para un sistema molecular es siempre mayor o a lo sumo igual a la energía del estado fundamental pero nunca menor a ella, se debiera esperar que todas las barreras estimadas a través de la Ec.(1) tuvieran valores por sobre las barreras optimizadas *ab initio*. Los resultados contrarios a lo esperado que hemos obtenido para las moléculas HONS, HSNO, FSNS, HOOF, FOOF y HSSH (señaladas con un signo - en la última columna de la Tabla 7) se explican en términos de los parámetros  $k_t$  y  $k_c$  utilizados en la Ec.(1). Usaremos la representación  $\alpha$  para dar una explicación más clara acerca del comportamiento de estas moléculas. Si ocurre que la barrera estimada es menor que la correspondiente optimizada se tiene entonces para el potencial estimado, que las curvaturas de los pozos de potencial asociados a las conformaciones de referencia *trans* y *cis* son más anchas que lo que ocurre para el potencial optimizado, luego los valores de los parámetros ( $k_t, k_c$ ) son menores. La interpolación de estos dos pozos de potencial producirá como consecuencia que la energía del estado de transición (o estado *gauche*) (punto medio entre las conformaciones de referencia) se ubique a menor energía que  $\Delta E^\ddagger$ . Hemos verificado estos resultados a través del término ( $k_t + k_c$ ) calculado para el potencial estimado y el correspondiente optimizado. Se observa efectivamente que en las moléculas mencionadas el factor ( $k_t + k_c$ ) estimado es de menor magnitud que el que se obtiene para ( $k_t + k_c$ ) optimizado.

Vamos a cerrar esta Sección con una breve discusión acerca del efecto de la corre-



lación electrónica sobre las barreras torsionales de dos moléculas representativas. HSOH presenta en la Tabla 7 un error no despreciable (15%) al comparar  $\Delta V^\ddagger$  con  $\Delta E^\ddagger$ , mientras que HOOH presenta una situación opuesta (4%). Recordemos que la barrera experimentalmente estimada para HOOH estaba en excelente acuerdo con los valores teóricos informados en la Tabla 7. Queremos ilustrar el hecho que para proponer un determinado nivel de cálculo se deben tener en consideración un conjunto de elementos que deben ser tratados cuidadosamente. La evaluación de la energía de correlación permitirá ilustrar este punto.

En la Tabla 9 se incluyen los resultados obtenidos para  $\Delta V^\ddagger$  y  $\Delta E^\ddagger$  de HOOH y HSOH calculados a nivel post *Hartree Fock* (pHF) con el método de teoría de perturbaciones de *Moller Plesset* del tipo MP4SDTQ (Moller Plesset 4 Single Double Triple Quartic). Las barreras de activación son ordenadas como sigue:  $HSOH > HOOH$ , el mismo ordenamiento observado cuando se utiliza el método de cálculo *Hartree Fock* (HF). Sin embargo es evidente que el error que presenta el valor para  $\Delta V^\ddagger$  con respecto al valor de  $\Delta E^\ddagger$  es dependiente del método de cálculo.

**Tabla 9.** Barreras de activación estimadas ( $\Delta V^\ddagger$ ) y optimizadas ( $\Delta E^\ddagger$ ) al nivel de aproximación post *Hartree Fock* MP4SDTQ y el % de error del valor estimado con respecto al optimizado. Energías están dadas en *kcal/mol*. <sup>a</sup> 6-31G\*\*, <sup>b</sup> 6-31G\*.

	$\Delta V^\ddagger$	$\Delta E^\ddagger$	% error
HOOH <sup>a</sup>	0.87	0.59	32
HSOH <sup>b</sup>	4.49	4.44	1

En el caso de HOOH este error es de un 4% con el cálculo HF y de un 32% con el cálculo pHF y la barrera se aleja fuertemente del valor experimental. Un comportamiento contrario se tiene para HSOH, con un error que va desde un 15% (HF) a

un 1% (pHF).

La energía de correlación relativa del estado de transición ( $\Delta E_{corr}^\ddagger$ ) de estas moléculas se puede determinar haciendo la diferencia  $\Delta E_{HF}^\ddagger - \Delta E_{pHF}^\ddagger$ . Los valores que se obtienen para  $\Delta E_{corr}^\ddagger$  conducen a los siguientes resultados: 0.51 kcal/mol y 0.31 kcal/mol para HOOH (6-31G\*\*) y HSOH (6-31G\*), respectivamente. Es evidente que en HOOH la correlación está sobreestimada (46% de la energía HF) mientras que en HSOH ella presenta un valor más realista (7% de la energía HF).

## 5.2 Determinación de Perfiles de Energía a partir de la Energía de Activación

Hay situaciones en las cuales los parámetros ( $k_t, k_c$ ) que se requieren para determinar  $V[\omega]$  (Ec.(1), Sección 4.1) no siempre se encuentran disponibles. Sin embargo, pueden existir datos de barreras de activación ya sea obtenidas por métodos teóricos o experimentales. Con el objeto de realizar estudios de rotación interna en aquellos sistemas donde solo se disponen de datos de energía de activación ( $\Delta V^\ddagger$ ) y estabilidad relativa entre el reactivo y el producto ( $\Delta V^\circ$ ), derivamos una expresión parametrizada para la función de energía potencial en términos de estos parámetros [5]. A partir de la expresión para la barrera de potencial:

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

despejamos ( $k_t + k_c$ ) obteniendo:

$$(k_t + k_c) = \frac{1}{4}\{2\Delta V^\ddagger - \Delta V^\circ + 2[(\Delta V^\ddagger)^2 - \Delta V^\ddagger \Delta V^\circ]^{1/2}\} \equiv f(\Delta V^\circ, \Delta V^\ddagger). \quad (2)$$

Ahora introducimos  $(k_t + k_c)$  en la función potencial:

$$V[\omega] = (k_t + k_c)(1 - \omega)\omega + \Delta V^o\omega, \quad (3)$$

para obtener:

$$V[\omega] = f(\Delta V^o, \Delta V^\ddagger)(1 - \omega)\omega + \Delta V^o\omega. \quad (4)$$

La Ec.(4) resulta de gran utilidad y su uso dependerá de la disponibilidad de datos para  $\Delta V^o$  y  $\Delta V^\ddagger$ . En esta tesis hemos aplicado las Ecs.(3) y (4) para estudiar la isomerización rotacional de tipo *trans*  $\rightleftharpoons$  *cis* de nitrosil hiperfluorito (FONO) para analizar diferentes aspectos del proceso de isomerización rotacional de esta molécula [5].

**Resultados y Discusión.** La existencia de FONO en sus formas isoméricas *cis* o *trans*, con una estructura algo similar al ácido nitroso (HONO), ha sido de interés durante el último tiempo [5,25,26]. El interés en estudiar el sistema nitrosil hiperfluorito radica en la particularidad del enlace F-O. En este caso un átomo de flúor se encuentra débilmente enlazado al átomo de oxígeno indicando que se trata de un enlace de tipo no covalente (F··O) [27]. Las características de enlace que presenta FO-NO hacen que esta molécula sea considerada entre los sistemas que presentan dificultades para métodos *ab initio* estándar [25,26].

Para racionalizar las curvas de energía potencial de rotación interna de nitrosil hiperfluorito usamos dos funciones de potencial para  $V[\omega]$  (Ecs.(3) y (4)), la elección entre ellas depende de la disponibilidad de los parámetros requeridos. Estos dos potenciales se utilizaron para realizar un análisis comparativo de las curvas de energía

potencial para diferentes métodos teóricos, desde cálculos tradicionales de orbitales moleculares hasta teoría de funcionales de la densidad [5].

– **Calidad de los Modelos de Potencial.** En una primera etapa, previo al análisis comparativo de  $V[\omega]$ , verificamos la calidad de las dos funciones de potencial (Ecs.(3) y (4)). Para esto se calcularon las desviaciones de estas dos curvas respecto a valores de referencia correspondientes a puntos de energía obtenidos directamente de cálculos *ab initio* estimados cada diez grados a lo largo de la variable  $\alpha$ . Para ello, cálculos *ab initio* SCF HF utilizando una base 6-31G para 19 puntos con completa optimización de geometría fueron realizados usando el código *Monstergauss* [28].

Como es usual, para obtener la forma tradicional de  $V[\omega]$  de la Ec.(3), hemos determinado  $\Delta V^\circ$  y los parámetros ( $k_t, k_c$ ). Los parámetros que usamos para representar  $V[\omega]$  son:  $\Delta V^\circ = -1.88 \text{ kcal/mol}$ ,  $k_t = 15.73 \text{ kcal/mol}\cdot\text{rad}^2$  y  $k_c = 21.26 \text{ kcal/mol}\cdot\text{rad}^2$ . Por otra parte, para obtener  $V[\omega]$  de la Ec.(4) además del valor antes mencionado para  $\Delta V^\circ$  usamos la energía optimizada para el estado de transición obtenida del cálculo *ab initio*, con un valor de  $\Delta E^\ddagger \equiv 7.28 \text{ kcal/mol}$ .

En la Figura 11 comparamos los resultados para las curvas de energía estimadas por las Ecs.(3) y (4) con respecto a los valores de referencia. Puede notarse que ambas ecuaciones predicen correctamente los valores de energía en la vecindad de las conformaciones *trans* y *cis*. Como se esperaba, la Ec.(3) no es tan buena como la Ec.(4) para reproducir energías en la región del estado de transición. Sin embargo, el valor  $\Delta V^\ddagger = 8.33 \text{ kcal/mol}$  predicho por la Ec.(3) se compara bastante bien con el valor optimizado de  $7.28 \text{ kcal/mol}$ , con una desviación de solo 13%. La Ec.(4) reproduce correctamente las energías cerca de las conformaciones de referencia, regiones en las cuales se esperaba que entregara resultados un tanto imprecisos.

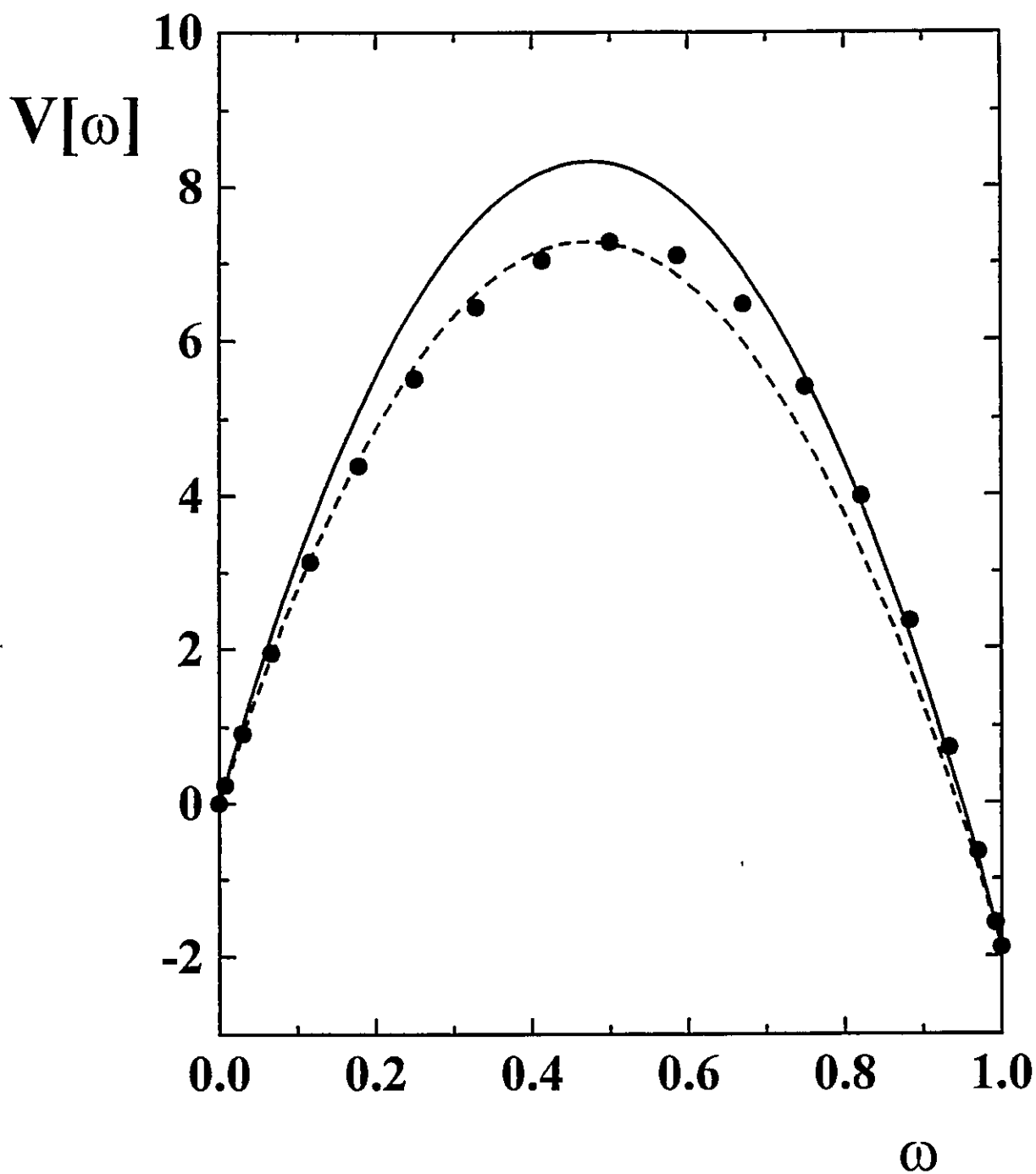


Figura 11. Comparación de las curvas de energía potencial estimadas por las Ecs.(3) (—) y (4) (- - -) con respecto a los puntos de energía *ab initio* al nivel HF/6-31G (o). Energías están dadas en *kcal/mol*.

Recordemos que la curva de potencial obtenida con la Ec.(4) ha sido construida con datos energéticos asociados al estado de transición y a las conformaciones de referencia, y no se incluye en ella la información inicial acerca de las curvaturas de los pozos de referencia. Un criterio más global para decidir la calidad de nuestros potenciales modelo es la desviación promedio de las curvas predichas con respecto a las energías *ab initio* de referencia. Los resultados obtenidos muestran que estos valores son bastante pequeños siendo de 0.41 kcal/mol y de 0.22 kcal/mol para las Ecs.(3) y (4), respectivamente. Se concluye de estos resultados que la Ec.(4) provee una alternativa adecuada para construir perfiles de energía a partir de energías de activación que usualmente son determinadas a partir de espectroscopía de resonancia magnética nuclear. En lo que sigue nos concentraremos en el análisis de la función  $V[\omega]$  determinada a partir de diferentes niveles de teoría y de cálculo de la función de onda.

–  $V[\omega]$ : **Análisis Comparativo.** Las auspiciosas comparaciones de las curvas de potencial vistas en la Sección anterior respecto a los puntos *ab initio* optimizados muestran que ambos modelos para  $V[\omega]$  son adecuados y pueden ser usados para racionalizar datos de rotación interna y producir las correspondientes curvas de energía. Con el objeto de obtener diferentes curvas de energía de rotación interna para FONO hemos reunido de la literatura los parámetros requeridos para el uso de las Ecs.(3) y (4), estos son presentados en la Tabla 10 (método 1  $\rightarrow$  7). Diversos modelos para la obtención de la función de onda han sido considerados. Así los potenciales torsionales MP2/TZ2pf [17] (método 5), CCSD(T)/TZ2p [17] (método 6) y LDF [15] (método 7) han sido obtenidos usando la Ec.(3), mientras que los potenciales HF/6-31G\* [16] (método 2), MP2/6-31G\* [17] (método 3) y MP4SDTQ/6-31G\* [17] (método 4) fueron obtenidos por medio de la Ec.(4) usando los parámetros energéticos disponibles.

Los resultados LDF [15] han sido obtenidos por medio del programa DMOL [29–31] usando una base numérica doble zeta aumentada por funciones de polarización. Esto aproximadamente corresponde a una base de orbitales 6–31G\* en un cálculo de orbitales moleculares tradicional.

Los parámetros de entrada para las Ecs.(3) ( $k_t, k_c, \Delta V^\circ$ ) o (4) ( $\Delta V^\circ, \Delta V^\ddagger$ ) para los diferentes métodos estudiados en esta tesis están dados en la Tabla 10. En esta Tabla también son incluidos los parámetros resultantes obtenidos; la posición del estado de transición ( $\alpha_0$ ), la barrera torsional *trans* ( $\Delta V^\ddagger$ ) y la barrera torsional *cis* ( $\Delta V_{cis}^\ddagger = \Delta V^\ddagger - \Delta V^\circ$ ). En la Figura 12 se muestran las respectivas curvas de potencial. Nótese que en esta Figura se representan las curvas de potencial más representativas definidas en la Tabla 10.

Básicamente estamos interesados en detectar y cuantificar el efecto de la correlación electrónica sobre los potenciales torsionales. Estos son estimados comparando los valores para  $\Delta V^\circ$  obtenidos por el método 2 (HF/6–31G\*) y el método 3 (MP2/6–31G\*) y que son presentados en la Tabla 10. El método 3, que incluye el efecto de la correlación electrónica, presenta un valor para  $\Delta V^\circ = -3.78 \text{ kcal/mol}$  el cual es cerca de tres veces el valor determinado por el método 2 ( $\Delta V^\circ = -1.24 \text{ kcal/mol}$ ), que no considera los efectos de correlación electrónica. Este resultado muestra que la inclusión de orbitales de polarización en la base de orbitales atómicos sin tener en consideración los efectos de correlación electrónica, no permite obtener una buena descripción de la conformación *cis*. Los valores de las barreras de potencial *trans*,  $\Delta V^\ddagger$  (métodos 2  $\rightarrow$  6) sugiere que la inclusión de orbitales de polarización *d* o tratamientos post HF produce un efecto similar en la energía del estado de transición.

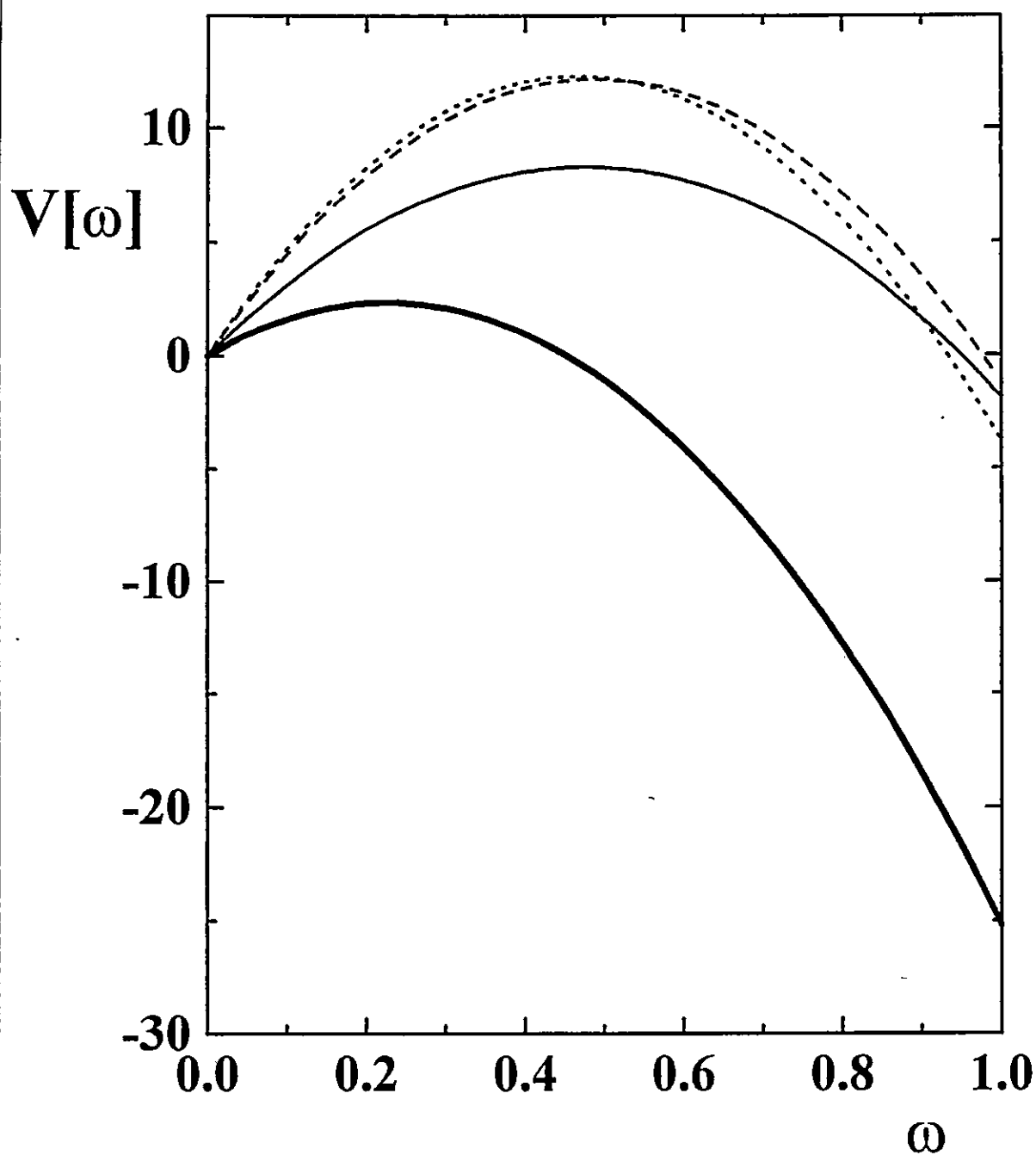


Figura 12. Funciones de potencial resultantes para el proceso de isomerización  $trans \rightleftharpoons cis$ -FONO a los siguientes niveles de cálculo: (—) HF/6-31G, (- - -) HF/6-31G\*, ( $\cdots$ ) MP4SDTQ/6-31G\* and (—) LDF. Valores de energías dados en kcal/mol.



**Tabla 10.** Parámetros de entrada y resultantes para la función potencial que describe la rotación interna de FONO. Funciones de potencial para el método 1 de referencia se determinaron usando las Ecs.(3) y (4). Energías ( $\Delta V^o$ ,  $\Delta V^\ddagger$  y  $\Delta V_{cis}^\ddagger$ ) están dadas en *kcal/mol* y constantes de fuerza torsional ( $k_t$  y  $k_c$ ) en *kcal/mol rad<sup>2</sup>*.

Método <sup>a</sup>	Parámetros de Entrada				Parámetros Resultantes		
	$k_t$	$k_c$	$\Delta V^o$	$\Delta V^\ddagger$	$\beta$	$\Delta V^\ddagger$	$\Delta V_{cis}^\ddagger$
1 <sup>b</sup>	15.73	21.26	-1.88		0.47	8.33	10.21
1 <sup>c</sup>			-1.88	7.28	0.51		9.16
2 <sup>c</sup>			-1.24	12.16	0.49		13.40
3 <sup>c</sup>			-3.78	12.49	0.47		16.27
4 <sup>c</sup>			-3.83	12.29	0.47		16.12
5 <sup>b</sup>	23.33	33.56	-3.00		0.47	12.76	15.76
6 <sup>b</sup>	20.74	30.82	-2.40		0.47	11.72	14.12
7 <sup>b</sup>	12.95	33.10	-25.20		0.23	2.36	27.56

<sup>a</sup> Métodos: 1) HF/6-31G; 2) HF/6-31G\*; 3) MP2/6-31G\*//HF/6-31G\*;

4) MP4SDTQ/6-31G\*//HF/6-31G\*; 5) MP2/TZ2Pf; 6) CCSD(T)/TZ2P; 7) LDF.

<sup>b</sup> $V[\omega]$  calculado usando la Ec.(3).

<sup>c</sup> $V[\omega]$  calculado usando la Ec.(4).

Sin embargo, para mostrar con mayor claridad que los efectos de correlación electrónica no son despreciables y están principalmente localizados en la conformación *cis*, determinamos las barreras torsionales *cis* las cuales son incluidas en la Tabla 10. Los resultados muestran que existe una diferencia entre los valores obtenidos con métodos HF y los obtenidos usando métodos post HF. Este resultado sugiere que la correlación electrónica es de mayor importancia en la estructura *cis*-FONO, debido fundamentalmente a la ubicación de los átomos de flúor y oxígeno terminal, más cercana que en la estructura *trans*-FONO.

El análisis de la Figura 12 y los parámetros dados en la Tabla 10 conducen a las siguientes observaciones: (a) En todos los métodos, el isómero *cis* aparece ser más estable que el *trans*. Esto es debido a un aumento de la repulsión electrónica entre los pares libres de los átomos de nitrógeno y flúor en el isómero *trans*. En el modelo de *Linnett* para FONO, donde se postula un átomo de flúor débilmente enlazado [27], la deslocalización de la carga electrónica en la unidad  $NO_2$  fácilmente atrae un átomo de flúor electrofílico cuando éste se encuentra localizado en la conformación *cis*. (b) La posición del estado de transición predicha por  $\beta$  para los métodos 1,5 y 6 está de acuerdo con los valores determinados por optimización directa para los métodos 1-4. Sin embargo, el valor predicho por el método LDF (método 7) de 0.23 difiere fuertemente del resultado obtenido por los restantes métodos. (c) Los efectos de correlación electrónica representan una contribución despreciable a la barrera rotacional *trans*, pero ellos están presentes en la conformación *cis* produciendo valores diferentes para las barreras *cis*. (d) Las barreras *trans* son más sensibles a la función base utilizada que al método de cálculo empleado.

### 5.3 Naturaleza de la Energía de Activación

Con el objeto de establecer con mayor claridad las diferentes contribuciones a la

energía de activación, en esta Sección analizaremos la energía de activación desde una perspectiva más global que incluye la cuantificación de las diferentes contribuciones atractivas y repulsivas.

La caracterización teórica de estados de transición involucra el uso de fórmulas operacionales para determinar la naturaleza de la energía de activación. La descomposición de la expresión para la energía en sus respectivas contribuciones energéticas atractivas y repulsivas, proporciona una información importante que permite identificar los factores que determinan las barreras de activación.

La ecuación que define la energía total ( $E$ ) de *Hartree-Fock* para un sistema molecular en su estado fundamental singulete está dada por [32]:

$$E = \sum_{i=1}^{occ} n_i \epsilon_i + V_{nn} + V_{ee}, \quad (1)$$

donde  $n_i$  es el número de ocupación del  $i$ -ésimo orbital molecular de energía  $\epsilon_i$ , y  $V_{nn}$  y  $V_{ee}$  son las energías de repulsión nuclear y de repulsión electrónica, respectivamente. A partir de la Ec.(1) escribimos expresiones análogas para determinar la energía del reactivo (conformación *trans*) ( $E^t$ ) y la correspondiente energía del estado de transición ( $E^\ddagger$ ):

$$E^t = \left\{ \sum_{i=1}^{occ} n_i \epsilon_i \right\}^t + V_{nn}^t + V_{ee}^t, \quad (2)$$

$$E^\ddagger = \left\{ \sum_{i=1}^{occ} n_i \epsilon_i \right\}^\ddagger + V_{nn}^\ddagger - V_{ee}^\ddagger. \quad (3)$$

El uso de las Ecs.(2) y (3) conduce a la siguiente expresión para la energía de activación ( $\Delta E^\ddagger$ ):

$$\begin{aligned}\Delta E^\ddagger &= E^\ddagger - E^t \\ &= \left\{ \sum_{i=1}^{occ} n_i \Delta \epsilon_i \right\}^\ddagger + \Delta V_{nn}^\ddagger + \Delta V_{ee}^\ddagger.\end{aligned}\quad (4)$$

Con el objeto de identificar aisladamente cada contribución energética a la energía de activación, usaremos el Teorema del Virial que proporciona una ecuación adicional a la Ec.(1) y que contiene el término de repulsión electrón-electrón y el término atractivo núcleo-electrón. El teorema del Virial establece una relación entre la energía total (E) y la energía potencial (V) la que se puede descomponer a su vez en sus respectivas contribuciones atractivas y repulsivas según:

$$E = \frac{1}{2}V = \frac{1}{2}(V_{ne} + V_{nn} + V_{ee}), \quad (5)$$

siendo el término  $V_{ne}$  la energía potencial de atracción núcleo-electrón. La Ec.(5) es usada para escribir las correspondientes expresiones para la energía total de la conformación *trans* ( $E^t$ ) y del estado de transición ( $E^\ddagger$ ):

$$E^t = \frac{1}{2}(V_{ne}^t + V_{nn}^t + V_{ee}^t), \quad (6)$$

$$E^\ddagger = \frac{1}{2}(V_{ne}^\ddagger + V_{nn}^\ddagger + V_{ee}^\ddagger). \quad (7)$$

La combinación de las Ecs.(6) y (7) produce una expresión adicional a la Ec.(4) para  $\Delta E^\ddagger$ :

$$\begin{aligned}\Delta E^\ddagger &= E^\ddagger - E^t \\ &= \frac{1}{2}(\Delta V_{ne}^\ddagger + \Delta V_{nn}^\ddagger + \Delta V_{ee}^\ddagger).\end{aligned}\quad (8)$$

Puesto que se conoce el valor numérico de la energía de repulsión nuclear, es necesario encontrar solamente expresiones analíticas para determinar la contribución núcleo-electrón ( $\Delta V_{ne}$ ) y electrón-electrón ( $\Delta V_{ee}$ ). Combinando las Ecs.(4) y (8) se obtienen las siguientes expresiones para los términos  $\Delta V_{ne}^\ddagger$  y  $\Delta V_{ee}^\ddagger$ :

$$\Delta V_{ne}^\ddagger = \Delta E^\ddagger + \left\{ \sum_{i=1}^{occ} n_i \Delta \epsilon_i \right\}^\ddagger, \quad (9)$$

$$\Delta V_{ee}^\ddagger = \Delta E^\ddagger - \Delta V_{nn}^\ddagger - \left\{ \sum_{i=1}^{occ} n_i \Delta \epsilon_i \right\}^\ddagger. \quad (10)$$

Ahora, para describir cualitativamente el origen de las barreras de activación en términos de los componentes de la energía es necesario usar una descomposición de la energía total que permita hacer un análisis comparativo entre las diferentes interacciones específicas. Varias descomposiciones de la energía total han sido sugeridas. *Allen* utilizó los términos atractivo y repulsivo en la clasificación de barreras, con las contribuciones atractiva y repulsiva como  $V_{ne}$  y  $(T + V_{ee} + V_{nn})$ , respectivamente [33]. En un artículo posterior, *Payne* y *Allen* discutieron ésta y otras particiones de la energía para cálculos de barreras [34]. Por otra parte, *Csizmadia* ha usado otra descomposición y ha discutido las contribuciones separadas de  $V_{nn}$  y los términos de energía restantes  $(T + V_{ne} + V_{ee})$ , denominando esta última como la contribución electrónica a las barreras de energía [35]. Otras descomposiciones de la energía total también pueden ser consideradas:  $(V_{nn} + V_{ne} + T)$  (atractiva) y  $V_{ee}$  (repulsiva); o bien  $(V_{ne} + V_{ee} + V_{nn})$  (potencial; atractivo) y  $T$  (cinética; repulsiva).

En el análisis de la naturaleza de la energía de activación en reacciones de isomerización rotacional usaremos la descomposición original de *Allen* [33]:

$$\Delta V_a^\ddagger = \Delta V_{ne}^\ddagger, \quad (11)$$

$$\Delta V_r^\ddagger = (\Delta V_{nn}^\ddagger + \Delta V_{ee}^\ddagger + \Delta T_e^\ddagger), \quad (12)$$

donde  $\Delta V_a^\ddagger$  corresponde al valor relativo de la contribución núcleo-electrón del estado de transición con respecto a la conformación *trans*, y se puede entender como la contribución *atractiva* de la barrera de activación. El término  $\Delta V_r^\ddagger$  debe entenderse como la contribución *repulsiva* a  $\Delta V^\ddagger$  y, al igual que  $\Delta V_a^\ddagger$ , representa un valor relativo que en este caso corresponde a la suma de las interacciones núcleo-núcleo, electrón-electrón y la energía cinética electrónica.

**Resultados y Discusión.** En la Tabla 11 se presentan los resultados obtenidos para las distintas contribuciones energéticas de la barrera de activación calculados con el método *Hartree Fock*, y en la Tabla 12 se muestran los valores resultantes para las componentes *atractiva* y *repulsiva* de la barrera de activación usando el mismo método. Debido a que en esta Sección solo consideramos usar un procedimiento *Hartree Fock*, debe entenderse que el término de repulsión electrón-electrón ( $\Delta E_{ee}^\ddagger$ ) ha sido calculado en forma aproximada, la correlación electrónica no ha sido incluida. En la Tabla 11 se observa que en general el término  $\Delta E_{nn}^\ddagger$  es muy similar en magnitud al término  $\Delta E_{ee}^\ddagger$  pero presentan un comportamiento opuesto. Mientras una de estas contribuciones aumenta cuando se va desde el reactivo hacia el estado de transición, la otra contribución lo hace en un sentido contrario, disminuye hacia el estado de transición. La excepción a estos resultados la presentan las moléculas de nitrosil hiperfluorito (FONO) y ditionitrosil hiperfluorito (FSNS). También se puede observar en la Tabla 11 que en términos absolutos la contribución  $\Delta E_{ne}^\ddagger$  siempre es de menor magnitud que las contribuciones repulsivas  $\Delta E_{nn}^\ddagger$  y  $\Delta E_{ee}^\ddagger$ .

Al igual que en Secciones anteriores, en esta Sección discutiremos en forma separada los resultados obtenidos para las moléculas clasificadas dentro del grupo de

*doble-pozo* y aquellas pertenecientes al grupo de *doble-barrera*.

**Tabla 11.** Resultados de barreras de activación ( $\Delta E^\ddagger$ ) optimizadas y sus diferentes contribuciones:  $\Delta E_{ne}^\ddagger$ ,  $\Delta E_{nn}^\ddagger$  y  $\Delta E_{ee}^\ddagger$  calculadas al nivel *Hartree-Fock*. Energías están dadas en *kcal/mol*. <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*.

	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta E_{ne}^\ddagger$	$\Delta E_{nn}^\ddagger$	$\Delta E_{ee}^\ddagger$
<i>doble-pozo</i>				
HONO <sup>a</sup>	10.10	23.46	-578.06	574.81
HONS <sup>b</sup>	14.44	60.91	-368.53	336.49
HSNO <sup>b</sup>	10.60	64.02	-1207.66	1164.84
HSNS <sup>b</sup>	12.63	112.39	-1666.14	1579.01
FONO <sup>a</sup>	7.28	124.25	-115.96	6.27
FONS <sup>c</sup>	8.30	152.25	888.12	-1023.77
FSNO <sup>c</sup>	12.76	197.09	-1128.88	957.32
FSNS <sup>c</sup>	18.16	339.22	-43.17	-259.73
<i>doble-barrera</i>				
HOOH <sup>b</sup>	-1.10	-21.25	123.54	-104.48
HOOF <sup>d</sup>	-7.28	-70.00	194.37	-138.93
HSOH <sup>d</sup>	-4.75	-66.06	381.57	-325.01
HSSH <sup>d</sup>	-6.16	-47.31	783.39	-748.39

– **Moléculas con Potencial doble-pozo.** A excepción de tionitrosil hiperfluorito (FONS), las moléculas de este grupo presentan una disminución en la repulsión núcleo-núcleo cuando se alcanza el estado de transición ( $\Delta E_{nn}^\ddagger < 0$ ). Esto es debido a que en el estado de transición la separación nuclear entre los átomos que forman el enlace torsional aumenta respecto a lo que originalmente existe en la

conformación *trans*, conduciendo a una menor repulsión nuclear. Esta situación determina que los electrones se encuentren concentrados en regiones topológicas de menor volumen produciendo un aumento en la repulsión electrónica y también en la atracción núcleo-electrón con respecto a lo que se observa en la conformación *trans*. Esta situación es observada en todas las moléculas con excepción de FONS y FSNS.

Además hemos analizado las barreras de activación en términos de una contribución atractiva ( $\Delta E_a^\ddagger$ ) y otra repulsiva ( $\Delta E_r^\ddagger$ ) haciendo uso de la descomposición de la energía a través de las Ecs.(11) y (12). Los resultados numéricos dados en la Tabla 12 muestran que las ocho moléculas de este grupo presentan un aumento de  $\Delta E_a^\ddagger$  y una disminución en  $\Delta E_r^\ddagger$ . Estos resultados están indicando que las barreras de activación en moléculas que presentan un potencial de *doble-pozo*, como son las que presentamos en esta Sección, son predominantemente de tipo atractivas. En otras palabras se puede decir que la barrera de activación en estas moléculas se origina fundamentalmente por una interacción atractiva núcleo-electrón.

– **Moléculas con Potencial doble-barrera.** Las moléculas correspondientes a este grupo se caracterizan porque presentan un aumento en su contribución repulsiva núcleo-núcleo desde la conformación *trans* a la conformación *gauche* ( $\Delta E_{nn}^\ddagger > 0$ ) lo que se explica en términos de las características de esta última conformación, que representa un estado estable en el cual los núcleos se encuentran más próximos que en la respectiva conformación *trans* (conformación inestable). Como era de esperar, las moléculas de este grupo presentan una disminución en la repulsión electrónica y la atracción núcleo-electrón.

A diferencia de las moléculas que presentan un potencial de *doble-pozo*, las moléculas con potencial de *doble-barrera* muestran un aumento en el componente repulsivo de la barrera de activación ( $\Delta E_r^\ddagger > 0$ ), como se muestra en la Tabla 12. Con respecto



al componente atractivo ( $\Delta E_a^\ddagger$ ), se obtienen valores negativos que indican que la contribución atractiva de la barrera de activación disminuye desde el reactivo a la conformación *gauche*. Estos resultados permiten concluir que las barreras torsionales en este grupo de moléculas son predominantemente de tipo repulsivas.

Tabla 12. Resultados de las componentes *atractiva* ( $\Delta E_a^\ddagger$ ) y *repulsiva* ( $\Delta E_r^\ddagger$ ) de la barrera de activación. Energías están dadas en *kcal/mol*. <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*.

	$\Delta E_a^\ddagger$	$\Delta E_r^\ddagger$
<i>doble-pozo</i>		
HONO <sup>a</sup>	23.46	-13.35
HONS <sup>b</sup>	60.91	-46.48
HSNO <sup>b</sup>	64.02	-53.42
HSNS <sup>b</sup>	112.39	-99.76
FONO <sup>a</sup>	124.25	-116.97
FONS <sup>c</sup>	152.25	-143.95
FSNO <sup>c</sup>	197.09	-184.33
FSNS <sup>c</sup>	339.22	-321.06
<i>doble-barrera</i>		
HOOH <sup>b</sup>	-21.25	20.16
HOOF <sup>d</sup>	-70.00	62.71
HSOH <sup>d</sup>	-66.06	61.31
HSSH <sup>d</sup>	-47.31	41.15

Las expresiones que derivamos en esta Sección para determinar el cambio en la energía potencial de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón nos han

permitido hacer un análisis de las barreras de activación de las moléculas con potencial de torsión de *doble-pozo* y de *doble-barrera* en términos cualitativos y distinguirlas como barreras *atractivas* o barreras *repulsivas*.

#### 5.4 Dureza de Activación

Uno de los principales objetivos de esta tesis es entregar procedimientos analíticos que permitan caracterizar el estado de transición (o conformación *gauche*) a través del estudio de sus propiedades energéticas y electrónicas. En esta Sección se presenta la metodología que hemos derivado para determinar durezas de activación, es decir la dureza de un estado de transición (o un estado estable *gauche*), a partir de propiedades energéticas [6,7].

Sabemos que:

$$\eta[\omega] = m_s V[\omega] - (m_s - m_a) \omega \Delta V^\circ. \quad (1)$$

Para caracterizar la dureza en el estado de transición, evaluamos  $\eta$  en  $\omega = \beta$ . El procedimiento algebraico implica usar la definición, que ya ha sido mencionada en la Ec.(1) de la Sección 5.1, para la energía de activación dada por la expresión:

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

Introduciendo  $\Delta V^\ddagger$  en  $\eta[\beta] \equiv \Delta\eta^\ddagger$  obtenemos una fórmula para determinar la *dureza molecular de activación* en función de los parámetros  $m_s$  y  $m_a$  definidos en el Capítulo 4 [6,7]:

$$\Delta\eta^\ddagger = m_s\Delta V^\ddagger - (m_s - m_a)\beta\Delta V^\circ, \quad (3)$$

La Ec.(3) relaciona la dureza de activación con la energía de activación ( $\Delta V^\ddagger$ ) y la diferencia de energía entre las conformaciones de referencia ( $\Delta V^\circ$ ). Esta ecuación constituye un resultado importante ya que puede ser usada a nivel experimental a partir de la medición previa de los parámetros  $\Delta V^\ddagger$  y  $\Delta V^\circ$  para determinar durezas de activación experimentales. Experimentalmente, energías de activación pueden ser estimadas a partir de espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

Cabe mencionar que la derivación de una expresión para la dureza de activación aplicada a las reacciones de isomerización rotacional constituye un resultado pionero y no existe en la literatura expresiones similares para este tipo de propiedad [6,7]. Una expresión empírica que relaciona  $\Delta\eta^\ddagger$  con  $\Delta V^\ddagger$  fue propuesta por *Zhou y Parr* para describir la orientación de sustitución aromática electrofílica [36]. Estos autores encontraron que la dureza de activación es la negativa de la mitad del cambio en energía yendo desde el reactante al estado de transición. El primer término de la Ec.(3) muestra una relación lineal entre dureza de activación y altura de la barrera, tal como la encontrada por *Zhou y Parr* [36]. Sin embargo, nuestra expresión para la dureza de activación contiene un término adicional que involucra la diferencia de energía entre productos y reactantes ( $\Delta V^\circ$ ).

La dureza de activación definida en la Ec.(3) es relativa a un valor de referencia ( $\omega = 0$ ), sin embargo, esta ecuación puede reordenarse para obtener una expresión general que entrega una comparación directa entre la dureza absoluta del estado de transición ( $\eta^\ddagger$ ) y aquellas de las conformaciones de referencia ( $\eta_t$  y  $\eta_c$ ). Esto se logra reemplazando en la Ec.(3) el parámetro  $m_a$  por  $\frac{\Delta\eta^\circ}{\Delta V^\circ}$  y usando las definiciones para  $\Delta\eta^\circ = (\eta_c - \eta_t)$  y  $\Delta\eta^\ddagger = (\eta^\ddagger - \eta_t)$ , se obtiene la siguiente expresión para la

dureza absoluta del estado de transición:

$$\eta^\ddagger = (1 - \beta)\eta_t + \beta\eta_c - m_s\beta\Delta V^\circ + m_s\Delta V^\ddagger, \quad (4)$$

donde  $\eta_t$  y  $\eta_c$  corresponden a las durezas de las conformaciones de referencia *trans* y *cis*. Los dos primeros términos corresponden al promedio ponderado por el coeficiente de *Brønsted* de las durezas de las conformaciones de referencia, y el término principal de la ecuación es  $m_s\Delta V^\ddagger$ . La Ec.(4) muestra que la dureza en el estado de transición depende de las durezas en las conformaciones de referencia y de otros parámetros característicos de la reacción. Las cualidades de la Ec.(4) se reflejan en el hecho que la mayoría de estos parámetros pueden ser obtenidos experimentalmente de manera que es posible obtener a través de esta vía un valor absoluto para la dureza de activación. Además, ya que las ecuaciones básicas que hemos descrito en Capítulos anteriores para caracterizar la dureza también se pueden aplicar al estudio de otras propiedades como potencial químico, blandura molecular, etc., es evidente que la forma de la Ec.(4) también podrá aplicarse para determinar otras propiedades de activación.

Volviendo a la Ec.(3), se tiene que los resultados obtenidos para la dureza de activación con esta ecuación pueden ser mejorados usando la definición para  $m_s$  dada por la Ec.(10) del Capítulo 4.4.2 que introduce los parámetros promedio de dureza y potencial torsional ( $\bar{\eta}_{ij}$ ,  $\bar{V}_{ij}$ ) de dos conformaciones ( $\omega_i, \omega_j$ ) cercanas a la región del estado de transición [6,7]:

$$m_s = \frac{\bar{\eta}_{ij} - \frac{1}{2}(\omega_i + \omega_j)\Delta\eta^\circ}{\bar{V}_{ij} - \frac{1}{2}(\omega_i + \omega_j)\Delta V^\circ}. \quad (5)$$

Utilizando esta definición para  $m_s$  y reemplazando en la Ec.(3), se obtiene una

nueva expresión para la dureza de activación:

$$\Delta\eta^\ddagger = \beta\Delta\eta^\circ + \frac{[\bar{\eta}_{ij} - \frac{1}{2}(\omega_i + \omega_j)\Delta\eta^\circ]}{[\bar{V}_{ij} - \frac{1}{2}(\omega_i + \omega_j)\Delta V^\circ]} (\Delta V^\ddagger - \beta\Delta V^\circ). \quad (6)$$

En resumen, se tienen dos expresiones alternativas para para ser utilizadas en la obtención de la dureza de activación a través de las Ecs.(3) y (6).

Además de las dos expresiones derivadas para la dureza de activación, se tiene que el uso de las expresiones para  $m_s$  y  $m_a$  dadas en el Capítulo 4:

$$m_s = \left( \frac{2\beta - 1}{2\beta' - 1} \right) m_a, \quad (7)$$

con

$$m_a = \left( \frac{\Delta\eta^\circ}{\Delta V^\circ} \right), \quad (8)$$

en la expresión original para la dureza de activación (Ec.(3)) conduce a:

$$\Delta\eta^\ddagger = \left( \frac{2\beta\beta' - \beta^2}{2\beta' - 1} \right) \Delta\eta^\circ. \quad (9)$$

Esta es una expresión interesante para la dureza de activación debido a que indica que es directamente proporcional a  $\Delta\eta^\circ$ , una cantidad que proviene directamente de potenciales de ionización y afinidades electrónicas asociadas con las conformaciones de referencia. En casos donde estas conformaciones son estables, estas cantidades son medibles y pueden ser determinadas directamente a partir de espectros fotoelectrónicos. Cabe mencionar que cuando  $\beta = \beta'$ , la Ec.(6) se reduce a una expresión de la forma:

$$\Delta\eta^{\neq} = \left( \frac{\beta^2}{2\beta - 1} \right) \Delta\eta^{\circ}, \quad (10)$$

que presenta las mismas cualidades que la Ec.(6) en términos de su uso en la obtención de cantidades determinadas experimentalmente. Nótese que los términos de energía de activación y dureza de activación son corrientemente aplicados a potenciales de *doble-pozo*, donde el estado de transición corresponde a un máximo de energía. Sin embargo, las fórmulas que hemos derivado en esta Sección también se aplican a potenciales de *doble-barrera*, donde el "estado de transición" corresponde aquí a un mínimo de energía (conformación *gauche*) [6,7]. Es importante mencionar que la metodología desarrollada en esta sección es válida para ser usada para correlacionar cualquier propiedad global con la energía potencial, siempre que ambas propiedades sean representadas por la misma forma analítica [6,7].

**Resultados y Discusión.** En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos para la dureza de activación predicha por la Ec.(3) ( $\Delta\eta^{\neq}$ ) y la dureza de activación obtenida directamente de los cálculos *ab initio* ( $\Delta\eta_{SCF}^{\neq}$ ) para algunas de las moléculas estudiadas en esta tesis. La comparación entre estas cantidades nos proporcionará una idea acerca de la calidad de la descripción de las durezas de activación a partir de nuestro modelo. El parámetro  $\Delta\eta_{SCF}^{\neq}$  ha sido obtenido de la diferencia entre las durezas absolutas calculadas para la conformación *trans* (reactivo) y el estado de transición (o conformación *gauche*) dependiendo si se trata de un potencial torsional de *doble-pozo* o *doble-barrera*, respectivamente. Las durezas absolutas fueron calculadas a partir de los valores de las energías asociadas a los orbitales moleculares HOMO y LUMO. Como ya es usual los resultados mostrados en la Tabla 13 han sido ordenados según la característica del potencial torsional asociado.

Cabe mencionar que las durezas de activación presentadas en la Tabla 13 corresponden a valores relativos a la conformación *trans* (reactivo) asociada a cada molécula donde  $\eta[\omega = 0] = 0.0$ . Debido a que utilizamos valores relativos, las durezas de activación para las moléculas que tienen un potencial torsional de *doble-pozo* presentan valores negativos, los que no han sido incluidos en la correspondiente Tabla.

**Tabla 13.** Resultados obtenidos para Dureza de Activación: valores estimados ( $\Delta\eta^\ddagger$ ), corregidos ( $\Delta\eta_{corr}^\ddagger$ ) y optimizados ( $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$ ). Energías están dadas en *kcal/mol*. <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*, <sup>d</sup> 6-31+G\*. <sup>e</sup> % de error entre  $\Delta\eta^\ddagger$  y  $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$ . <sup>f</sup> % de error entre  $\Delta\eta_{corr}^\ddagger$  y  $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$ .

	$\Delta\eta^\ddagger$	$\Delta\eta_{corr}^\ddagger$	$\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$	% error <sup>e</sup>	% error <sup>f</sup>
<i>doble-pozo</i>					
HONO <sup>a</sup>	5.33	4.78	4.74	11	1
HONS <sup>b</sup>	4.41	3.67	3.15	29	14
HSNO <sup>b</sup>	13.50	9.66	8.29	39	14
HSNS <sup>b</sup>	4.18	2.23	2.34	44	5
FONO <sup>a</sup>	15.51	10.92	11.03	29	1
<i>doble-barrera</i>					
HOOH <sup>b</sup>	4.12	2.42	6.87	40	65
HOOF <sup>c</sup>	8.21	8.41	12.03	32	30
HSSH <sup>d</sup>	8.46	14.31	16.32	48	12

Globalmente, se puede observar en la Tabla 13 que el acuerdo entre  $\Delta\eta^\ddagger$  y  $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$  es moderado. A excepción de HONO que presenta un valor de  $\Delta\eta^\ddagger$  cercano al valor de  $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$  y con un error respecto de este valor optimizado del 11%, las restantes moléculas presentan un error significativo que fluctúa entre el 29% y el 48%. Los resultados presentados en la Tabla 13 muestran que las mayores desvia-

ciones son presentadas en las moléculas que poseen algún átomo de azufre en el enlace torsional, como ocurre en los casos de HS-NO, HS-NS y HS-SH (39% → 48%). También puede notarse que de las restantes moléculas que aparecen en la Tabla 13 a excepción de HONO, todas presentan una desviación de alrededor del 30%.

Los errores que aparecen en la comparación entre  $\Delta\eta^\ddagger$  y  $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$  no son despreciables y sugieren la necesidad de mejorar la estimación del parámetro  $m_s$  en la Ec.(3). Por lo tanto se hace necesario calcular  $m_s$  utilizando la Ec.(5) realizando dos cálculos teóricos adicionales en puntos cercanos al estado de transición. Las energías y durezas promedio de estas dos nuevas coordenadas ( $\omega_i, \omega_j$ ) son luego utilizadas en la Ec.(6) para determinar la dureza de activación *corregida* ( $\Delta\eta_{corr}^\ddagger$ ). Estos resultados son también incluidos en la Tabla 13.

Como podrá notarse en la Tabla 13, las durezas corregidas presentan valores que son más similares a  $\Delta\eta_{SCF}^\ddagger$  que lo observado con  $\Delta\eta^\ddagger$ . El error cometido al usar  $\Delta\eta^\ddagger$  o  $\Delta\eta_{corr}^\ddagger$  están dados en porcentaje en esta Tabla. Puede observarse que la desviación de la dureza se reduce drásticamente cuando se considera  $\Delta\eta_{corr}^\ddagger$  en lugar de  $\Delta\eta^\ddagger$ . Sin embargo, en las moléculas que presentan un potencial de *doble-barrera* la reducción del error no es tan satisfactoria. En persulfuro de hidrógeno (HSSH), el resultado obtenido de  $\Delta\eta_{corr}^\ddagger$  es bastante mejor que el valor original ( $\Delta\eta^\ddagger=8.46 \text{ kcal/mol}$ ), en cambio en la molécula de HOOH el resultado no mejora sustancialmente,  $\Delta\eta^\ddagger=8.21 \text{ kcal/mol}$  y  $\Delta\eta_{corr}^\ddagger=8.41 \text{ kcal/mol}$ . A diferencia de estas dos moléculas, en el caso del peróxido de hidrógeno los resultados que se obtienen no son mejorados con respecto al valor original ( $\Delta\eta^\ddagger$ ). El problema que se origina en este tipo de moléculas puede deberse probablemente al parámetro  $\Delta\eta^0$  que corresponde en este caso a la diferencia en la dureza de dos conformaciones inestables. Es decir cuando esta metodología se aplica a potenciales de *doble-barrera*, se



debe considerar la posibilidad que el gap de energía HOMO-LUMO no esté bien definido. Una forma de corregir este problema es realizar un procedimiento  $\Delta SCF$  que equivale a determinar las durezas de las conformaciones de referencia a partir de valores de potencial de ionización y electroafinidad obtenidos de cálculos SCF de los estados neutro e iónicos del sistema molecular en estudio (ver Capítulo 3).

Para finalizar es importante mencionar que, al igual como ocurrió con las energías de activación, se encuentra que para algunas moléculas los valores de dureza de activación estimados (Ec.(3)) se ubican a menor energía que los correspondientes optimizados. Es el caso de las moléculas con potencial de *doble-barrera* en que  $\Delta\eta^\ddagger < \Delta\eta_{SCF}^\ddagger$ . Este comportamiento, opuesto a lo observado para las moléculas con potencial de *doble-pozo*, probablemente es debido al uso de parámetros que tienen relación con las conformaciones de referencia inestables como son los parámetros  $m_s$  y  $m_a$ .

En términos globales podemos decir que los resultados obtenidos para  $\Delta\eta_{corr}^\ddagger$  están indicando que la Ec.(3) es válida para predecir durezas de activación, tanto para moléculas con potencial de *doble-pozo* como también para las que tienen un potencial de *doble-barrera*.

## 5.5 Conclusiones

- Hemos derivado una expresión analítica para determinar la energía de activación de reacciones de isomerización rotacional. Esta expresión ha sido aplicada a un conjunto de moléculas obteniéndose resultados muy satisfactorios.
- La formulación de una expresión para  $\Delta V^\ddagger$  nos ha conducido a proponer una fórmula para determinar perfiles de energía a partir de la energía de activación y la diferencia de energía entre las conformaciones de referencia. Este modelo de potencial ha sido usado para racionalizar el proceso de isomerización *trans*  $\rightleftharpoons$  *cis* para diferentes métodos teóricos [5].
- A partir de la expresión que define la energía total de *Hartree Fock* para un sistema molecular en su estado fundamental, hemos propuesto expresiones que permiten determinar las diferentes contribuciones energéticas a la energía de activación, atractivas y repulsivas, e identificar los factores que determinan las barreras de activación.
- Finalmente derivamos una expresión para determinar la dureza de activación relacionándola con la energía de activación. Aunque los resultados obtenidos son satisfactorios, mostramos que estos pueden ser mejorados a través del uso de expresiones más complejas [6,7].
- Las anteriores expresiones derivadas para dureza de activación permitirán en un futuro cercano caracterizar en términos globales las propiedades energéticas y electrónicas y entregarán fundamentos para proponer mecanismos de

reacción en sistemas más complejos.

Parte del trabajo presentado en este Capítulo ha sido publicado en los siguientes artículos:

1. "A Model Potential for the Internal Rotation of Nitrosyl Hyperfluorite. Comparative Analysis of Different Theoretical Methods."

**Gloria I. Cárdenas-Jirón** and **Alejandro Toro-Labbé**. *Chemical Physics Letters*, **222** (1994) 8-14.

2. "Characterization of Rotational Isomerization Processes in Monorotor Molecules."

**Gloria I. Cárdenas-Jirón**, **Alejandro Toro-Labbé**, **Ch.W. Bock** and **Jean Maruani**. *Structure and Dynamics of Non-Rigid Molecular Systems*. Y.G. Smeyers (Editor), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, (1995) pp 97-120.

3. "Hardness Profile and Activation Hardness for Rotational Isomerization Processes. I. Application to Nitrous Acid and Hydrogen Persulfide."

**Gloria I. Cárdenas-Jirón**, **Joaquin Lahsen** and **Alejandro Toro-Labbé**. *Journal of Physical Chemistry*, **99** (1995) 5325-5330.

4. "Hardness Profile and Activation Hardness for Rotational Isomerization Processes. II. The Maximum Hardness Principle."

**Gloria I. Cárdenas-Jirón** and **Alejandro Toro-Labbé**. *Journal of Physical Chemistry*, **99** (1995) 12730-12738.



## Referencias

- [1] R.A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **15** (1964) 155.
- [2] B.D. Wladkowski and J.I. Brauman, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 13518.
- [3] G.I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé, *An. Quím.*, **88** (1992) 43.
- [4] Gloria I. Cárdenas-Jirón, M. Sc. Tesis, Universidad de Chile, Santiago (1993).
- [5] Gloria I. Cárdenas-Jirón and Alejandro Toro-Labbé, *Chem. Phys. Lett.*, **222** (1994) 8.
- [6] Gloria I. Cárdenas-Jirón, J. Lahsen and A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 5325.
- [7] Gloria I. Cárdenas-Jirón and Alejandro Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 12730.
- [8] Gloria I. Cárdenas-Jirón, Alejandro Toro-Labbé, Ch.W. Bock and Jean Maruani. *Structure and Dynamics of Non-Rigid Molecular Systems*. Y.G. Smeyers (Editor), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, (1995) pp 97-120.
- [9] Gloria I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **282** (1993) 113.
- [10] Gloria I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, (1996), en prensa.
- [11] C.M. Deeley and I.M. Mills, *Mol. Phys.*, **54** (1985) 23.
- [12] M. Nonella, J.R. Huber and T.K. Ha, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 5203.
- [13] R.P. Müller, M. Nonella, P. Russegger and J.R. Huber, *Chem. Phys.*, **87** (1984) 351.
- [14] G.I. Cárdenas-Jirón, J.R. Letelier, J. Maruani and A. Toro-Labbé, *Mol. Eng.*, **2** (1992) 17.
- [15] D.A. Dixon and K.O. Christe, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 1018.
- [16] R. Vance and A.G. Turner, *Inorg. Chim. Acta*, **149** (1988) 95.
- [17] T.J. Lee and J.E. Rice, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) 4223.

- [18] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer and J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York, 1986, pág. 267.
- [19] R.H. Hunt, R.A. Leacock, C.W. Peters and K.T. Hecht, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 1931.
- [20] S. Samdal, V.S. Mastryukov and J.E. Boggs, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **309** (1994) 21.
- [21] S. Samdal, V.S. Mastryukov and J.E. Boggs, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **346** (1995) 35.
- [22] J.S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 2198.
- [23] E. Herbst and G. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.*, **155** (1989) 572.
- [24] G. Pelz, K.M.T. Yamada and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.*, **159** (1993) 507.
- [25] G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 442.
- [26] R.D. Amos, C.W. Murray and N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **202** (1993) 489, y referencias incluidas.
- [27] J.W. Linnett, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 2645.
- [28] M.R. Peterson and R. Poirier, Program *Monstergauss*, Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Canadá.
- [29] B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **77** (1990) 508.
- [30] B. Delley, en: *Density functional methods in chemistry*, Eds. J. Labanowski and J. Andzelm (Springer, Berlin 1991), p. 101.
- [31] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys.*, C 5 (1972) 1629.
- [32] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, New York, 1992.
- [33] L.C. Allen, *Chem. Phys. Lett.*, **2** (1968) 597.
- [34] P.W. Payne and L.C. Allen, *Applications of Electronic Structure Theory*, Ed. H.F. Schaefer, Plenum, New York, 1977.
- [35] I.G. Csizmadia, *Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules*,

Elsevier, New York, 1976.

[36] Z. Zhou and R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 5720.

## 6. Propiedades Moleculares Locales

### Resumen del Capítulo

En este Capítulo se presentan dos aproximaciones locales que son usadas para derivar expresiones que permitan determinar propiedades electrónicas globales como son potencial químico y dureza molecular. La aproximación *local condensada* será utilizada para estudiar barreras locales asociadas a las interacciones *a través del enlace torsional* a lo largo de una serie de moléculas. La aproximación *local por fragmento* será aplicada al estudio de la termoquímica de reacciones de formación. Finalmente dentro de este estudio se propone una expresión que relaciona el cambio de la energía de una reacción química con el cambio en sus propiedades electrónicas y que puede ser usada para estimar la termoquímica en series de reacciones que conduzcan a la formación de un mismo producto.

## 6. Propiedades Moleculares Locales

La racionalización de propiedades electrónicas globales en términos de los valores correspondientes asociados a los átomos (fragmentos) de una molécula, ha sido una tarea importante desde los inicios de la Teoría Cuántica Molecular y es parte del presente trabajo de tesis. En el marco de la TFD, un átomo libre (o fragmento) posee un patrón no perturbado de densidad electrónica lo cual define un dado valor de potencial químico ( $\mu$ ) y dureza ( $\eta$ ). Los valores de  $\mu$  y  $\eta$  para un átomo se obtienen usando la Ec.(3) de la Sección 2.1 y 2.2, respectivamente, a partir de estimaciones experimentales o teóricas de potenciales de ionización y electroafinidades. Sin embargo, estas propiedades atómicas pueden ser modificadas por el potencial de enlace, aunque ellas permanecen como propiedades inherentes del átomo (fragmento) en la molécula.

En las siguientes Secciones, 6.1 y 6.2, se presentan dos aproximaciones de tipo local que son usadas para determinar propiedades electrónicas globales. Debido a que estas aproximaciones difieren en el grado de descripción local de los fragmentos de la molécula, hemos clasificado las propiedades que de ellas se derivan como *locales condensadas* y *locales por fragmentos*. Ambas aproximaciones son complementarias y pueden ser utilizadas para ampliar nuestro conocimiento acerca de propiedades electrónicas globales tales como potencial químico y dureza molecular.

### 6.1 Propiedades Locales Condensadas

La aproximación *local condensada* que proponemos considera al sitio local (átomo o fragmento) inserto dentro de la topología molecular y por lo tanto incluye un efecto del potencial externo debido a la presencia del resto de los núcleos de la molécula. Haciendo uso de esta aproximación, hemos derivado un conjunto de expresiones analíticas para determinar el potencial químico y la dureza molecular.



### 6.1.1 Función de Fukui

En Teoría de Funcionales de la Densidad, la reactividad diferencial en los distintos sitios (átomos, fragmentos, enlaces) de una especie química puede ser predicha a través de cantidades locales como la función de *Fukui* ( $f(r)$ ). La derivada funcional de  $\mu$  con respecto a  $v(r)$  (potencial externo) define la función de *Fukui* (*Parr* y *Yang* [1-7]):

$$f(r) = \left( \frac{\delta\mu}{\delta v(r)} \right)_N = \left( \frac{\partial\rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (1)$$

$f(r)$  es considerado un índice de reactividad para un sistema de  $N$  electrones y está asociado a una determinada región local ( $r$ ). *Parr* y *Yang* han supuesto que las posiciones de más alta reactividad en una molécula coinciden con que presentan un mayor cambio en el potencial químico electrónico, y por lo tanto según la Ec.(1) con un mayor valor para la función de *Fukui* [7,8]. Debido a que para sistemas atómicos y moleculares la representación  $E$  vs.  $N$  es discontinua [1,9], tres funciones de *Fukui* diferentes se pueden obtener por aproximación de diferencias finitas de la Ec.(1), para ataques electrofílicos, nucleofílicos y radicalarios [8,9-11]. Información útil acerca de ataques estereoselectivos también se pueden obtener del análisis de la variación de carga atómica en moléculas las cuales pueden ser empleadas para definir funciones de *Fukui* condensadas [10,11]. Las funciones de *Fukui* condensadas han sido utilizadas para explicar la basicidad de aminas en fase gaseosa, y ataques electrofílicos y nucleofílicos en varias moléculas e iones [10-12].

*Berkowitz et al.* han propuesto que la diferencial  $\left( \frac{\partial\rho(r)}{\partial N} \right)$  puede también expresarse en forma aproximada a través de la siguiente ecuación [3,13,14]:

$$f(r) = \frac{\rho(r)}{N}. \quad (2)$$

Por lo tanto la función de *Fukui* puede ser considerada en términos aproximados como la razón entre la densidad electrónica local y el número total de electrones del sistema molecular.

### 6.1.2 Blandura Molecular

Entre las propiedades provenientes de la TFD, la blandura molecular ( $S_{mol} = 1/\eta_{mol}$ ) es la más apropiada para estudios de reactividad debido a sus propiedades aditivas y está directamente relacionada con la función de *Fukui*. Supongamos un sistema compuesto de  $n_f$  fragmentos cada uno de ellos con blandura  $S_x$ , entonces podemos escribir:

$$S_{mol} = \sum_x^{n_f} S_x. \quad (1)$$

Para simplificar nuestro esquema conducente a la obtención de propiedades locales a partir de propiedades globales requerimos de un operador que proyecte la propiedad global en el subespacio local. La proyección en el subespacio molecular  $x$  de la blandura molecular ( $S_{mol}$ ) que genera las contribuciones  $S_x$ , se obtiene por medio de un operador de densidad local,  $\rho_x$ , el cual corresponde a la población electrónica (por simplicidad en nuestro estudio usamos la población de *Mulliken*) asociada a la región  $x$  del sistema [15]. En este caso el operador de densidad local transforma una propiedad global en una propiedad local [15]. De esta manera, la blandura local asociada a la región  $x$  de la molécula se determina a partir de:

$$S_x = \left( \frac{\rho_x}{N} \right) S_{mol}, \quad (2)$$

donde se ha normalizado al número total de electrones (N) de la molécula. Nótese que el operador  $\frac{\rho_x}{N}$  corresponde a la definición dada anteriormente de la función de Fukui que ha sido definida dentro del formalismo de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) [1-7].

### 6.1.3 Potencial Químico Electrónico

El potencial químico electrónico de una molécula de N electrones ( $\mu_{mol}$ ) en su estado electrónico basal se expresa en términos del potencial químico y blandura de los  $n_f$  fragmentos componentes [6,16-18]:

$$\mu_{mol} = \frac{1}{S_{mol}} \sum_x^{n_f} S_x \mu_x. \quad (1)$$

La Ec.(1) es formalmente correcta debido a que no viola el *Principio de Igualación del Potencial Químico* (PIPQ) propuesto por Sanderson [20-26]. El PIPQ establece que, en analogía a la termodinámica, el potencial químico electrónico ( $\mu$ ) se iguala en cualquier punto del espacio molecular cuando el sistema alcanza el equilibrio. Lo anterior se traduce en que  $\mu_x = \mu_{mol}$  para cualquier región local  $x$  dentro de la topología molecular.

En analogía a la blandura local  $S_x$  mencionada en la Sección 6.1.2, se podría pensar en una expresión similar aplicada al potencial químico local  $\mu_x$ :

$$\mu_x = \left( \frac{\rho_x}{N} \right) \mu_{mol}, \quad (2)$$

peró la Ec.(2) estaría violando el PIPQ. Por lo tanto, el procedimiento que hemos señalado para determinar blanduras locales ( $S_x$ ) no es aplicable a la determinación de potenciales químicos electrónicos locales ( $\mu_x$ ). Por otra parte, el significado físico de la Ec.(1) es que el potencial químico de una molécula poliatómica está formalmente dado por el promedio estadístico de los potenciales químicos de los átomos constituyentes con pesos estadísticos de sus blanduras químicas. Es importante mencionar que la Ec.(1) es aplicable tanto a una estructura molecular dada como también a la dependencia conformacional de  $\mu_{mol}$  a lo largo de toda la coordenada de reacción. Esto implica determinar previamente  $S_x[\omega]$ ,  $S_{mol}[\omega]$  y  $\mu_x[\omega]$  para obtener  $\mu_{mol}[\omega]$ . La ventaja de la Ec.(1) se manifiesta en su generalidad en el sentido que puede aplicarse a distintas coordenadas de reacción.

#### 6.1.4 Dureza Molecular

La dureza molecular se obtiene diferenciando el potencial químico molecular definido a través de la Ec.(1) de la Sección 6.1.3, esto conduce a la siguiente expresión:

$$\eta_{mol} = \frac{d\mu_{mol}}{dN} = \frac{1}{S_{mol}^2} \sum_x^{\eta_f} S_x^2 \eta_x, \quad (1)$$

donde, en analogía a la blandura local, la dureza local  $\eta_x$  se determina a partir de:

$$\eta_x = \left( \frac{N}{\rho_x} \right) \eta. \quad (2)$$

Aunque la Ec.(1) de la Sección 6.1.3 ha sido también obtenida por otros autores [6,16-18], hasta nuestro conocimiento, esta es la primera vez que se define la dureza molecular en términos de sus contribuciones locales condensadas. El uso de la Ec.(1) de la presente Sección en la obtención de durezas moleculares es aplicable

tanto a una conformación en particular (por ejemplo: un estado de transición) como también a la dependencia conformacional de  $\eta_{mol}$  a lo largo de toda la coordenada de reacción.

Por lo tanto tenemos expresiones para diferentes propiedades globales en términos de las respectivas propiedades asociadas a los fragmentos que componen el sistema molecular. Aunque el interés de estas expresiones es básicamente académico, ellas constituyen un criterio de consistencia que al compararlas con las expresiones provenientes de la aproximación por fragmentos nos indicará el efecto de los enlaces e interacciones intramoleculares sobre estas propiedades.

La aproximación *local condensada* constituye una forma alternativa para determinar propiedades globales en términos de sus propiedades locales. La característica fundamental de esta aproximación se basa en la idea de proyectar, en términos topológicos, una propiedad global para obtener una propiedad local. En una segunda etapa, se utilizan las propiedades locales asociadas a las distintas regiones locales de la molécula y se determina la propiedad global. Aunque este procedimiento ha sido mencionado en la literatura para determinar potenciales químicos localizados ( $\mu_x$ ) [17], el interés por obtener propiedades globales a través de este procedimiento ha sido minimizado. Por lo tanto las Ecs.(1) de las Secciones 6.1.3 y 6.1.4 constituyen más bien una contribución metodológica y muestran que una aproximación de tipo local condensada puede aplicarse también a propiedades electrónicas como son el potencial químico y dureza. En la Sección 6.2 utilizaremos una aproximación local diferente y mostraremos las ventajas de usar este procedimiento en la caracterización de potenciales químicos y durezas moleculares.

**Resultados y Discusión.** La aproximación local condensada puede también ser utilizada en la determinación de otras propiedades. En esta Sección se mostrará

el uso de este procedimiento para determinar las barreras torsionales de tipo local asociadas a la unidad del enlace torsional S-S en la serie de moléculas XS-SX (X=H,F,Cl) [15]. Como ya se ha visto, la serie XSSX presenta una isomerización rotacional *trans*  $\rightleftharpoons$  *cis*, cuyas conformaciones de referencia corresponden a máximos de energía y poseen una conformación estable *gauche* intermedia entre los isómeros de referencia *trans* y *cis* que se encuentra en todos los casos cercana a  $\omega = 0.5$ . Para obtener mayor información acerca del enlace S-S en estas moléculas y conocer la naturaleza de las barreras de rotación interna ( $\Delta V^\ddagger$ ), hemos utilizado la población electrónica de *Mulliken* localizada en la unidad S-S. En este estudio, consideramos la densidad del enlace S-S además de las cargas atómicas sobre los átomos de azufre para construir el operador de densidad local  $\rho_{SS}$  normalizado a  $N$  electrones, que actuando sobre la propiedad global  $\Delta V^\ddagger$  conduce a la barrera de rotación local  $\Delta V_{SS}^\ddagger$ :

$$\Delta V_{SS}^\ddagger = \left( \frac{\rho_{SS}}{N} \right) \Delta V^\ddagger. \quad (3)$$

Nótese que el término barrera de rotación definido por  $\Delta V^\ddagger = E^\ddagger - E^t$ , donde  $E^\ddagger$  corresponde a la energía absoluta del estado de transición y  $E^t$  es la energía absoluta de la conformación *trans* (reactivo), normalmente es utilizado para potenciales torsionales de *doble-pozo* en los cuales las conformaciones de referencia corresponden a mínimos de energía y constituyen estructuras estables. Aunque en esta Sección estudiaremos moléculas que presentan un potencial torsional de *doble-barrera*, el término barrera de rotación puede ser también utilizado no perdiendo de vista que nos estamos refiriendo a la altura de la barrera entre la conformación estable *gauche* y la conformación *trans* (reactivo).

En la definición dada por la Ec.(3),  $\Delta V_{SS}^\ddagger$  representa la contribución de la unidad SS a la barrera de potencial. Físicamente esto corresponde aproximadamente a las

denominadas interacciones *a través del enlace* mediadas por los dos átomos de azufre en el eje de rotación [19]. En la Tabla 14 se presentan las barreras de potencial local determinadas a través de este procedimiento para las moléculas HSSH, HSSF, FSSF, HSSCl y ClSSCl las que son comparadas con los valores correspondientes a la propiedad global. Esta metodología además la hemos aplicado a la determinación de la contribución local, asociada a la unidad SS, a la estabilidad relativa de las conformaciones de referencia *trans* y *cis* ( $\Delta V^\circ = V[1] - V[0]$ ):

$$\Delta V_{SS}^\circ = \left( \frac{\rho_{SS}}{N} \right) \Delta V^\circ. \quad (4)$$

Los resultados obtenidos para  $\Delta V_{SS}^\circ$  y  $\Delta V^\circ$  para la serie de moléculas XSSX están además incluidos en la Tabla 14. Todos los cálculos teóricos realizados para la serie de moléculas XSSX han sido obtenidos usando el método *Hartree Fock* a un nivel de aproximación 6-31+G\*.

En la Tabla 14 se observa que la unidad SS es responsable del 93%, 76%, 63%, 64% y 48% de los valores globales de las barreras torsionales  $\Delta V^\neq$  en HSSH, HSSF, FSSF, HSSCl y ClSSCl, respectivamente. El mismo resultado se obtiene cuando se compara  $\Delta V_{SS}^\circ$  con  $\Delta V^\circ$ . Estos resultados indican que la interacción *a través del enlace* en la molécula de HSSH resulta ser la interacción más importante y determinante en la evaluación de sus propiedades energéticas. A diferencia de HSSH, se observa que al avanzar a lo largo de la serie XSSX, en la cual el número de electrones y el volumen atómico de los átomos sustituyentes aumenta, el peso de la interacción *a través del enlace* comienza a disminuir, mientras aumenta la importancia del resto de las interacciones. Estas otras interacciones que no son explícitamente consideradas en la interacción *a través del enlace* las agrupamos en un solo tipo y nos referiremos a ella como interacción *a través del espacio*.

**Tabla 14.** Propiedades energéticas globales ( $\Delta V^\circ, \Delta V^\ddagger$ ) y propiedades locales ( $\Delta V_{SS}^\circ, \Delta V_{SS}^\ddagger$ ) para la serie de moléculas XSSX (X=H,F,Cl). Valores están dados en *kcal/mol*.

Moléculas	$\Delta V^\circ$	$\Delta V_{SS}^\circ$	$\Delta V^\ddagger$	$\Delta V_{SS}^\ddagger$
HSSH	2.53	2.36	8.37	7.82
HSSF	0.83	0.63	12.84	9.73
FSSF	5.60	3.54	25.31	16.10
HSSCl	1.52	0.97	10.73	6.83
ClSSCl	5.49	2.65	17.01	8.22

En el caso de las moléculas FSSF y HSSCl se obtienen resultados muy similares para la contribución local, 63% y 64%, respectivamente, en ambas propiedades energéticas ( $\Delta V^\circ, \Delta V^\ddagger$ ). Es posible que esta similitud se deba a que estas moléculas son isoelectrónicas y con sustituyentes que presentan igual número de electrones. Aunque generalmente se espera que las interacciones *a través del enlace* sean las principales responsables en la determinación de barreras torsionales, está claro de los resultados obtenidos que interacciones *a través del espacio* generadas por los orbitales de los pares libres no deben ser descartadas, especialmente en casos donde el impedimento estérico entre los átomos terminales puede ser importante en la determinación de la conformación estable. A pesar de las aproximaciones involucradas en la definición de la densidad electrónica en la unidad SS, se debe notar que el procedimiento *local condensado* constituye una alternativa sencilla para reconocer y estimar interacciones específicas.

## 6.2 Propiedades Locales por Fragmentos

La aproximación *local por fragmento* define átomos o fragmentos *no enlazados* que



se combinan para formar una molécula. Debido a que este sitio local es definido independientemente de la molécula, posee propiedades que le son características y que no incluyen el efecto de un potencial externo asociado a la presencia de núcleos pertenecientes a otros sitios locales, como era el caso de la aproximación local condensada. A partir de la regla de *Sanderson* que propone una forma para obtener el potencial químico molecular ( $\mu_{mol}^{\circ}$ ) usando potenciales químicos asociados a los átomos constituyentes no enlazados [20-26], en esta Sección derivamos una expresión para determinar la dureza molecular ( $\eta_{mol}$ ) en términos de los parámetros correspondientes a los fragmentos no enlazados.

Para relacionar el potencial químico molecular a aquellos de los átomos constituyentes, usaremos el principio del promedio geométrico de *Sanderson* [20-26]. El principio de *Sanderson* establece que cuando dos o más átomos (fragmentos) con diferentes potenciales químicos se combinan para formar una molécula, sus potenciales químicos llegan a ser igualados en la especie resultante [20-26]. El valor final del potencial químico molecular es tomado como el promedio geométrico de los potenciales químicos de todos los átomos individuales antes de la combinación [20-26]. La igualación de los potenciales químicos ocurre a través del ajuste de la polaridad de los enlaces, el cual se manifiesta como resultante en una carga parcial sobre cada átomo. Esto significa que la pérdida de electrones causa un aumento en el potencial químico, y la ganancia de electrones causa una disminución en el potencial químico. El principio de *Sanderson* ha sido confirmado por otros autores [16-18,27,28] y también ha sido modificado para incluir efectos de potencial externo [29]. La importancia de la interacción electrostática entre átomos y su influencia sobre átomos en una molécula también ha sido estudiada por otros autores [30-32].

*Parr* y *Bartolotti* han discutido las condiciones para la validez del principio del promedio geométrico de *Sanderson* para la igualación de potenciales químicos en

la molécula [28]. Estos autores han propuesto en términos analíticos que para un átomo cercanamente neutro, su energía decae exponencialmente con el número de electrones.

Es importante notar que el postulado del promedio geométrico, en la extensión en que es válido, constituye una predicción respecto a como el potencial químico molecular está relacionado a los potenciales químicos atómicos (fragmentos) y no se extiende trivialmente a la predicción de potenciales químicos moleculares determinados a partir de potenciales químicos de grupos funcionales. El principio de *Sanderson* ha mostrado ser muy útil en la determinación de potenciales químicos moleculares a partir de los correspondientes potenciales químicos de sus fragmentos.

### 6.2.1 Potencial Químico y Dureza Molecular

En la determinación del potencial químico molecular ( $\mu_{mol}^o$ ) a partir de los potenciales químicos locales (átomos o fragmentos) ( $\mu_x^o$ ) usaremos el principio del promedio geométrico de *Sanderson* definido a través de la siguiente ecuación:

$$\mu_{mol}^o = - \left( \prod_x \mu_x^o \right)^{\frac{1}{n_f}}, \quad (1)$$

donde el producto es tomado sobre los  $n_f$  fragmentos constituyentes y  $\mu_x^o$  se refiere al potencial químico original del fragmento  $x$  antes de la formación del enlace. Esta última cantidad se puede obtener de valores atómicos calculados a través de métodos mecano cuánticos usando la Ec.(4) de la Sección 2.1.  $\mu_{mol}^o$  será tomado como un valor de referencia debido a que se obtendrá a partir de fragmentos no enlazados.

Diferenciando la Ec.(1) con respecto al número de electrones representados en los

$n_f$  fragmentos, se obtiene una expresión para la dureza molecular dada por:

$$\eta_{mol}^{\circ} = \frac{d\mu_{mol}^{\circ}}{dN} = \frac{\mu_{mol}^{\circ}}{n_f} \sum_x \frac{\eta_x^{\circ}}{\mu_x^{\circ}} \quad (2)$$

La Ec.(2) entrega un valor para  $\eta_{mol}^{\circ}$  calculado a partir de los respectivos valores de potenciales químicos y durezas de los fragmentos no enlazados teniendo una densidad electrónica distinta de cero. Por lo tanto, los resultados de  $\eta_{mol}^{\circ}$  serán considerados como un valor de referencia debido a que no considera el efecto de un potencial externo debido a la presencia de otros núcleos. Los valores de  $\eta_x^{\circ}$  para los distintos átomos se obtienen utilizando la Ec.(3) de la Sección 2.2.

**Resultados y Discusión.** La metodología propuesta en esta Sección la hemos aplicado al estudio de la termoquímica de tioperóxido de hidrógeno (HSOH) [33]. La termoquímica de esta molécula es importante debido a que se piensa que esta especie participa como intermediario en reacciones atmosféricas que conducen a la lluvia ácida y la disminución del ozono [34–36]. En nuestro estudio hemos considerado diferentes procesos hipotéticos que conducen a la formación de HSOH y son enumerados a continuación [33]:

1.  $\text{HSO} + \text{H} \rightarrow \text{HSOH}$
2.  $\text{HOS} + \text{H} \rightarrow \text{HSOH}$
3.  $\text{HS} + \text{OH} \rightarrow \text{HSOH}$
4.  $\text{HSO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSOH}$
5.  $\text{HOS}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSOH}$

Las energías absolutas y las otras propiedades de interés, potencial químico y dureza, fueron determinadas para cada una de las especies involucradas en los pro-

cesos 1-5. Los procesos 1-3 son de tipo radicalarios y 4-5 son de tipo iónicos. Para las distintas especies de los reactivos (radicalarias e iónicas) se utilizó el método de cálculo UHF/6-31G\* (Unrestricted *Hartree Fock*) para calcular las propiedades recién mencionadas. En el caso de la molécula HSOH se usó el método de cálculo HF/6-31G\* (*Hartree Fock*) para determinar la energía absoluta correspondiente. Para todas las reacciones, los potenciales químicos de referencia ( $\mu_{mol}^{\circ}$ ) y dureza molecular de referencia ( $\eta_{mol}^{\circ}$ ) son calculados haciendo uso de las Ecs.(1) y (2) de la Sección 6.2.1. Finalmente se obtienen los cambios de energía entre productos y reactantes ( $\Delta E^{\circ}$ ) que para los procesos 1-3 corresponden a la negativa de las energías de disociación de enlace ( $D(A-B)$ ), y para los procesos 4-5 corresponden a la negativa de las energías de acidez ( $\Delta H_a(H-A)$ ). Los valores resultantes para los cambios de energía, potencial químico y dureza para los procesos 1-5 están dados en la Tabla 15. La Tabla 15 también incluye los datos asociados a los procesos que conducen a la formación de las moléculas de HOOH y HSSH. En el caso de estas moléculas los resultados corresponden a los procesos 1, 3 y 5.

Energías de enlace para los procesos 1 y 2 de HSOH ( $D(HSO-H) \equiv -\Delta E^{\circ}(1)$  y  $D(H-SOH) \equiv -\Delta E^{\circ}(2)$ ) incluidas en la Tabla 15, no están de acuerdo con cálculos más sofisticados. Nuestros valores son menores que aquellos obtenidos por *Goumri y col.* que informan un valor de 0.032 au ( $\sim 20$  kcal/mol) [37]. Sin embargo, para el proceso 3 ( $D(HS-OH) \equiv -\Delta E^{\circ}(3)$ ) nuestro valor calculado presenta un buen acuerdo con el correspondiente valor estimado por estos autores [37]. Energéticamente, los valores que hemos calculado para el parámetro  $\Delta E^{\circ}$  muestran que la formación de HSOH es favorecida. Siguiendo el principio de máxima dureza (PMD), un valor para  $\Delta E^{\circ} < 0$  debe ser acompañado por un valor para la dureza del producto mayor que la dureza del reactante. Con respecto a esto, en la búsqueda de consistencia entre los resultados energéticos y de dureza usamos las Ecs.(1) y (2) de la Sección 6.2.1 para determinar la dureza molecular de referencia  $\eta_{mol}^{\circ}$  a partir de los frag-

mentos aislados  $\mu_x^\circ$  y  $\eta_x^\circ$ , los que están incluidos en la Tabla 16. Debido a que  $\eta_{mol}^\circ$  es calculado de propiedades asociadas a los reactantes, fragmentos aislados, puede ser denominada como una dureza de reactantes de referencia.

**Tabla 15.** Cambios de energía, potencial químico y dureza para los procesos de formación 1-5. Valores están dados en unidades atómicas (*a.u.*).

Propiedad	HO-OH	HS-OH	HS-SH
$\Delta E^\circ(1)$	-0.0961	-0.0987	-0.0891
$\Delta E^\circ(2)$		-0.0903	
$\Delta E^\circ(3)$	-0.0002	-0.0430	-0.0456
$\Delta E^\circ(4)$		-0.6142	
$\Delta E^\circ(5)$	-0.6392	-0.5788	-0.5590
$\Delta\mu^\circ(1)$	0.2488	0.2606	0.2417
$\Delta\mu^\circ(2)$		0.2461	
$\Delta\mu^\circ(3)$	0.2500	0.2530	0.2277
$\Delta\mu^\circ(4)$		0.0727	
$\Delta\mu^\circ(5)$	0.0870	0.0447	-0.0142
$\Delta\eta^\circ(1)$	-0.2598	-0.3085	-0.2436
$\Delta\eta^\circ(2)$		-0.2389	
$\Delta\eta^\circ(3)$	-0.2905	-0.2548	-0.1389
$\Delta\eta^\circ(4)$		0.0179	
$\Delta\eta^\circ(5)$	0.0722	0.0321	0.0405

Luego  $\eta_{mol}^\circ$  debe ser comparada con la dureza del producto  $\eta_{mol}$  con el objeto de verificar si se cumple el PMD en los 5 procesos de formación de HSOH. Se encuentra

que los procesos 2, 3, 4 y 5 presentan  $\bar{\eta}_{mol} > \eta_{mol}^{\circ}$  en consistencia con los resultados energéticos ( $\Delta E^{\circ} < 0$ ), de tal manera que el PMD es verificado en estas reacciones.

En la Tabla 16 se presentan los resultados obtenidos para las propiedades de referencia de la molécula ( $E_{mol}, \mu_{mol}, \eta_{mol}$ ) y los correspondientes fragmentos aislados ( $E^{\circ}, \mu^{\circ}, \eta^{\circ}$ ) de HOOH, HSOH y HSSH. La Tabla 16 muestra que HOS es más estable que HSO por 5 *kcal/mol*, en acuerdo con otros cálculos a niveles de teoría más sofisticados [38]. Sin embargo, cálculos recientes usando el método MR-CI (Multi Reference Configurations Interaction) basado en una función de onda auto consistente CASSCF (Complete Active Space Multiconfiguration SCF) han predicho un resultado opuesto, el fragmento HSO debe ser más estable que HOS por 5.4 *kcal/mol* [39]. Este último resultado es consistente con nuestros valores para la dureza de los fragmentos correspondientes. En la Tabla 16 se observa que el fragmento HSO es más duro que HOS ( $\eta_{HSO}^{\circ} = 0.2669 a.u.$  y  $\eta_{HOS}^{\circ} = 0.1973 a.u.$ ). Por lo tanto, de acuerdo al principio de máxima dureza, se debe esperar que HSO sea más estable que HOS. Sin embargo, nuestros resultados energéticos no son coherentes con los obtenidos para dureza. Cálculos más sofisticados son por lo tanto necesarios para conseguir una consistencia entre el PMD y los requerimientos de mínima energía.

Por otra parte, nuestras energías calculadas muestran que  $HOS^{-}$  es más estable que  $HSO^{-}$  por 22.2 *kcal/mol* (0.035 *au*). Nuevamente, la dureza de estos fragmentos no está de acuerdo con este resultado energético. A partir de la Tabla 16 se observa que  $HSO^{-}$  es más duro que  $HOS^{-}$  por cerca de 0.01 *au*. Sin embargo, estructuralmente  $HOS^{-}$  tiene dos formas de resonancia,  $H-S^{-}=O$  y  $H-S-O^{-}$  [40], y por lo tanto debería ser más estable que  $HSO^{-}$ . En acuerdo con este resultado, se encuentra que el enlace OS resulta ser más largo en el fragmento  $HOS^{-}$  que en el fragmento  $HSO^{-}$  (1.764 Å comparado con 1.585 Å). Los valores que hemos obtenido para la estimación de la acidez en fase gas son:  $\Delta H_a (H-SOH) = 0.5788$

$au$  (363.18  $kcal/mol$ ) y  $\Delta H_a$  (HSO-H) = 0.6142  $au$  (385.39  $kcal/mol$ ).

**Tabla 16.** Energía, potencial químico y dureza de fragmento y molecular para las especies involucradas en los procesos 1-5. Valores están dados en unidades atómicas ( $a.u.$ ).

Fragmento	$E^\circ$	$\mu^\circ$	$\eta^\circ$
HSO	-472.8928	-0.1771	0.2669
HOS	-472.9012	-0.1626	0.1973
H	-0.4982	-0.2016	0.2966
HS	-398.0644	-0.1848	0.1915
HO	-75.3823	-0.1863	0.3183
HSS	-795.5871	-0.1820	0.1911
HOO	-150.1705	-0.1698	0.3093
HSO <sup>-</sup>	-472.8755	-0.1908	0.2371
HOS <sup>-</sup>	-472.9109	-0.1628	0.2229
HSS <sup>-</sup>	-795.6185	-0.1277	0.2036
HOO <sup>-</sup>	-150.1256	-0.2096	0.2739
Molécula	$E_{mol}$	$\mu_{mol}$	$\eta_{mol}$
HOOH	-150.7648	-0.1226	0.3461
HSOH	-473.4897	-0.1181	0.2550
HSSH	-796.1744	-0.1419	0.2441

Con el objeto de investigar la validez de la regla de *Sanderson* para caracterizar el potencial químico y dureza molecular (Ecs.(1) y (2), Sección 6.2.1), hemos calculado el potencial químico molecular de referencia ( $\mu_{mol}^\circ$ ) y dureza molecular de referencia ( $\eta_{mol}^\circ$ ). Estos resultados son comparados con los valores correspondientes

$\mu_{mol}$  y  $\eta_{mol}$  determinados por el cálculo directo de la molécula en su conformación estable (*gauche*). Los resultados numéricos obtenidos para la molécula de HSOH son presentados en la Tabla 17.

**Tabla 17.** Potencial químico molecular ( $\mu_{mol}^{\circ}$ ) y dureza molecular ( $\eta_{mol}^{\circ}$ ) de referencia para los cinco procesos de formación de HSOH y aquellos obtenidos para la molécula provenientes directamente del cálculo teórico ( $\mu_{mol}, \eta_{mol}$ ). Valores están dados en unidades atómicas (*a.u.*).

Proceso	$\mu_{mol}^{\circ}$	$\eta_{mol}^{\circ}$
(1)	-0.1890	0.2814
(2)	-0.1811	0.2431
(3)	-0.1855	0.2546
(4)	-0.1908	0.2371
(5)	-0.1628	0.2229
HSOH	$\mu_{mol}$	$\eta_{mol}$
	-0.1181	0.2550

En esta Tabla se observa que el potencial químico molecular ( $\mu_{mol}$ ) no puede ser correctamente reproducido a partir de los fragmentos separados ( $\mu_{mol}^{\circ}$ ). Se obtiene una diferencia del 33% indicando que en la formación de la molécula los fragmentos se reordenan de tal manera que existe una transferencia de carga interfragmento relativamente alta. En contraste al potencial químico, las durezas moleculares están bien estimadas a través de la Ec.(2) de la Sección 6.2.1 debido al hecho que  $\mu_{mol}^{\circ}$  y  $\mu_x^{\circ}$  cercanamente se cancelan. Debido a que la dureza es una medida de la resistencia del sistema a cambiar su distribución de densidad electrónica,  $\eta_{mol}^{\circ} \approx \eta_{mol}$  implica que la geometría del fragmento será cercana a la geometría molecular. Esto se confirma por el análisis de los parámetros geométricos. Los fragmentos involucra-



dos en los procesos de formación 2 y 3 tienen parámetros geométricos optimizados que son muy cercanos (diferencia aproximadamente del 1%) a los obtenidos en la molécula. En los restantes procesos esta diferencia es un poco más alta pero llega como máximo al 5% solamente. La desviación más alta de  $\eta_{mol}^o$  con respecto a  $\eta_{mol}$  es del 13% (proceso 5). Entre las reacciones radicalarias (procesos 1-3), la mejor estimación de  $\eta_{mol}$  se obtiene de los fragmentos HS y HO (0.2 % de error). Por lo tanto, nuestros resultados muestran que la correlación esperada entre la dureza y los cambios estructurales para los procesos químicos parece ser confirmada.

A partir de los resultados obtenidos en esta Sección se puede concluir que la aproximación *local por fragmento*, la cual involucra el uso de la regla de *Sanderson* para estimar potenciales químicos y durezas, es adecuada y abre la posibilidad de racionalizar el comportamiento de otras series de reacciones.

### 6.3 Termoquímica

Los cambios de energía que acompañan a un proceso químico caracterizan en términos energéticos una reacción química. La medición e interpretación de tales cambios constituye el área de la *termoquímica*. La consistencia entre descripciones energéticas y electrónicas ha sido una importante tarea en la descripción de mecanismos y propiedades termodinámicas de reacciones químicas. Desde un punto de vista metodológico, la conexión entre propiedades electrónicas de reactantes y productos con el cambio de energía asociada puede conducir a establecer estrategias alternativas para estudiar la termoquímica a partir de datos experimentales relacionados a la estructura electrónica de las especies involucradas.

**Resultados y Discusión.** En un intento por conectar el cambio de potencial químico y dureza con respecto a los resultados energéticos, hemos derivado una

expresión que relaciona el cambio en el potencial químico y dureza con respecto al cambio de energía desde los reactantes hacia los productos [33]. Con este objeto usamos las siguientes definiciones para obtener en forma consistente un formalismo energético y electrónico para la descripción de una reacción química:  $\Delta E^\circ = E_{mol} - \sum E_x^\circ$ ,  $\Delta\mu^\circ = \mu_{mol} - \sum \mu_x^\circ$  y  $\Delta\eta^\circ = \eta_{mol} - \sum \eta_x^\circ$ . Los resultados numéricos obtenidos para los parámetros  $\Delta E^\circ$ ,  $\Delta\mu^\circ$  y  $\Delta\eta^\circ$  en los cinco procesos de formación para las moléculas HOOH, HSOH y HSSH están dados en la Tabla 15. En las Figuras 13 y 14 se muestra como estas propiedades están relacionadas en la molécula HSOH. En la Figura 13a se presenta el cambio de potencial químico ( $\Delta\mu^\circ$ ) con respecto al cambio de energía ( $\Delta E^\circ$ ) en HSOH y en la Figura 14a se presentan los resultados correspondientes al cambio de dureza ( $\Delta\eta^\circ$ ) con respecto a  $\Delta E^\circ$  para la misma molécula. Con el objeto de ampliar nuestro análisis, además se han incluido en estas Figuras los resultados correspondientes a las reacciones que conducen a la formación de las moléculas HOOH y HSSH (Figura 13b y Figura 14b). Las reacciones 1, 3 y 5 han sido consideradas para estas últimas moléculas. Los cálculos que se llevaron a cabo para HOOH y HSSH fueron realizados al mismo nivel de teoría que HSOH, es decir al nivel HF/6-31G\*. Los valores numéricos de las propiedades moleculares y de los fragmentos correspondientes están incluidos en la Tabla 16.

En las Figuras 13 y 14 se observa que  $\Delta\mu^\circ$  y  $\Delta\eta^\circ$  dependen linealmente con respecto al cambio de energía  $\Delta E^\circ$  con coeficientes de regresión  $R > 0.98$  cuando se consideran los cinco procesos correspondientes a la formación de HSOH. Cuando se incluyen las otras moléculas, HOOH y HSSH, las regresiones siguen siendo satisfactorias obteniéndose coeficientes de regresión  $R > 0.94$ . Los resultados obtenidos de las regresiones lineales permiten escribir la siguiente relación entre el parámetro energético ( $\Delta E^\circ$ ) y las propiedades electrónicas ( $\Delta\mu^\circ$ ,  $\Delta\eta^\circ$ ):

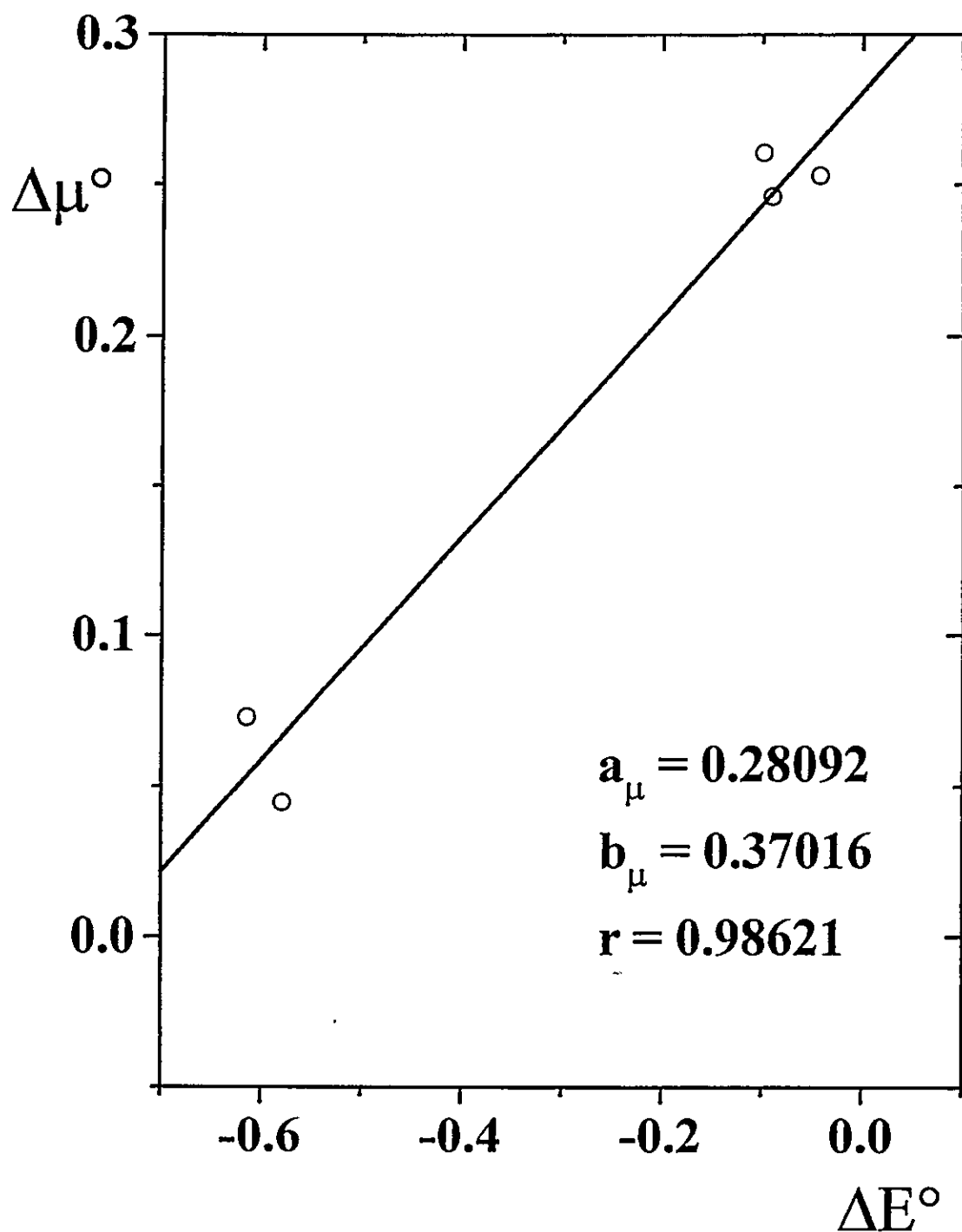


Figura 13a. Cambio de potencial químico ( $\Delta\mu^\circ$ ) con respecto al cambio de energía ( $\Delta E^\circ$ ) en HSOH. Los parámetros incluidos definen la regresión lineal  $\Delta\mu^\circ = a_\mu + b_\mu\Delta E^\circ$ , con coeficiente de regresión  $r$ .

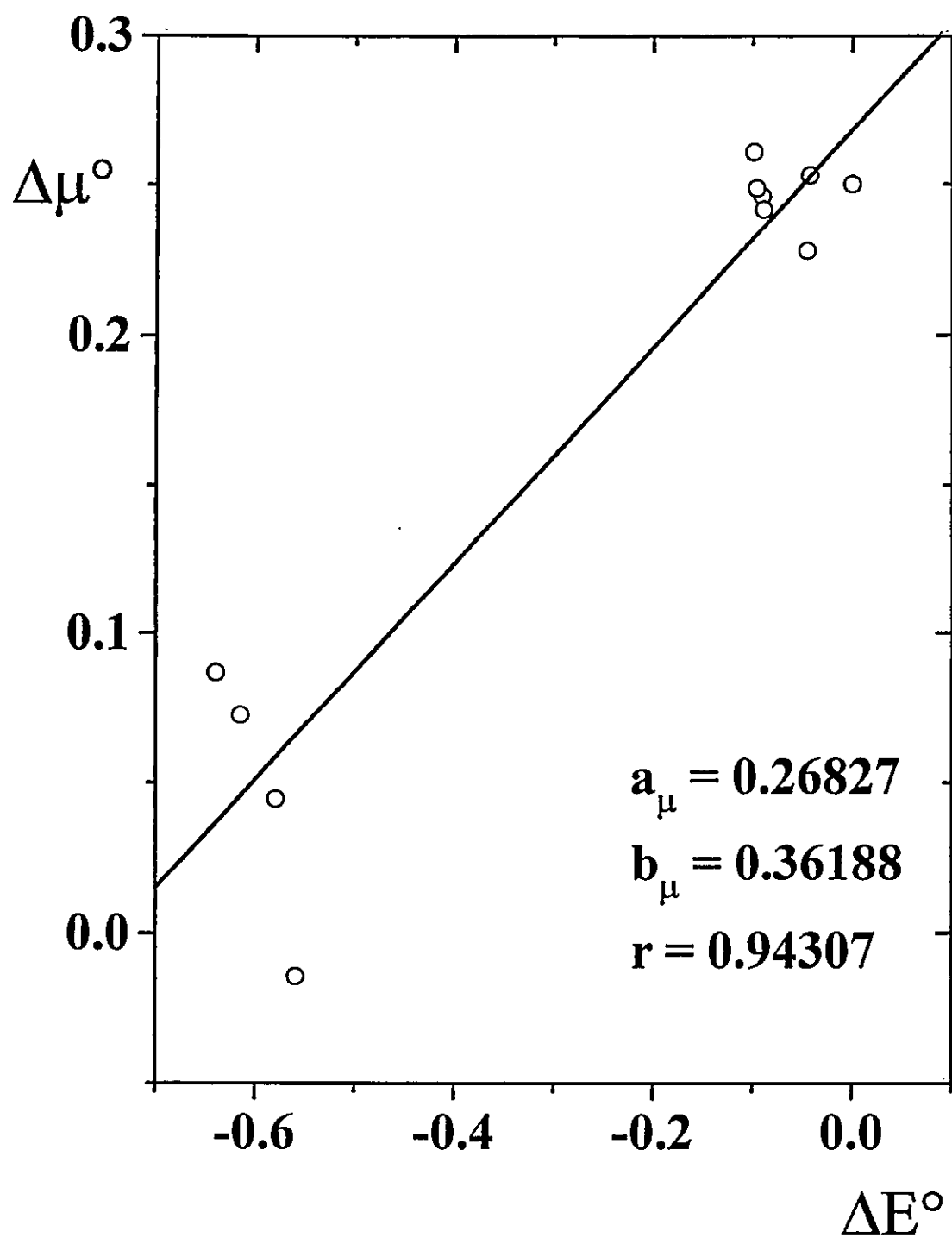


Figura 13b. Igual que la Figura 13a pero ahora se han incluido los resultados correspondientes a los procesos de formación de HOOH y HSSH.

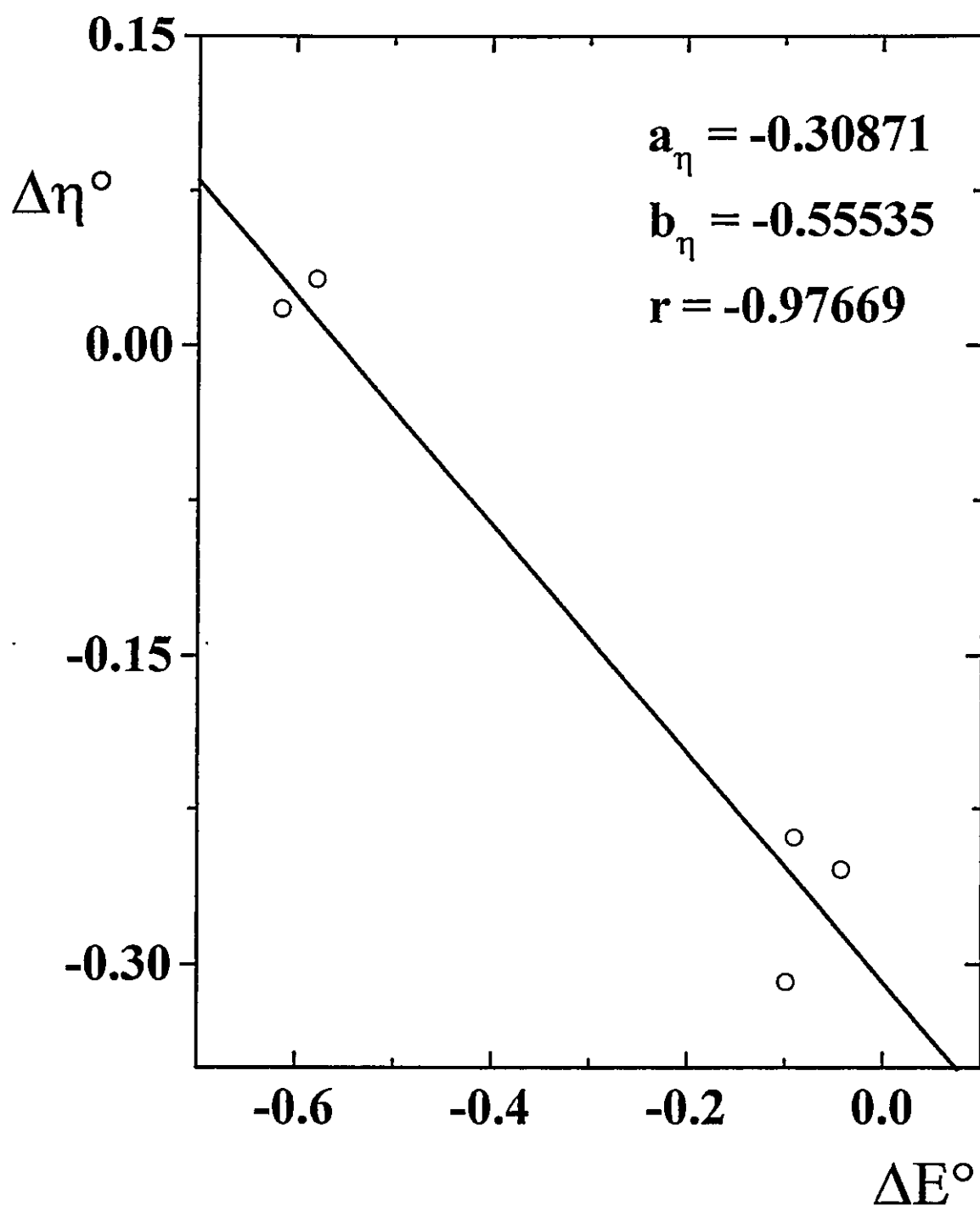


Figura 14a. Cambio de dureza ( $\Delta \eta^\circ$ ) con respecto al cambio de energía ( $\Delta E^\circ$ ) en HSOH. Los parámetros incluidos definen la regresión lineal  $\Delta \eta^\circ = a_\eta + b_\eta \Delta E^\circ$ , con coeficiente de regresión  $r$ .

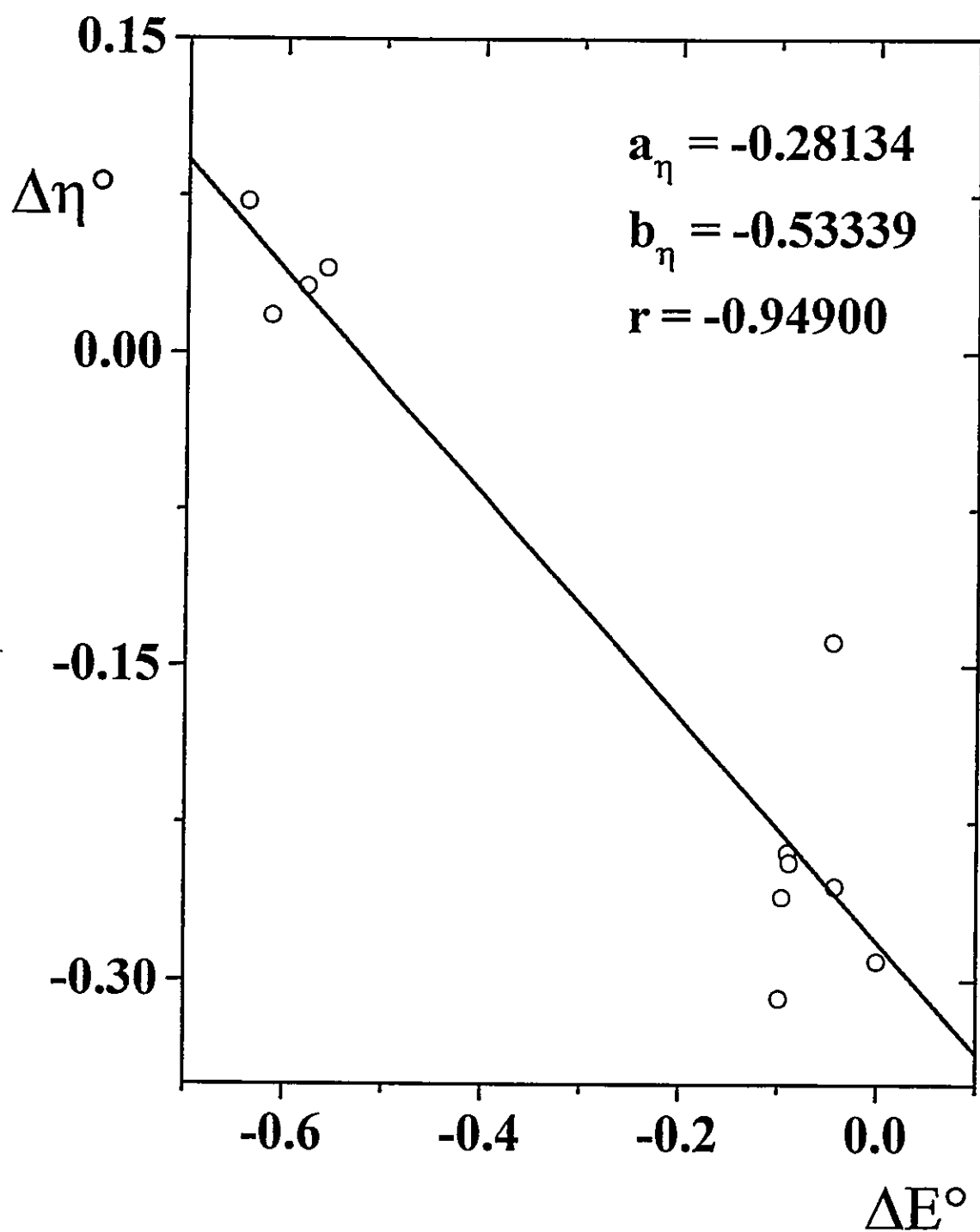


Figura 14b. Igual que la Figura 14a pero ahora se han incluido los resultados correspondientes a los procesos de formación de HOOH y HSSH.

$$\Delta E^\circ = -\frac{1}{2} \left( \frac{a_\mu}{b_\mu} + \frac{a_\eta}{b_\eta} \right) + \frac{1}{2b_\mu} \Delta\mu^\circ + \frac{1}{2b_\eta} \Delta\eta^\circ, \quad (1)$$

donde  $(a_\mu, b_\mu, a_\eta, b_\eta)$  son los parámetros asociados a las regresiones lineales de  $\Delta\mu^\circ$  y  $\Delta\eta^\circ$  con respecto a  $\Delta E^\circ$ . Los valores numéricos de estos parámetros están incluidos en las Figuras 13 y 14. La Ec.(7) muestra que el cambio de energía desde el reactante al producto es proporcional al cambio de potencial químico y dureza. Es importante señalar que esta última ecuación es similar a la expresión para la energía electrónica en términos del potencial químico y dureza derivado en el formalismo de la Teoría de Funcionales de la Densidad [41,42]. A partir de nuestros resultados observamos que  $b_\eta$  es negativo, lo que es consistente con el principio de máxima dureza ya mencionado y que manifiesta que la energía y la dureza deben presentar comportamientos opuestos. Un valor positivo de  $\Delta\eta^\circ$  tendrá un efecto estabilizante sobre los productos. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de la energía y la dureza a lo largo de un dado camino de reacción (Capítulo 4) y que han conducido a una expresión presentando las mismas características concerniente al comportamiento opuesto de energía y dureza [43,44].

La Ec.(1) manifiesta que la energética de una reacción química puede obtenerse, al menos cualitativamente, a partir del cambio en el potencial químico electrónico y la dureza entre los reactantes y el producto [33]. Sin embargo, será notado que la exactitud de los resultados es fuertemente dependiente de los parámetros  $a$  y  $b$ . En la Ec.(1) el primer término debe ser considerado como una energía de referencia, el cual en una primera aproximación, corresponde al cambio de energía involucrado en las reacciones iónicas ( $\Delta E_{ion}^\circ$ ) consideradas en esta Sección. Por lo tanto, la energía de las reacciones iónicas puede ser tomada como una energía de referencia debido a que para este tipo de procesos la densidad electrónica es distribuida solamente en un fragmento y entonces  $\Delta\mu^\circ$  y  $\Delta\eta^\circ \rightarrow 0$  puesto que  $\mu_{mol} \approx \mu_x^-$  y  $\eta_{mol} \approx \eta_x^-$ . Luego

la Ec.(1) se puede escribir como:

$$\Delta E^\circ \approx \Delta E_{ion}^\circ + \frac{1}{2b_\mu} \Delta \mu^\circ + \frac{1}{2b_\eta} \Delta \eta^\circ. \quad (2)$$

Las Ecs.(1) y (2) son generales y creemos que pueden ser usadas para estimar cambios de energía en series de reacciones que conduzcan a la formación de un mismo producto cuando las propiedades electrónicas, potencial químico y dureza, están disponibles a partir de cálculos teóricos o datos experimentales [33]. Es importante recordar que las Ecs.(1) y (2) son el resultado de combinar regresiones lineales que se obtienen entre  $\Delta \mu^\circ$  y  $\Delta E^\circ$  y en forma independiente entre  $\Delta \eta^\circ$  y  $\Delta E^\circ$ , y no provienen de expandir la energía de una especie química en términos de una expansión de *Taylor*. Desde un punto de vista teórico, los resultados numéricos deben ser mejorados de tal manera de describir correctamente las energías HOMO y LUMO. El uso de potenciales de ionización y afinidades electrónicas en lugar de estas energías debiera mejorar las regresiones entre las propiedades electrónicas y la energía.



## 6.4 Conclusiones

- Hemos derivado fórmulas operacionales para determinar propiedades electrónicas como blandura, potencial químico y dureza molecular haciendo uso de una aproximación *local condensada*. Esta formulación ha sido aplicada al estudio de barreras locales asociadas a las interacciones *a través del enlace torsional* en la serie de moléculas XSSX (X=H,F,Cl) [15].
- Usando una aproximación *local por fragmento* que incluye el uso del principio geométrico de *Sanderson* proponemos una expresión para determinar la dureza de la molécula a partir de las durezas y potenciales químicos de los fragmentos constituyentes. La metodología propuesta la hemos aplicado al estudio de la termoquímica de tioperóxido de hidrógeno (HSOH) [33].
- Finalmente proponemos una expresión analítica que relaciona el cambio de la energía desde reactantes a productos con el cambio de potencial químico y dureza asociados a la misma reacción química. Esta expresión se ha derivado en el marco de un estudio realizado acerca de la termoquímica de HSOH [33].

Parte del trabajo presentado en este Capítulo ha sido publicado en los siguientes artículos:

1. "Theoretical Analysis of the Internal Rotation, Molecular Structures and Electronic Properties of the XSSX Series of Molecules (X=H,F,Cl)." **Gloria I. Cárdenas-Jirón**, Cristián Cárdenas-Lailhacar and Alejandro Toro-Labbé. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **282** (1993) 113-122.
2. "Fragment Chemistry of the Hydrogen Thioperoxide Molecule. Energy, Chemical Potential and Hardness."  
**Gloria I. Cárdenas-Jirón** and Alejandro Toro-Labbé. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, (1996) en prensa.

## Referencias

- [1] S. Nath, A.B. Sannigrahi and P.K. Chattaraj, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **309** (1994) 65.
- [2] P.K. Chattaraj and S. Nath, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **106** (1994) 229.
- [3] P.K. Chattaraj and S. Nath, *Chem. Phys. Lett.*, **217** (1994) 342.
- [4] R.G. Parr and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 3801.
- [5] M. Berkowitz and R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 2554.
- [6] W. Langenaeker, N. Coussement, F. De Proft and P. Geerlings, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 3010.
- [7] F. De Proft, S. Amira, K. Choho and P. Geerlings, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 5227.
- [8] R.G. Parr and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 4049.
- [9] J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy and J.L. Balduz Jr., *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982) 1691.
- [10] W. Yang and W. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 5708.
- [11] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **163** (1988) 305.
- [12] F. Méndez, M. Galván, A. Garritz, A. Vela and J. Gázquez, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **277** (1992) 81.
- [13] M. Berkowitz, S.K. Ghosh and R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 6811.
- [14] S.K. Ghosh and M. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 2976.
- [15] G.I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **282** (1993) 113.
- [16] N.K. Ray, L. Samuels and R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **70** (1979) 3680.
- [17] L. Komorowski, J. Lipinski and M.J. Pyka, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 3166.
- [18] K. Ohwada, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 1832.

- [19] P.R. Surjan, I. Mayer and M. Kertész, *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 2454.
- [20] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy and W.E. Palke, *J. Chem. Phys.*, **68** (1978) 3801.
- [21] W. Yang, C. Lee and S.K. Ghosh, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 5412.
- [22] P.K. Chattaraj, *J. Indian Chem. Soc.*, **69** (1992b) 173.
- [23] R.T. Sanderson, *J. Chem. Educ.*, **29** (1952) 539.
- [24] R.T. Sanderson, *J. Chem. Educ.*, **31** (1954) 2.
- [25] R.T. Sanderson, *J. Chem. Educ.*, **31** (1954) 238.
- [26] R.T. Sanderson, *Science* **121** (1955) 207.
- [27] G. Klopman, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) S124.
- [28] R.G. Parr and L.J. Bartolotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 3801.
- [29] R.F. Nalewajski, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 2831.
- [30] P. Politzer and H. Weinstein, *J. Chem. Phys.*, **71** (1979) 4218.
- [31] L.C. Balbas, J.A. Alonso and E. Las Heras, *Mol. Phys.*, **48** (1983) 981.
- [32] R.F. Nalewajski, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 944.
- [33] Gloria I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, (1996) en prensa.
- [34] R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 2nd Ed., Clarendon, Oxford, 1991.
- [35] N. Balucani, L. Beneventi, P. Casavecchia, D. Stranges and G.G. Volpi, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 8611.
- [36] N. Balucani, P. Casavecchia, D. Stranges and G.G. Volpi, *Chem. Phys. Lett.*, **211** (1993) 469.
- [37] A. Goumri, J.D.R. Rocha, D. Laakso, C.E. Smith and P. Marshall, *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) 9405.
- [38] B.T. Luke and A.D. McLean, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4592.
- [39] S.S. Xantheas and T.H. Dunning Jr., *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 18.
- [40] R.A.J. O'Hair, C.H. DePuy and V.M. Bierbaum, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 7955.

- [41] R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [42] J.L. Gázquez, A. Marínez and F. Méndez, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 4059.
- [43] Gloria I. Cárdenas-Jirón, J. Lahsen and A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 5325.
- [44] Gloria I. Cárdenas-Jirón and Alejandro Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 12730.
- [45] R.G. Parr and R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 7512.

## 7. Resumen y Conclusiones

- En esta tesis hemos propuesto una función analítica que representa perfiles de potencial torsional en el marco de una nueva representación general en términos de una coordenada de reacción reducida. El formalismo teórico propuesto en esta representación puede ser adaptado para aplicarse a otro tipo de reacciones químicas. Este procedimiento puede aplicarse al estudio de propiedades electrónicas como potencial químico electrónico y dureza molecular.
- Se ha establecido una relación analítica entre la dureza molecular y el potencial torsional lo que conduce a una verificación cualitativa del Principio de Máxima Dureza. Además se derivaron reglas de selección para la consistencia entre el Principio de Máxima Dureza y el Postulado de *Hammond*.
- Respecto a propiedades de activación hemos derivado relaciones analíticas que permiten identificar las diferentes contribuciones energéticas a la energía de activación. Además hemos propuesto una fórmula para la dureza de activación en términos de la energía de activación.
- También hemos propuesto modelos teóricos para obtener propiedades locales. El uso de una aproximación *local condensada* nos ha permitido derivar fórmulas operacionales para determinar propiedades electrónicas localizadas en regiones específicas dentro de la topología molecular y la aproximación *local por fragmento* ha sido utilizada para relacionar el cambio de energía de una reacción química con el cambio de potencial químico y dureza molecular.
- Los resultados numéricos obtenidos para los sistemas moleculares XR-NR y XR-RX (R=O,S;X=H,F) muestran la validez de los modelos teóricos desarrollados en esta tesis.

## Apendice 1

Energías conformacionales y parámetros característicos para determinar el perfil de potencial torsional  $V[\omega]$

Tabla 1. Energías absolutas obtenidas de cálculos *ab initio* con completa optimización de geometrías. Energías dadas en unidades atómicas (*a.u.*)

	$\alpha = 0^\circ$	$\alpha = 10^\circ$	$\alpha_0$	$\alpha = 170^\circ$	$\alpha = 180^\circ$
<b>HONO<sup>a</sup></b>					
$E_{HF}$	-204.5219160	-204.5214600	-204.5058370	-204.5200390	-204.520594
<b>HONS<sup>b</sup></b>					
$E_{HF}$	-527.2882150	-527.2876550	-527.2652110	-527.2869050	-527.2876030
<b>HSNO<sup>b</sup></b>					
$E_{HF}$	-527.2985840	-527.2981480	-527.2816950	-527.2973640	-527.2978790
<b>HSNS<sup>b</sup></b>					
$E_{HF}$	-849.9638370	-849.9632140	-849.9437070	-849.9634120	-849.9640790
<b>FONO<sup>a</sup></b>					
$E_{HF}$	-303.2128660	-303.2124890	-303.2012700	-303.2153590	-303.2158690
<b>FONS<sup>c</sup></b>					
$E_{HF}$	-625.9114940	-625.9110600	-625.8982670	-625.9133780	-625.9139020
<b>FSNO<sup>c</sup></b>					
$E_{HF}$	-626.0183380	-626.0177190	-625.9979990	-626.0210500	-626.0218670
<b>FSNS<sup>c</sup></b>					
$E_{HF}$	-948.7413670	-948.7406210	-948.7124280	-948.7524350	-948.7530670
<b>HOOH<sup>b</sup></b>					
$E_{HF}$	-150.7700740	-150.7701430	-150.7718220	-150.7577130	-150.7573800
$E_{MP4SDTQ}$	-151.1727670	-151.1728200	-151.1737130	-151.1604490	-151.1601360
<b>HOOF<sup>d</sup></b>					
$E_{HF}$	-249.4808890	-249.4811380	-249.4924930	-249.4820050	-249.4815970
<b>FOOF<sup>d</sup></b>					
$E_{HF}$	-348.1961110	-348.1963800	-348.2156260	-348.1885900	-348.1876420
<b>HSOH<sup>d</sup></b>					
$E_{HF}$	-473.4798353	-473.4800497	-473.4874061	-473.4759034	-473.4754529
$E_{MP4SDTQ}$	-473.8133051	-473.8135007	-473.8203777	-473.8082752	-473.8078885
<b>HSSH<sup>e</sup></b>					
$E_{HF}$	-796.1632318	-796.1634588	-796.1725430	-796.1596328	-796.1592003

<sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*, <sup>e</sup> 6-31+G\*.

**Tabla 2.** Parámetros ( $k_t, k_c, \Delta V^\circ$ ) necesarios para determinar el perfil de potencial torsional  $V[\omega]$  y propiedades que caracterizan el estado de transición: estimadas ( $\alpha_0, \beta, \Delta V^\ddagger$ ) y optimizadas ( $\alpha_0^{opt}, \beta_{opt}, \Delta E^\ddagger$ ). Energías están dadas en *kcal/mol*, ( $k_t, k_c$ ) en *kcal/mol · rad<sup>2</sup>*. <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*, <sup>e</sup> 6-31+G\*.

	$k_t$	$k_c$	$\Delta V^\circ$
HONO <sup>a</sup>	19.0276	23.1671	0.8296
HONS <sup>b</sup>	23.3672	29.1296	0.3840
HSNO <sup>b</sup>	18.1931	21.4941	0.4424
HSNS <sup>b</sup>	25.9961	27.8305	-0.1519
FONO <sup>a</sup>	15.7312	21.2616	-1.8844
FONS <sup>c</sup>	18.1096	21.8496	-1.5110
FSNO <sup>c</sup>	25.8291	34.0685	-2.2145
FSNS <sup>c</sup>	31.1285	26.2965	-7.3419
HOOH <sup>b</sup>	-2.8792	-13.8137	7.9656
HOOF <sup>d</sup>	-10.3901	-17.0293	-0.4443
FOOF <sup>d</sup>	-11.2246	-39.5031	5.3144
HSOH <sup>d</sup>	-8.9463	-18.7700	2.7500
HSSH <sup>e</sup>	-10.0604	-18.8145	2.4776

	$\alpha_0$	$\alpha_0^{opt}$	$\beta$	$\beta_{opt}$	$\Delta V^\ddagger$	$\Delta E^\ddagger$
HONO <sup>a</sup>	91°	95°	0.51	0.54	10.9675	10.0897
HONS <sup>b</sup>	90°	94°	0.50	0.53	13.3162	14.4352
HSNO <sup>b</sup>	91°	94°	0.51	0.53	10.1438	10.5980
HSNS <sup>b</sup>	90°	94°	0.50	0.53	13.3807	12.6318
FONO <sup>a</sup>	87°	91°	0.47	0.51	8.3300	7.2766
FONS <sup>c</sup>	88°	91°	0.48	0.51	9.2485	8.3001
FSNO <sup>c</sup>	88°	92°	0.48	0.52	13.8876	12.7629
FSNS <sup>c</sup>	83°	90°	0.44	0.50	10.9195	18.1595
HOOH <sup>b</sup>	61°	60°	0.27	0.25	-1.1404	-1.0969
HOOF <sup>d</sup>	91°	97°	0.51	0.56	-7.0788	-7.2816
FOOF <sup>d</sup>	84°	96°	0.45	0.55	-10.1639	-12.2458
HSOH <sup>d</sup>	84°	87°	0.45	0.47	-5.6221	-4.7507
HSSH <sup>e</sup>	85°	90°	0.46	0.50	-5.6715	-5.8429

## Apendice 2

Energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO y parámetros característicos para determinar los perfiles de potencial químico electrónico  $\mu[\omega]$  y de dureza molecular  $\eta[\omega]$ .

**Tabla 1.** Valores absolutos de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, potencial químico electrónico y dureza molecular. Energías están dadas en unidades atómicas (*a.u.*). Valor del estado de transición corresponde al valor optimizado obtenido de cálculos *ab initio* SCF HF.

	0°	10°	TS	170°	180°
HONO <sup>a</sup>	95°				
HOMO	-0.46352	-0.46353	-0.46648	-0.48475	-0.48530
LUMO	0.08158	0.08123	0.06352	0.07274	0.07329
$\mu$	-0.19097	-0.19115	-0.20148	-0.20601	-0.20601
$\eta$	0.27255	0.27238	0.26500	0.27875	0.27930
HONS <sup>b</sup>	94°				
HOMO	-0.35847	-0.35866	-0.36930	-0.37417	-0.37444
LUMO	0.03832	0.03781	0.01743	0.03211	0.03269
$\mu$	-0.16008	-0.16043	-0.17594	-0.17103	-0.17088
$\eta$	0.19840	0.19824	0.19337	0.20314	0.20357
HSNO <sup>b</sup>	94°				
HOMO	-0.39719	-0.39691	-0.38654	-0.40355	-0.40421
LUMO	0.09323	0.09293	0.07747	0.09049	0.09202
$\mu$	-0.15198	-0.15199	-0.15454	-0.15653	-0.15610
$\eta$	0.24521	0.24492	0.23201	0.24702	0.24812
HSNS <sup>b</sup>	94°				
HOMO	-0.33973	-0.33996	-0.34722	-0.34543	-0.34550
LUMO	0.01960	0.01913	0.00465	0.01632	0.01691
$\mu$	-0.16007	-0.16042	-0.17129	-0.16456	-0.16430
$\eta$	0.17967	0.17955	0.17594	0.18088	0.18121

<sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*.



Tabla 1. Continuación.

	0°	10°	TS	170°	180°
FONO <sup>a</sup>			91°		
HOMO	-0.50655	-0.50625	-0.49470	-0.51373	-0.51425
LUMO	0.03266	0.03189	0.00936	0.03477	0.03649
$\mu$	-0.23695	-0.23718	-0.24267	-0.23948	-0.23888
$\eta$	0.26961	0.26907	0.25203	0.27425	0.27537
FONS <sup>b</sup>			91°		
HOMO	-0.40651	-0.40671	-0.41057	-0.40253	-0.40233
LUMO	0.01504	0.01579	0.03611	0.01222	0.01103
$\mu$	-0.19574	-0.19546	-0.18723	-0.19516	-0.19565
$\eta$	0.21078	0.21125	0.22334	0.20738	0.20668
FSNO <sup>b</sup>			92°		
HOMO	-0.43006	-0.42882	-0.41142	-0.43037	-0.43161
LUMO	0.04908	0.04660	0.01507	0.04857	0.05241
$\mu$	-0.19049	-0.19111	-0.19818	-0.19090	-0.18960
$\eta$	0.23957	0.23771	0.21325	0.23947	0.24201
FSNS <sup>b</sup>			90°		
HOMO	-0.35269	-0.35226	-0.36263	-0.35217	-0.35623
LUMO	0.00253	0.00331	0.02727	0.00235	0.00157
$\mu$	-0.17508	-0.17448	-0.16768	-0.17491	-0.17733
$\eta$	0.17761	0.17779	0.19495	0.17726	0.17890

<sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*(S).

Tabla 1. Continuación.

	0°	10°	Gauche	170°	180°
HOOH <sup>a</sup>			60°		
HOMO	-0.45859	-0.45916	-0.47750	-0.46242	-0.46197
LUMO	0.20925	0.20926	0.21224	0.17644	0.17583
$\mu$	-0.12467	-0.12495	-0.13263	-0.14299	-0.14307
$\eta$	0.33392	0.33421	0.34487	0.31943	0.31890
HOOF <sup>b</sup>			97°		
HOMO	-0.48007	-0.48069	-0.51812	-0.48677	-0.48621
LUMO	0.20364	0.20363	0.20394	0.20241	0.20215
$\mu$	-0.13822	-0.13853	-0.15709	-0.14218	-0.14203
$\eta$	0.34186	0.34216	0.36103	0.34459	0.34418
FOOF <sup>b</sup>			96°		
HOMO	-0.52013	-0.52051	-0.56254	-0.51295	-0.51221
LUMO	0.17975	0.17904	0.19233	0.16280	0.16241
$\mu$	-0.17019	-0.17074	-0.18511	-0.17508	-0.17490
$\eta$	0.34994	0.34978	0.37744	0.33788	0.33731
HSOH <sup>b</sup>			87°		
HOMO	-0.36034	-0.36075	-0.37753	-0.36187	-0.36147
LUMO	0.11384	0.11425	0.12734	0.11562	0.11514
$\mu$	-0.12325	-0.12325	-0.12510	-0.12313	-0.12317
$\eta$	0.23709	0.23750	0.25244	0.23875	0.23831
HSSH <sup>c</sup>			90°		
HOMO	-0.33898	-0.33967	-0.38708	-0.34099	-0.34036
LUMO	0.05439	0.05451	0.05829	0.05312	0.05292
$\mu$	-0.14230	-0.14258	-0.16440	-0.14394	-0.14372
$\eta$	0.19669	0.19709	0.22269	0.19706	0.19664

<sup>a</sup> 6-31G\*\*, <sup>b</sup> 6-31G\*, <sup>c</sup> 6-31+G\*.

**Tabla 2.** Parámetros ( $\mu_t, \mu_c, \Delta\mu^\circ$ ) necesarios para determinar el perfil de potencial químico electrónico ( $\mu[\omega]$ ).  $\Delta\mu^\circ$  en *kcal/mol* y ( $\mu_t, \mu_c$ ) en *kcal/mol · rad<sup>2</sup>*. <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*, <sup>e</sup> 6-31+G\*.

	$\mu_t$	$\mu_c$	$\Delta\mu^\circ$
HONO <sup>a</sup>	-7.5109	-0.0966	-9.4377
HONS <sup>b</sup>	-14.5677	-6.5098	-6.7774
HSNO <sup>b</sup>	-0.4173	-17.9692	-2.5853
HSNS <sup>b</sup>	-14.6045	-10.8762	-2.6544
FONO <sup>a</sup>	-9.5973	-25.0487	-1.2111
FONS <sup>c</sup>	11.6836	20.4469	0.0565
FSNO <sup>c</sup>	-25.8709	-54.2397	0.5585
FSNS <sup>c</sup>	25.0363	100.9655	-1.4119
HOOH <sup>b</sup>	-11.6836	3.2200	-11.5462
HOOF <sup>d</sup>	-12.9354	-6.2836	-2.3908
FOOF <sup>d</sup>	-22.9500	-7.5411	-2.9556
HSOH <sup>d</sup>	0.0000	1.6696	0.0502
HSSH <sup>e</sup>	-11.6836	-9.1891	-0.8911

**Tabla 3.** Parámetros ( $\eta_t, \eta_c, \Delta\eta^\circ$ ) necesarios para determinar el perfil de dureza molecular ( $\eta[\omega]$ ).  $\Delta\eta^\circ$  en *kcal/mol* y ( $\eta_t, \eta_c$ ) en *kcal/mol · rad<sup>2</sup>*. <sup>a</sup> 6-31G, <sup>b</sup> 6-31G\*\*, <sup>c</sup> 6-31G\*(S), <sup>d</sup> 6-31G\*, <sup>e</sup> 6-31+G\*.

	$\eta_t$	$\eta_c$	$\Delta\eta^\circ$
HONO <sup>a</sup>	-7.0538	-22.8816	4.2328
HONS <sup>b</sup>	-6.5938	-17.6014	3.2446
HSNO <sup>b</sup>	12.0375	-45.6778	1.8229
HSNS <sup>b</sup>	4.9070	13.7144	0.9663
FONO <sup>a</sup>	-22.2349	-46.8095	3.6194
FONS <sup>c</sup>	9.8059	14.5914	-1.2864
FSNO <sup>c</sup>	-38.8063	-52.9858	0.7656
FSNS <sup>c</sup>	3.7555	-34.2122	0.4048
HOOH <sup>b</sup>	12.1009	22.0190	-9.4252
HOOF <sup>d</sup>	12.7268	17.1231	1.4590
FOOF <sup>d</sup>	-6.8850	23.4948	-7.9255
HSOH <sup>d</sup>	17.1082	18.3678	0.7656
HSSH <sup>e</sup>	16.8678	17.3276	-0.0289

## Apendice 3

**Tabla 1.** Parámetros estructurales completamente optimizados obtenidos de cálculos *ab initio* SCF HF. Longitudes de enlace están dadas en Å y ángulos de enlace en grados (°).

## HONO/6-31G

	0°	10°	95°	170°	180°
r(HO)	0.9556	0.9559	0.9593	0.9661	0.9667
r(ON)	1.3906	1.3914	1.4357	1.3719	1.3703
r(NO)	1.1731	1.1729	1.1680	1.1833	1.1835
∠ HON	107.99°	108.33°	111.47°	112.10°	112.05°
∠ ONO	111.49°	111.43°	112.06°	113.98°	113.90°
∠ HONO	180.0°	170.0°	85.0°	10.0°	0.0°

## HONS/6-31G\*\*

	0°	10°	94°	170°	180°
r(HO)	0.9477	0.9478	0.9489	0.9564	0.9569
r(ON)	1.3238	1.3246	1.3748	1.3052	1.3042
r(NS)	1.5491	1.5490	1.5366	1.5587	1.5588
∠ HON	105.41°	105.44°	107.28°	110.28°	110.18°
∠ ONS	115.12°	115.14°	115.24°	118.32°	118.28°
∠ HONS	180.0°	170.0°	86.0°	10.0°	0.0°

## HSNO/6-31G\*\*

	0°	10°	94°	170°	180°
r(HS)	1.3253	1.3254	1.3277	1.3303	1.3305
r(SN)	1.7710	1.7718	1.8614	1.7628	1.7602
r(NO)	1.1616	1.1614	1.1494	1.1630	1.1633
∠ HSN	93.39°	93.32°	92.55°	97.34°	97.42°
∠ SNO	113.63°	113.69°	113.14°	115.90°	115.93°
∠ HSNO	180.0°	170.0°	86.0°	10.0°	0.0°

## HSNS/6-31G\*\*

	0°	10°	94°	170°	180°
r(HS)	1.3318	1.3322	1.3275	1.3224	1.3219
r(SN)	1.6414	1.6417	1.7676	1.6794	1.6785
r(NS)	1.5540	1.5543	1.5336	1.5575	1.5577
∠ HSN	95.45°	95.40°	95.15°	98.33°	98.35°
∠ SNS	121.75°	121.74°	118.82°	125.92°	125.91°
∠ HSNS	180.0°	170.0°	86.0°	10.0°	0.0°

Tabla 1. Continuación.

## FONO/6-31G

	0°	10°	91°	170°	180°
r(FO)	1.4206	1.4211	1.4401	1.4333	1.4331
r(ON)	1.4803	1.4826	1.5621	1.4486	1.4456
r(NO)	1.1536	1.1533	1.1432	1.1535	1.1538
∠ FON	103.42°	103.34°	101.35°	110.44°	110.60°
∠ ONO	108.66°	108.67°	109.80°	115.84°	115.99°
∠ FONO	180.0°	170.0°	89.0°	10.0°	0.0°

## FONS/6-31G\*(S)

	0°	10°	91°	170°	180°
r(FO)	1.4247	1.4250	1.4410	1.4527	1.4530
r(ON)	1.4031	1.4057	1.4845	1.3602	1.3575
r(NS)	1.5383	1.5379	1.5272	1.5363	1.5364
∠ FON	105.18°	105.11°	103.96°	113.27°	113.41°
∠ ONS	112.49°	112.45°	112.68°	124.22°	124.46°
∠ FONS	180.0°	170.0°	89.0°	10.0°	0.0°

## FSNO/6-31G\*(S)

	0°	10°	92°	170°	180°
r(FS)	1.6141	1.6145	1.6307	1.6211	1.6207
r(SN)	1.7212	1.7242	1.8371	1.6728	1.6693
r(NO)	1.1958	1.1953	1.1803	1.1973	1.1976
∠ FSN	94.91°	94.82°	94.37°	104.18°	104.28°
∠ SNO	115.99°	115.96°	113.69°	122.76°	122.95°
∠ FSNO	180.0°	170.0°	88.0°	10.0°	0.0°

## FSNS/6-31G\*(S)

	0°	10°	90°	170°	180°
r(FS)	1.6154	1.6158	1.6314	1.6393	1.6383
r(SN)	1.5867	1.5865	1.7568	1.5391	1.5415
r(NS)	1.5656	1.5650	1.5397	1.5603	1.5606
∠ FSN	99.84°	99.83°	96.40°	108.44°	108.31°
∠ SNS	133.09°	133.54°	119.98°	145.29°	144.34°
∠ FSNS	180.0°	170.0°	90.0°	10.0°	0.0°

Tabla1. Continuación.

## HOOH/6-31G\*\*

	0°	10°	60°	170°	180°
r(OH)	0.9682	0.9682	0.9679	0.9703	0.9702
r(OO)	1.4902	1.4899	1.4773	1.4856	1.4862
∠ HOO	97.20°	97.24°	98.62°	103.53°	103.62°
∠ HOOH	180.0°	170.0°	120.0°	10.0°	0.0°

## HOOF/6-31G\*

	0°	10°	97°	170°	180°
r(HO)	0.9541	0.9540	0.9538	0.9537	0.9536
r(OO)	1.3880	1.3871	1.3486	1.3834	1.3848
r(OF)	1.3541	1.3545	1.3744	1.3693	1.3690
∠ HOO	100.21°	100.29°	103.69°	103.43°	103.44°
∠ OOF	101.99°	102.08°	105.29°	105.08°	105.08°
∠ HOOF	180.0°	170.0°	83.0°	10.0°	0.0°

## FOOF/6-31G\*

	0°	10°	96°	170°	180°
r(FO)	1.3523	1.3526	1.3684	1.3477	1.3471
r(OO)	1.3945	1.3929	1.3093	1.4053	1.4089
∠ OOF	100.01°	100.17°	105.71°	108.82°	108.95°
∠ FOOF	180.0°	170.0°	84.0°	10.0°	0.0°

## HSOH/6-31G\*

	0°	10°	87°	170°	180°
r(HS)	1.3433	1.3435	1.3533	1.3514	1.3524
r(SO)	1.7311	1.7303	1.7009	1.7261	1.7271
r(OH)	0.9758	0.9757	0.9758	0.9740	0.9750
∠ HSO	92.35°	92.50°	98.47°	99.05°	99.07°
∠ HOS	104.43°	104.45°	106.03°	107.93°	108.04°
∠ HSOH	180.0°	170.0°	93.0°	10.0°	0.0°

## HSSH/6-31+G\*

	0°	10°	90°	170°	180°
r(HS)	1.3256	1.3256	1.3275	1.3256	1.3255
r(SS)	2.1037	2.1029	2.0661	2.1109	2.1126
∠ HSS	94.56°	94.67°	99.02°	98.11°	98.08°
∠ HSSH	180.0°	170.0°	90.0°	10.0°	0.0°

## Apendice 4

### Procedimiento Computacional

Hemos usado el paquete de programas *Gaussian 94* y *Monstergauss 90* para obtener el conjunto de propiedades que estudiamos en esta tesis entre las cuales está la geometría optimizada, energía total, energía electrónica y de repulsión nuclear, energías de orbitales moleculares, densidades de carga, población de *Mulliken*, orden de enlace y cargas netas. Los métodos de cálculo que utilizamos corresponden a cálculos *ab initio* de tipo *Hartree Fock* SCF y post *Hartree Fock* (MP4SDTQ). El procesamiento de los datos *ab-initio* obtenidos para determinar posteriormente las propiedades que nos interesan, se realizó por medio de un programa computacional diseñado en lenguaje FORTRAN, el cual se ejecutó en un microcomputador tipo AT.

Las optimizaciones estructurales se llevaron a cabo empleando técnicas numéricas de gradiente y se aplicaron a los isómeros de referencia y a las conformaciones intermediarias (estado de transición y conformaciones *gauche*). Las funciones base que se utilizaron son de tipo 6-31G, 6-31G\*, 6-31G\*\* y 6-31+G\*. La diferencia entre estas funciones radica básicamente en la inclusión de orbitales de polarización de tipo *d*, estos pueden ser incluidos en todos los átomos de la molécula (6-31G\*), a excepción del átomo de hidrógeno, o específicamente sobre los átomos de azufre (6-31G\*(S)), la inclusión de orbitales de polarización de tipo *d* y *p* (6-31G\*\*) y la inclusión de orbitales *d* y funciones difusas (6-31+G\*). La función base 6-31G no incluye funciones de polarización. A continuación se indican las funciones base utilizadas para cada una de las moléculas estudiadas en esta tesis:

- 6-31G: HONO, FONO
- 6-31G\*: HOOF, FOOF, HSOH
- 6-31G\*(S): FONS, FSNO, FSNS
- 6-31G\*\*: HONS, HSNO, HSNS, HOOH
- 6-31G+G\*: HSSH

En la mayoría de las moléculas hemos incluido funciones de polarización ya que se ha observado que la presencia de este tipo de funciones 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.

## Apendice 5

### Indice de Publicaciones

El presente trabajo de Tesis ha producido las siguientes publicaciones:

- "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.
- "Theoretical Analysis of the Internal Rotation, Molecular Structures and Electronic Properties of the XSSX Series of Molecules (X=H,F,Cl)."  
G.I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **282** (1993) 113-122.
- "A Model Potential for the Internal Rotation of Nitrosyl Hyperfluorite. A Comparative Analysis of different Theoretical Methods."  
G.I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé, *Chem. Phys. Lett.*, **222** (1994) 8-14.
- "Characterization of Rotational Isomerization Processes in Monorotor Molecules."  
G.I. Cárdenas-Jirón, A. Toro-Labbé, Ch.W. Bock and J. Maruani, *Structure and Dynamics of Non-Rigid Molecular Systems*, Y.G. Smeyers (Editor), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Holanda), (1995) pp 97-120.
- "Hardness Profile and Activation Hardness for Rotational Isomerization Processes. 1. Application to Nitrous Acid and Hydrogen Persulfide."  
G.I. Cárdenas-Jirón, J. Lahsen and A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 5325-5330.
- "Hardness Profile and Activation Hardness for Rotational Isomerization Processes. 2. The Maximum Hardness Principle."  
G.I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 12730-12738.
- "Fragment Chemistry of the Hydrogen Thioperoxide Molecule. Energy, Chemical Potential and Hardness."  
G.I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, (1996) en prensa.



## Apendice 6

## Participación en Congresos durante el Desarrollo de esta Tesis

- 1992 *Análisis Teórico de la Dependencia Conformacional de Estructuras y Propiedades Moleculares Globales y Locales. Estudio Computacional de Reacciones de Isomerización Rotacional en Moléculas del Tipo HXNX (X=O,S) y XSSX (X=H,F,Cl).*  
G.I. Cárdenas-Jirón y Alejandro Toro-Labbé. Primer Workshop de Química Computacional. 21-22 de Septiembre, Santiago, Chile.
- 1993 *Análisis del Potencial Torsional de FO-NO: Un Problema para Métodos Teóricos Convencionales.*  
G.I. Cárdenas-Jirón y Alejandro Toro-Labbé. XX Jornadas Chilenas de Química. 18-22 de Octubre, Punta de Tralca, Chile.
- 1994 *Perfil de Dureza Molecular y Dureza de Activación para Procesos de Isomerización Rotacional.*  
G.I. Cárdenas-Jirón y Alejandro Toro-Labbé. VI Encuentro Nacional de Estudiantes de Postgrado en Química. 14-16 de Diciembre, Santiago, Chile.
- 1995 *Perfiles de Dureza Molecular en Reacciones de Isomerización Rotacional.*  
Gloria I. Cárdenas-Jirón y Alejandro Toro-Labbé. XXII Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina. 25-29 de Septiembre, Pucón, Chile.
- 1996 *Correlation between Hardness and Energy Profiles for Rotational Isomerization Processes.*  
Gloria I. Cárdenas-Jirón and Alejandro Toro-Labbé. Sanibel Symposium, 24 de Febrero-2 de Marzo, St. Augustine, Florida, USA.
- 1996 *Naturaleza de la Energía de Activación en Procesos de Rotación Interna.*  
Gloria I. Cárdenas-Jirón y Alejandro Toro-Labbé. XXIII Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina. 16-20 de Septiembre, Cáceres, España.

# 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,<sup>1</sup> J. R. LETELIER,<sup>2</sup> JEAN MARUANI,<sup>3</sup> and  
ALEJANDRO TORO-LABBÉ<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile*

<sup>2</sup>*Departamento de Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile*

<sup>3</sup>*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)  $\pi$  bonding through the mechanism of hyperconjugation may be present, to some extent, especially in HSNS.

**Key words.** Rotational isomerization, NSeH, NO<sub>2</sub>H, potential barriers, potential functions, local potentials, ionization potentials, dipole moments,  $\pi$  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

*Molecular Engineering* 2: 17–27, 1992.

© 1992 Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands.

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  $\pi$ -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 Schrodinger 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  $\alpha$  can be conveniently expressed as [10-12]:

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

where

$$V_0(\alpha) = \frac{1}{2}\Delta V^0(1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4}(k_t + k_c)(1 - \cos^2 \alpha) \quad (2)$$

and

$$V_1(\alpha) = \frac{1}{4}(k_t - k_c - \Delta V^0)(1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha. \quad (3)$$

The origin of the energy has been chosen at  $\alpha = 0^\circ$  (*trans* conformation);  $\Delta V^0$  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

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

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

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:

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

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

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  $\alpha$ , 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 BRØNSTED 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  $\alpha'_0$  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  $\alpha'_0$  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  $\beta_0$  will be smaller than 0.5, in agreement with our previous analysis of Equation (10). Substituting Equation (12) into Equation (11) gives for  $\Delta V_0^\ddagger$  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

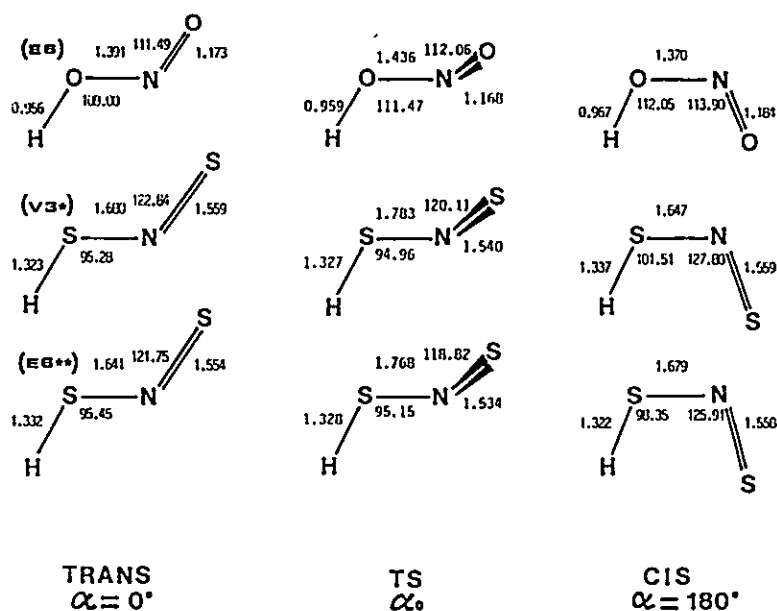


Fig. 1. Geometric parameters for the reference isomers and transition states of HS(O)NS(O).

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  $\alpha_0$ . In both calculations the HSN angle decreases by almost the same extent ( $0.8^\circ$  on the average) from the *trans* conformation, and then increases drastically by  $7.1^\circ$  (3–21 G\*) or  $3.6^\circ$  (6–31 G\*\*) to the *cis* value. We observe the same behaviour for the variation of the SNS angle: it decreases by  $2.9^\circ$  from the *trans* form and then increases by  $7.5^\circ$  to the *cis* value. The S—N bond shows a pronounced maximum at  $\alpha_0$ , which is about  $0.1 \text{ \AA}$  larger than for the reference conformations. This variation may be an evidence of the interaction between 3p orbitals on the sulfur atoms, producing significant  $\pi$  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.rad<sup>2</sup>) and  $\Delta V^\circ$ , potential parameters, and characteristic properties determining the internal rotation of HO—NO and HS—NS. Energies are in kcal/mol.

	HO—NO	HS—NS <sup>1</sup>	HS—NS <sup>2</sup>
$k_t$	19.02	24.37	25.99
$k_c$	23.16	30.11	27.83
$\Delta V^\circ$	0.83	-1.12	-0.15
$\alpha'_0$	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
$\Delta V_0^*$	10.96	13.07	13.38
$\Delta V^*$	11.02	13.07	13.38
$E^*(opt)$	9.91	13.35	12.63

<sup>1</sup>HS—NS: 3-21 G\*

<sup>2</sup>HS—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  $\phi$  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  $\alpha'_0$ , are found around midway between the reference isomers. A large value of  $(k_t + k_c)$  compared to  $\Delta V^\circ$  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  $\alpha_0$  is slightly shifted towards higher values with respect to  $\alpha'_0$ . However, the  $\alpha'_0$  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  $V_0(\alpha)$  ( $\Delta V_0^*$ ) and  $V(\alpha)$  ( $\Delta V^*$ ) 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  $\Delta V_0^*$  and  $\Delta V^*$ . 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



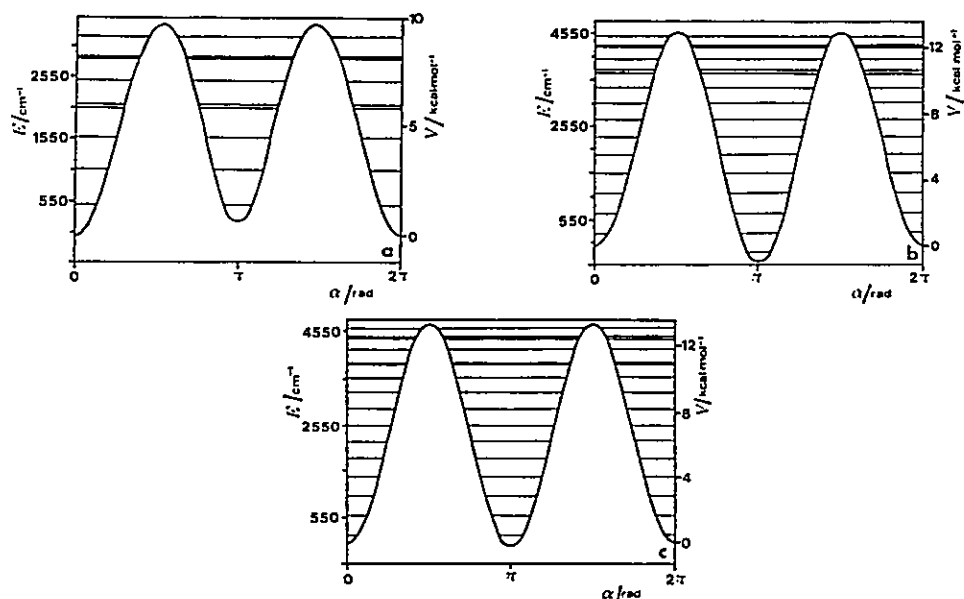


Fig. 2. Torsional potential functions and associated energy levels for: (a) HONO; (b) HSNS/3-21 G\* and (c) HSNS 6-31 G\*\*.

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  $\nu_e$ . The torsional vibration frequencies discussed above were compared with frequencies obtained directly from a free-rotor model at the top of the barrier,  $\omega_R$ , which are also included in Table II. Free-rotor frequencies

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

Property	<i>t</i> -HONO	<i>c</i> -HONO	<i>t</i> -HSNS <sup>1</sup>	<i>c</i> -HSNS <sup>1</sup>	<i>t</i> -HSNS <sup>2</sup>	<i>c</i> -HSNS <sup>2</sup>
$10^{-13} \nu_e/s^{-1}$	1.81	1.78	1.37	1.38	1.31	1.33
$10^{-13} \nu_R/s^{-1}$	1.63	1.55	1.28	1.34	1.31	1.29
$h\nu_e/cm^{-1}$	603.90	594.86	446.68	461.37	437.22	443.68
$h\nu_e X_e/cm^{-1}$	28.63	25.78	6.06	6.01	5.37	5.55
$h\nu_e Y_e/cm^{-1}$	6.87	5.47	0.022	0.031	0.002	0.003

<sup>1</sup>HSNS: 3-21 G\*<sup>2</sup>HSNS: 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  $\Delta V_{00}^* = 9.48$  kcal/mol for HONO and  $\Delta V_{00}^* = 12.26$  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 *2p* 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

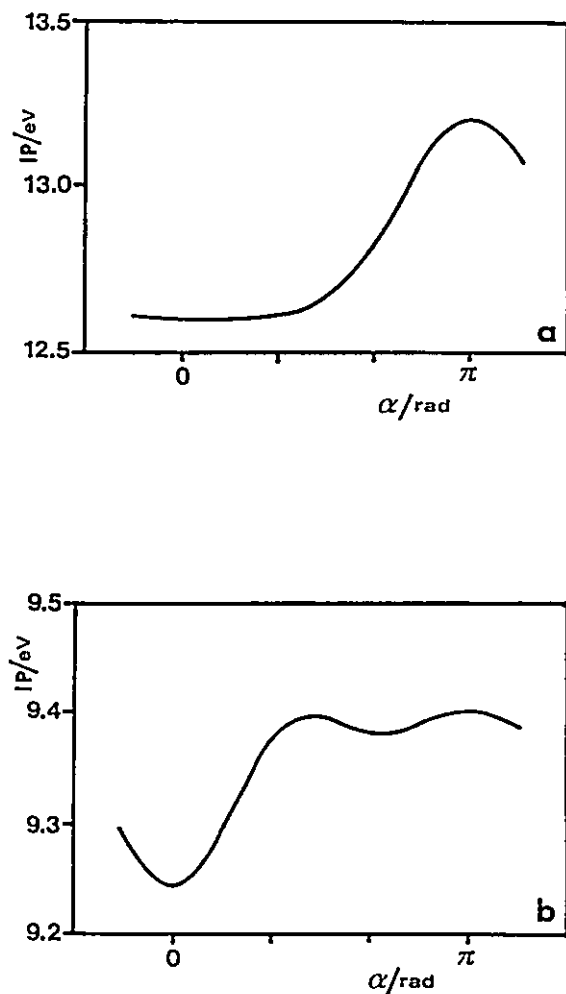


Fig. 3. Conformational dependence upon internal rotation of the ionization potentials of: (a) HONO and (b) HSNS 6-31 G\*\*.

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

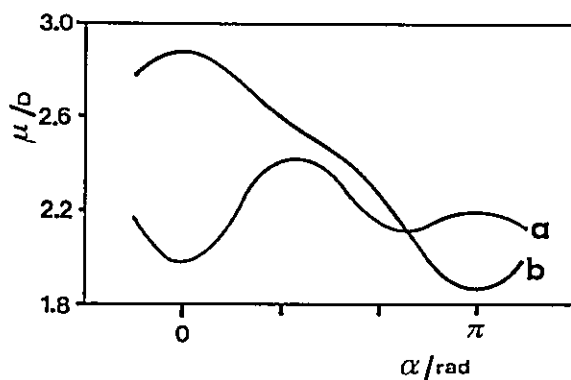


Fig. 4. Conformational dependence upon internal rotation of the dipolar moments of: (a) HONO and (b) HSNS 6-31 G\*\*.

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. 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.
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. Lefler: *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.

# Theoretical analysis of the internal rotation, molecular structures and electronic properties of the XSSX series of molecules (X = H, F, Cl)

Gloria I. Cárdenas-Jirón, Cristián Cárdenas-Lailhacar<sup>1</sup>, Alejandro Toro-Labbé\*

*Departamento de Química, Centro de Mecánica Cuántica Aplicada<sup>2</sup>, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile*

(Received 1 November 1991)

## Abstract

A detailed investigation of the internal rotation of hydrogen persulfide and halogen derivatives (F, Cl) is presented. High quality torsional potential functions and analytic forms representing the conformational dependence upon the internal rotation for various global and local properties have been determined. Computed equilibrium structures, barriers to internal rotation and electronic properties reported here are in close agreement with the available experimental data. High barrier heights and the analysis of structural parameters of all molecules indicate significant S-S  $\pi$  bonding through the mechanism of hyperconjugation. We also analyze the nature of the barriers to internal rotation in terms of the specific through-space and through-bond interactions.

## Introduction

It is well known that compounds containing S-S and S-X bonds serve as prototypes for the S-S linkage in proteins and provide a starting point for understanding the structure of many systems. For this reason, considerable experimental and theoretical efforts have been expended in the study of molecules which contains the S-S unit. Knowledge of the factors that influence properties such as bond lengths, bond strengths and conformation of disulfides is therefore important to several areas of chemistry and biochemistry. In the last few years, many theoretical and experimental works aiming to elucidate the characteristic

features of the internal rotation of hydrogen persulfide and related molecules have appeared. They report, in general, molecular structures, barrier heights, rotational spectra and related matters concerning the dynamic of the internal rotation. However, in contrast to the large amount of data for the parent molecule HOOH, much less information is available for molecules of the XSSX type.

The structure of hydrogen persulfide has been recently investigated by microwave spectroscopy and by electron diffraction methods [1,2]. Many years ago Kuczkowski recorded the mass and microwave spectra of FSSF and determined the molecular structure and other properties of interest [3(a)]. More recently, Davis and Firth [3(b)] recorded the microwave spectrum of FSSF and confirmed most of the results already obtained by Kuczkowski. The experimental structure of ClSSCl was determined through electron diffraction by Hirota [4]. All molecules present two maxima at

\* Corresponding author.

<sup>1</sup> Present address: Quantum Theory Project, University of Florida, USA.

<sup>2</sup> CMCA Contribution No. 2

the trans and cis conformations (dihedral angle  $\alpha = 0^\circ$  and  $180^\circ$  respectively), which throughout this paper will be considered as reference isomers. A gauche stable isomer is found around midway between the above cited reference conformations.

From the computational point of view, few studies based on ab initio SCF-MO calculations of the torsional potential of some disulfide molecules have been published recently [5–7]. There is a general agreement that the use of an unpolarized basis should give an unrealistic S–S distance and the most sophisticated treatments report cis and trans barrier heights which are in close agreement with experimental estimations.

In recent papers, we have shown that reliable torsional potential functions and analytic forms representing the conformational dependence of molecular properties can be obtained by interpolating a few conveniently chosen calculated values of the property of interest [7–9]. Based on the same procedure, in this paper we determine analytic forms for various molecular properties, including torsional and ionization potentials of XSSX (X = H, F, Cl). The formalism used to determine the analytic dependence of conformational properties upon the torsional angle is based upon a modified Fourier series expansion [7–9]. It requires the knowledge of the property of interest associated with the reference conformations. In a previous paper, we have determined the torsional potential of HSSH, HSSF and FSSF using polarized minimal basis sets [7]. It is the purpose of this paper to extend our previous study to the investigation of the torsional potential at a higher level in the ab initio SCF calculation and to characterize the nature of the potential barriers. We also determine the conformational dependence of other molecular properties such as ionization potentials and electronic populations. To achieve this goal, we have undertaken ab initio quantum chemical calculations at the HF-SCF level, using a 6-31 G basis including polarization and diffuse orbitals over all the heavy atoms of the molecules. These results are compared to those obtained by using the above mentioned polarized minimal basis sets.

The paper is organized as follows. In the next section (Theoretical elements) we show and briefly discuss the analytic forms used throughout the paper. Details of the calculations, together with the results and a general discussion, are presented in the third section (Results and discussion). The final section contains our concluding remarks.

### Theoretical elements

It is well known that the conformational dependence of potential functions upon a torsional angle  $\alpha$  can be expressed in terms of a Fourier series. The number of terms in this series can be drastically reduced by taking into account the coupled symmetry of the rotors [10]. In recent papers [7–9], we have modified the symmetry Fourier expansion to obtain insights into the physical meaning of the expansion coefficients. This led to analytic forms representing the conformational dependence of any global property written in terms of three contributions that describe different regions along the torsional variable. These contributions depend on parameters that represent physical quantities. So, the conformational dependence of a property  $P$  can be expressed as

$$P(\alpha) = P_0(\alpha) + P_1(\alpha) + P_2(\alpha) + P_{\text{ref}} \quad (1)$$

where the dependence upon  $\alpha$  is basically well described by the function  $P_0(\alpha)$ . The second and third terms in Eq. (1) are essentially corrections taking place at specific regions along the conformational variable.  $P_{\text{ref}}$  is a constant reference value defined at the trans conformation.  $P_0(\alpha)$  is given by

$$P_0(\alpha) = \frac{1}{2} \Delta P^\circ (1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4} (p_t + p_c) (1 - \cos^2 \alpha) \quad (2)$$

The origin of the conformational property has been chosen at  $\alpha = 0^\circ$  (trans conformation).  $\Delta P^\circ = [P(180^\circ) - P(0^\circ)]$  denotes the difference between the property associated with the reference conformations;  $p_t$  and  $p_c$  are defined by

$$p_{t/c} = \left( \frac{\partial^2 \bar{P}_{t/c}(\alpha)}{\partial \alpha^2} \right)_{\alpha_{t/c}} \quad (3)$$

Table 1.

Parameters defining the analytic forms representing the conformational dependence upon internal rotation of the torsional and ionization potentials, and local SS electronic density of the XSSX series of the molecules<sup>a</sup>.

Parameter	HS-SH	HS-SF	FS-SF	HS-SCI	CIS-SCI
$V_{\text{ref}}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$V_t$ (kcal mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	-9.47	-16.86	-20.11	-11.98	-8.26
$V_c$ (kcal mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	-18.04	-29.83	-59.11	-26.36	-42.09
$\Delta V^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	2.53	0.83	5.60	1.52	5.49
$E_0$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	-5.84	-12.01	-19.71	-9.21	-11.52
$\rho_{\text{ref}}^{\text{SS}}$	31.74	31.68	31.52	31.79	31.82
$\rho_t^{\text{SS}}$	0.15	0.38	0.25	0.42	0.35
$\rho_c^{\text{SS}}$	0.15	0.28	1.23	-0.06	0.17
$\Delta\rho^\circ$	-0.03	-0.03	0.05	-0.02	0.05
$\rho_0^{\text{SS}}$	0.06	0.16	0.33	0.03	0.06
$I_{\text{ref}}$	9.22	9.56	9.97	9.51	9.81
$I_t$ (eV rad <sup>-2</sup> )	1.25	1.38	1.26	1.07	0.59
$I_c$ (eV rad <sup>-2</sup> )	1.14	1.28	1.58	1.09	1.39
$\Delta I^\circ$ (eV)	0.04	0.01	-0.10	0.03	-0.18
$I_0$ (eV)	1.31	1.16	1.67	0.98	1.08
$\alpha_0$ (deg)	89.9	93.8	92.7	94.2	94.8

<sup>a</sup>Note that the resulting function  $P_{\text{SS}}(\alpha)$  should be normalized by the total number of electrons in the molecule.

and  $\bar{P}_{1/c}(\alpha)$  is a previously chosen trial local function under the condition that it must correctly describe the property  $P$  at the vicinity of the reference conformations [8].  $\bar{P}_{1/c}(\alpha)$  can be, for example, a cosine expansion. We have already mentioned that  $P_0(\alpha)$  gives an adequate description of  $P(\alpha)$  all along the torsional variable. It can be shown from our previous works [7–9] that a useful way to express  $P_0(\alpha)$  is in terms of local functions  $P_t(\alpha)$  and  $P_c(\alpha)$ , centered at the reference conformations, weighted by what we called conformational functions,  $\omega_t(\alpha)$  and  $\omega_c(\alpha)$ .  $\omega_{1/c}(\alpha)$  give the statistical weight of the reference conformations along the torsional variable

$$P_0(\alpha) = \omega_t(\alpha)P_t(\alpha) + \omega_c(\alpha)P_c(\alpha) \quad (4)$$

and

$$\omega_c(\alpha) \equiv \frac{\partial P_0}{\partial \Delta P^\circ} = \frac{1}{2}(1 - \cos \alpha) \quad (5)$$

Equations (2) and (5), together with the fact that  $\omega_t + \omega_c = 1$ , allows one to easily derive the analytic

forms of  $P_t(\alpha)$  and  $P_c(\alpha)$ . Therefore, Eq. (4) is a quite interesting way to express  $P_0(\alpha)$  because it represents the familiar picture in which the reference isomers are described by well defined local functions. However, according to the Leffler postulate [11], the conformational functions are a measure of the degree of resemblance of the property  $P$  of any intermediate gauche conformation to that of the reference isomer.

In most cases,  $P_0(\alpha)$  is largely sufficient to obtain an adequate description of the  $\alpha$  dependence of  $P(\alpha)$ . However, in some situations it is necessary to introduce a correction  $P_1(\alpha)$ , which essentially improves the description of  $P_0(\alpha)$  in the region between the critical points

$$P_1(\alpha) = \frac{1}{4}(p_t - p_c - \Delta P^\circ)(1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha \quad (6)$$

Although the use of  $P_0(\alpha)$  alone, or together with  $P_1(\alpha)$  in Eq. (1), allows one to obtain rapid views of the property and to estimate the position ( $\alpha_0$ ) and relative value of  $P$  at intermediate confor-

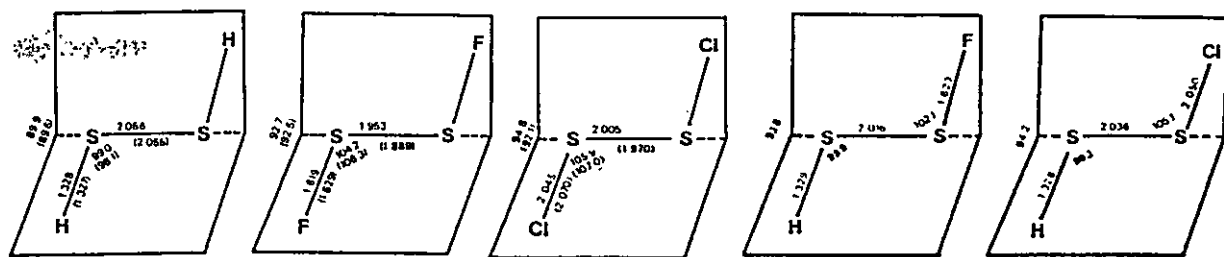


Fig. 1. Calculated and (experimental) molecular equilibrium structures (in ångströms and degrees) for the XSSX series of molecules (X = H, F, Cl); experimental values from Refs. 1, 3 and 4.

mations, one should not expect these analytic forms to be completely reliable in the region where the activated complex or a gauche stable conformation is found. This is so because  $P_0(\alpha)$  and  $P_1(\alpha)$  depend upon data that came out from the reference conformations. Therefore, a second correction should be introduced to improve the description of the properties associated with the gauche isomer. This correction,  $P_2(\alpha)$ , contains a fourth input data: the optimized value of  $P$  at  $\alpha_0$ , which is denoted by  $p_0$

$$P_2(\alpha) = -\left[\frac{1}{4}(p_t + p_c) + 2F(p_0)\right] \sin^4 \alpha \quad (7)$$

where,

$$F(p_0) = \left[ \frac{1}{2 \sin^4 \alpha_0} \right] \left( [(p_t + p_c) \cos \alpha_0 + (p_t - p_c)] \frac{1}{4} \cos \alpha_0 \sin^2 \alpha_0 - p_0 + \left[ \frac{1}{2} (1 - \cos \alpha_0) - \frac{1}{4} \cos \alpha_0 \sin^2 \alpha_0 \right] \Delta P^0 \right) \quad (8)$$

It should be noted that  $P_2(\alpha)$  is proportional to  $\sin^4 \alpha$ , indicating that this term would be relatively important only about midway between the reference conformations.

## Results and discussion

### Calculations

The HF-SCF-MO ab initio results presented here were obtained using the split-valence 6-31 G basis set with s and p diffuse functions and d polarization orbitals on the heavy atoms. For com-

parison purposes only, we have performed calculations using a standard minimal basis of the type STO-3G (M3\*) with d orbitals on the S atoms. However, we emphasize during the discussion the results obtained through the former basis set, which is referred to as E6+\*. It has been shown, in a variety of sulfur-containing molecules, that basis sets without d polarization functions on the sulfur atom lead to quantitatively unreliable results. In the case of the E6+\*, s and p diffuse functions help to obtain an accurate description of the SS bond. Further, diffuse s and p functions and d polarization orbitals were added to the halogen atoms with the aim of better describing the intramolecular interactions among these terminal atoms. For the hydrogen atoms it was not considered necessary to include polarization or diffuse functions because the SH bond is quite well described at the original level: we have found a SH bond distance of 1.328 Å, which compares notably well with the experimental value of 1.327 Å [12]. Structural optimizations were carried out employing numerical gradient techniques.

We refer the reader to our previous papers [7-9] in which a prescription for obtaining the parameters  $\Delta P^0$ ,  $p_t$  and  $p_c$  used to determine the conformational dependences of molecular properties has been given and discussed. In those papers, the quality of the interpolation method used here was established unequivocally for a variety of different molecular systems. In all cases, the input parameters  $p_t$  and  $p_c$  were obtained from calculations at  $[\alpha = 0^\circ, 10^\circ]$  and  $[\alpha = 170^\circ, 180^\circ]$ , respectively. Input data of the various properties under study at the E6+\* level, including the reference



constant values, are displayed in Table 1. The absolute reference energies at the trans conformations, determined through the ab initio calculations  $E_{6+^*}$  are  $-796.163232$ ,  $-894.984948$ ,  $-993.805549$ ,  $-1255.045792$  and  $-1713.928904$  a.u. for HSSH, HSSF, FSSF, HSSCl and ClSSCl respectively.

#### Geometrical properties

As explained above, we have performed full geometry optimization for five conformations of each molecule along  $\alpha$ . In Fig. 1 we display the  $E_{6+^*}$  calculated and the available experimental geometrical structures of the equilibrium isomers. It is interesting to mention that, at both levels of calculation, all parameters (the S–X and S–S bond lengths and the SSX angle), pass through extrema at  $\alpha_0$ . However, the SSCl angle in ClSSCl increases monotonically on going from the trans to the cis conformations. For HSSH, the experimentally determined SS distance was found to be  $2.055 \text{ \AA}$  [2], which is in very good agreement with our calculated  $E_{6+^*}$  value. As expected, the agreement with the experimental value is not so good in the case of the  $M3^*$  calculation, which gives an SS distance of  $1.960 \text{ \AA}$ .

Many years ago Kuczowski [3(a)] showed that the sulfur–sulfur bond distance in FS–SF was anomalously short, a fact recently confirmed by Davis and Firth [3(b)]. A value of  $r(\text{S–S}) = 1.889 \text{ \AA}$  was estimated from both experimental works. This should be compared with  $2.029$  and  $2.055 \text{ \AA}$  in  $\text{CH}_3\text{S–SCH}_3$  [4] and  $\text{HS–SH}$  [1,2] respectively. Typical SS single bond lengths are around  $2.05 \text{ \AA}$ , whereas a double-bond-like length obtained from  $\text{S}_2$  is  $1.89 \text{ \AA}$ . Both calculated and experimental S–S bond in HSSH show a typical single bond length of (on average)  $2.07 \text{ \AA}$ . This value decreases when one hydrogen atom is substituted by an halogen ( $2.04 \text{ \AA}$  for HSSCl and  $2.02 \text{ \AA}$  for HSSF). In ClSSCl the calculated distance is found to be a little shorter than in the above mentioned molecules:  $2.01 \text{ \AA}$  ( $1.97 \text{ \AA}$ , experimental); it lies approximately between the typical double and

single bond lengths. In FSSF the double bond character is much clearer. The S–S distance is found to be  $1.95 \text{ \AA}$  ( $1.89 \text{ \AA}$ , experimental). This result is in close agreement with the IR spectrum of FSSF that unequivocally indicates that the SS bond has definite double bond character and therefore should be distinctly shorter than in XSSF ( $X = \text{H, F}$ ), XSSCl ( $X = \text{H, Cl}$ ) and HSSH [3]. A similar trend is observed in the analysis of the  $M3^*$  results, although smaller than the  $E_{6+^*}$  and experimental values. Finally, it is interesting to note that the values of the SS bond length in the HSSX molecules are intermediate between those corresponding to HSSH and XSSX ( $X = \text{F, Cl}$ ).

The computed  $\angle \text{SSF}$  and  $\angle \text{SSCl}$  are significantly higher than the  $\angle \text{SSH}$ , suggesting a strong repulsion between the halogen atoms and also between the lone pairs on the sulfur atoms. The same effect can be observed from the available experimental values. The experimental values of the dihedral angles also compare fairly well with the corresponding optimized values, as can be seen in Fig. 1, for the particular case of the  $E_{6+^*}$  calculations. The overall agreement between computed  $E_{6+^*}$  values and the available experimental parameters is quite good. Deviations are on average,  $\approx 0.5\%$  in HSSH,  $\approx 3\%$  in FSSF and  $\approx 2\%$  in ClSSCl. Our results are consistent with a wide range of ab initio calculations, showing once again that bond length and angles are well determined with at least polarized double- $\zeta$  basis sets, at the SCF level.

Concerning the level of the calculations we have performed, it is clear that the  $E_{6+^*}$  basis set produces more reliable results than the minimal  $M3^*$  set. Therefore, the following discussions concerning torsional and ionization potentials are restricted to an analysis of the  $E_{6+^*}$  results. More details about the conformational dependence of torsional potentials using minimal basis sets can be found elsewhere [7].

#### Torsional potentials

The first property we analyze in this paper is the torsional potential  $V(\alpha)$ . To define  $V(\alpha)$ , we

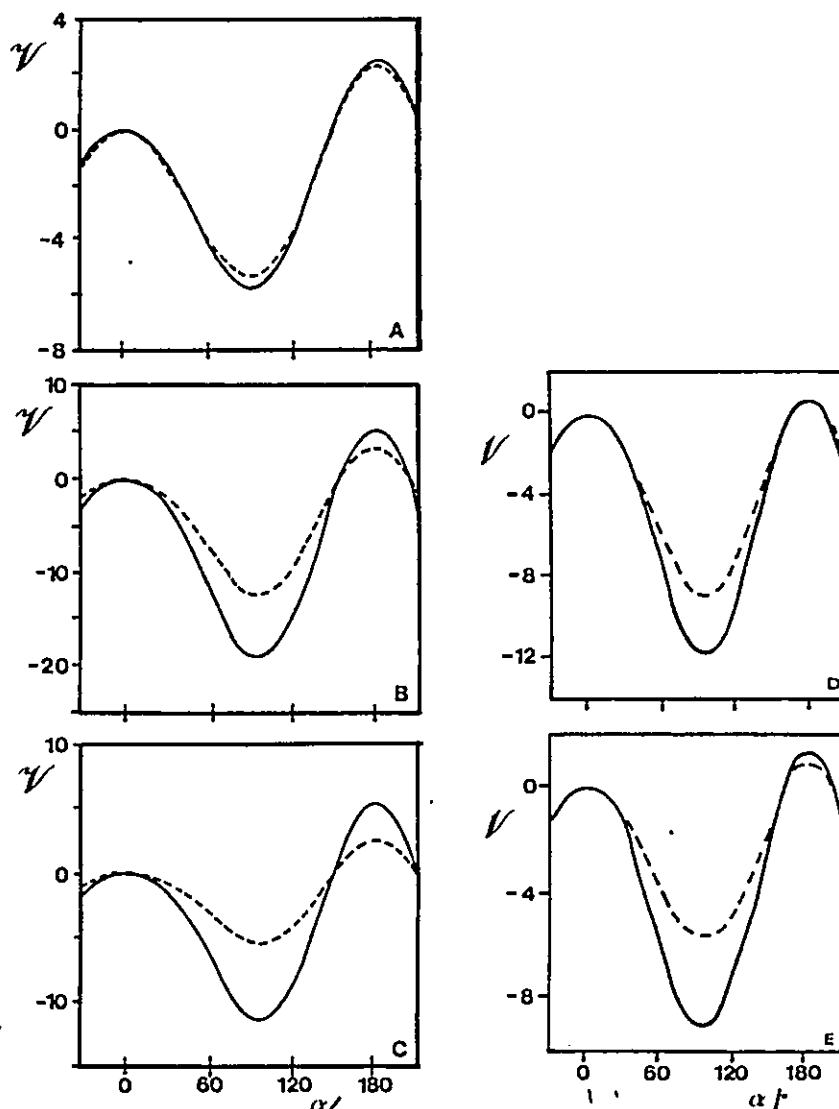


Fig. 2. Local (---) and total (—) torsional potentials ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) for: (A) HSSH; (B) FSSF; (C) CISSCI; (D) HSSF; (E) HSSCI.

set the general parameters given in the previous section (Theoretical elements) as:  $P_{\text{ref}} = V_{\text{ref}}$ ,  $(p_t, p_c) = (V_t, V_c)$ ,  $\Delta P^\circ = \Delta V^\circ$  and  $p_0 = E_0$ . Starting from these input data (given in Table 1) we have determined the analytic function representing the potential function hindering the internal rotation of the XSSX series of molecules, which are displayed in Fig. 2.

For HSSH our results are quite close to the experimental values determined by Herbs and Win-

newisser [1]. For example, our  $\Delta V^\circ$  value of  $2.53 \text{ kcal mol}^{-1}$  is exactly the same as that determined experimentally. Unfortunately, experimental information concerning  $V(\alpha)$  is meager. However, Herbs and Winnewisser recently determined the cis and trans barrier heights for HSSH from a variety of millimeter wave and far IR spectral data [1]. The calculated cis barrier is found to be  $8.37 \text{ kcal mol}^{-1}$ , which is very close to the experimental value of  $8.20 \text{ kcal mol}^{-1}$ . There have been

G  
T  
P  
(k  
M  
H  
H  
F  
H  
C  
fe  
hr  
pi  
zi  
oi  
cc  
de  
ki  
fa  
la  
m  
in  
cc  
th  
er  
bi  
at  
cc  
m  
ti  
bi  
er  
fr  
la  
hi  
of  
m  
th  
at  
m  
m

Table 2.  
Total and local relative stabilities and cis barrier heights (kcal mol<sup>-1</sup>) for the XSSX series of molecules

Molecules	$\Delta V^{\circ}$	$\Delta V^{\circ}_{SS}$	$\Delta V^{\ddagger}$	$\Delta V^{\ddagger}_{SS}$
HSSH	2.53	2.36	8.37	7.82
HSSF	0.83	0.63	12.84	9.73
FSSF	5.60	3.54	25.31	16.10
HSSCl	1.52	0.97	10.73	6.83
ClSSCl	5.49	2.65	17.01	8.22

few reports of ab initio studies of the barrier heights in HSSH using a basis of roughly double- $\zeta$  plus polarization quality and full geometry optimization [6]. As expected, similar results were obtained at the SCF level without considering zero-point vibrational effects. The torsional force constant, which is a measure of the bond strength, determined from our potential function is  $k_0 = 0.1018$  mdyne Å rad<sup>-2</sup>. This value compares fairly well with the 0.0992 mdyne Å rad<sup>-2</sup> calculated from the experimental data.

For the remaining HSSX and XSSX (X = F, Cl) molecules, there are no experimental data concerning the torsional potential. Therefore, we perform a comparative analysis of the E6+\* results, stressing the characteristic features of  $V(\alpha)$  and the influence of the substituent. Relative stabilities and barrier heights are displayed in Table 2.

$\Delta V^{\circ}$  values for the XSSF (X = H, F) molecules are 0.83 and 5.60 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively. The corresponding values for the XSSCl (X = H, Cl) molecules are 1.52 and 5.49 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively. In all cases, the cis isomer presents a higher barrier than the trans one. Note that the cis-trans energy difference increases drastically when going from HSSX to XSSX owing to the fact that in the latter molecule a strong repulsion between the halogen atoms at the cis isomer takes place instead of the attractive interaction H...X. This result may give some insight into the importance of the through-space interactions among the terminal atoms. This is discussed in the next section.

Concerning the barriers to internal rotation, we note on the one hand that in the HSSX and XSSX molecules the fluorine-substituted molecules

present a higher barrier. This is due to the hyperconjugative effect which results in a shortening of the SS bond length, as mentioned in the preceding section. On the other hand, a similar effect, as observed for  $\Delta V^{\circ}$ , due to the interhalogen repulsion appears when comparing the barriers of the molecules containing one and two substituent atoms. For HSSX, the cis barriers do not change very much when a fluorine atom is substituted by a chlorine. The values of  $\Delta V^{\ddagger}$  are 12.84 and 10.73 kcal mol<sup>-1</sup> for HSSF and HSSCl respectively. In contrast to this, comparison of the  $\Delta V^{\ddagger}$  values of mono- and di-substituted molecules shows that they strongly differ from each other, going from 12.84 to 25.31 kcal mol<sup>-1</sup> for the fluorine-substituted molecules, and from 10.73 to 17.01 kcal mol<sup>-1</sup> for chlorine-substituted molecules. It becomes clear that di-substituted molecules favor a hyperconjugative interaction between the S-X  $\sigma$  bond and the electron pair on the other sulfur atom. This hyperconjugative effect will contribute to the  $\pi$  bond character of the S-S bond and is favored when the H atoms are replaced by the more electronegative halogens, as can be observed by the decrease of the S-S distance in XSSX. To roughly quantify this effect, we consider the relative values of the XSSX potential barriers with respect to that of HSSH, given in Table 2. It can be seen that  $\Delta V^{\ddagger}(\text{FSSF}) \approx 3\Delta V^{\ddagger}(\text{HSSH})$  and  $\Delta V^{\ddagger}(\text{ClSSCl}) \approx 2\Delta V^{\ddagger}(\text{HSSH})$ .

The above issue concerning the hyperconjugative effect is confirmed by analysing the bond orders and torsional force constants. Calculated SS bond orders at the E6+\* level are ordered as: FSSF (1.3643) > HSSF (1.1100) > ClSSCl (1.0940) > HSSCl (1.0102) > HSSH (0.9450). The numerical values for the torsional force constants  $k_0$  are 0.3610, 0.1877, 0.2376 and 0.1498 mdyne Å rad<sup>-2</sup> for FSSF, ClSSCl, HSSF and HSSCl respectively. These values should be compared to 0.1019 mdyne Å rad<sup>-2</sup> for HSSH. In the light of the above results, one should expect a correlation among potential barriers and torsional force constants. We note that  $(k_0/\Delta V^{\ddagger})_{\text{XSSX}} \approx 0.014$ , a quite constant value for all molecules.

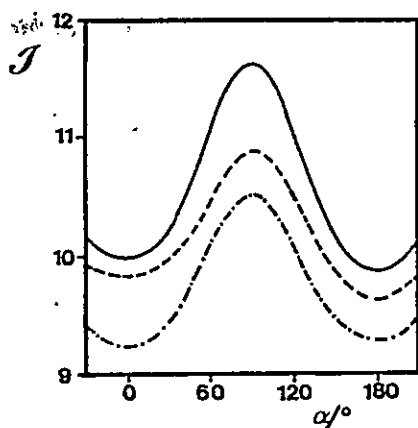


Fig. 3. Conformational dependence upon internal rotation of ionization potentials (in eV) for HSSH (- - -), FSSF (—) and CISSCI (- · -).

Finally, it is worth mentioning that because the barriers for all molecules are quite large, tunneling under them should result in splittings for the lower torsional energy levels. This effect has recently been observed in HSSH [2].

#### Nature of the potential barriers

To obtain more insight into the S-S link in these molecules and the nature of their barriers to internal rotation, we have studied the conformational dependence of the Mulliken electronic population localized at the S-S unit. To do so, we have considered the S-S bond density plus the atomic charges on the sulfur atoms and built up a conveniently normalized local density operator  $\rho_{SS}(\alpha)$  which, acting on the global property  $V(\alpha)$ , leads to a local torsional potential  $V_{SS}(\alpha)$

$$\rho_{SS}(\alpha)V(\alpha) = V_{SS}(\alpha) \quad (9)$$

Defined in this way,  $V_{SS}(\alpha)$  represents the contribution of the SS unit to the whole torsional potential. Physically this corresponds roughly to the so-called through-bond interactions mediated by the two S atoms on the axis of rotation [13]. The corresponding local curves are also displayed in Fig. 2. In Table 1, we include the parameters defining  $\rho_{SS}(\alpha)$  and in Table 2 we show some characteristic local and global energetic properties. It should be

noted that the SS unit is responsible for the 93, 76, 63, 64 and 48% of the global values of both  $\Delta V^0$  and  $\Delta V^1$  in HSSH, HSSF, FSSF, HSSCI and CISSCI respectively.

As expected, the weight of the so-called through-space interactions in determining the energetic properties increases with the number of electrons and atomic volume of the substituent atoms. It can easily be shown that the above results correlate perfectly well with the number of electrons in the unit with respect to the total number of electrons in the molecules, showing that both through-space and through-bond interactions among the considered unit and heavy substituents, play a fundamental role in determining torsional potentials. Although it is generally expected that through-bond interactions should be mainly responsible in determining barrier heights, it becomes clear from the above results that through-space interactions mediated by the lone pair orbitals should not be discarded, especially in cases where the steric hindrance among the terminal atoms may be important in determining the stable conformation. Despite the approximations involved in the definition of the electronic density on the SS unit, the procedure constitutes a quite simple alternative for recognizing and estimating specific interactions. However, a more reliable description of such through-space interactions should involve a fitting of  $[V(\alpha) - V_{SS}(\alpha)]$  to an adequate atom-atom potential.

#### Ionization potentials and dipole moments

It has been shown by Rauk that in disulfide linked molecules, the corrections to Koopmans' theorem to the ionization potential (IP) are small enough and not strongly dependent on the torsional angle [14]. Therefore, we determined the lowest IPs by making use of Koopmans' theorem. The input data used to obtain the conformational dependence upon the torsional angle  $I(\alpha)$  are  $I_{ref}$ ,  $I_1$ ,  $I_0$ ,  $\Delta P$  and  $I_0$ ; these are given in Table 1. The IP curves for the three most representative molecules in the series are displayed in Fig. 3. It should be

G.  
nq  
th  
as  
ti  
th  
ti  
m  
w  
tv  
b  
si  
h  
f  
n  
w  
tl  
si  
c  
c  
f  
f  
s  
v  
c  
f  
l  
l

noted that the maximum of the curves arise from the crossing of the lowest  ${}^2B$  and  ${}^2A$  local states associated with the trans and cis isomers respectively. The resulting molecular orbitals (MOs) at the gauche conformation arise from a combination of the sulfur 3p orbitals. This result is in agreement with the pioneering work of Bergson, in which he concluded that only the energies of the two highest occupied MOs, which consist of combinations of the nonbonding 3p orbitals of the sulfur, will show a strong dependence on  $\alpha$  [15]. Moreover, it should be mentioned that for HSSH, the IP value obtained for the gauche isomer (10.53 eV) is in reasonably good agreement with the experimental value of 8.97 eV [16].

In all molecules we have examined in this paper, the  $\alpha$  dependence of the dipole moment  $\mu$  shows a simple monotonic variation from the trans to the cis conformation. The equilibrium structures are calculated to have a dipole moment of 1.59 D for HSSH, 2.03 D for HSSF, 1.82 D for FSSF, 1.80 D for HSSCl and 1.11 D for CISSCl. These values should be compared with the available experimental values of  $1.17 \pm 0.02$  D for HSSH [12] and  $1.45 \pm 0.02$  D for FSSF [3]. We note that  $(\mu_{\text{FSSF}}/\mu_{\text{HSSH}})_{\text{calc}} \approx (\mu_{\text{FSSF}}/\mu_{\text{HSSH}})_{\text{exp}}$ , suggesting a similar trend for calculated and experimental dipole moments.

#### Concluding remarks

We have presented an investigation of the conformational dependence upon internal rotation of different molecular properties of five disulfide molecules. The results of the present study show that the theoretical procedure for determining analytic forms representing the conformational dependence upon internal rotation is quite appropriate for rationalizing various global and local molecular properties.

A decreasing variation of the S-S bond length when the H atoms are replaced by the more electronegative halogen atoms, together with the large barrier heights for all molecules, indicates a strong interaction between the S-X  $\sigma$  bond and the

3p orbital on the other sulfur atom producing significant  $\pi$  bonding through the mechanism of hyperconjugation.

A simple procedure for characterizing local properties was introduced and used to analyze the factors determining the barriers to internal rotation. For XSSX (X = F, Cl) it has been shown that both through-bond and through-space interactions contribute significantly to the height of the barriers. In HSSH it is mainly determined by the through-bond interaction, which is mediated by the two sulfur atoms along the rotation axis.

Concerning the numerical results, we have determined the geometrical parameters and electronic properties for the equilibrium structure of XSSX molecules and found good overall agreement with the available experimental data. Moreover, reliable torsional potentials representing the hindered internal rotation led to results which were largely consistent with the experimental ones.

#### Acknowledgments

The authors wish to thank Professor Yves G. Smeyers (CSIC, Madrid) for helpful discussions. The authors are grateful for financial support from FONDECYT through project No. 0835/1991. One of us (ATL) wishes to thank The Commission of European Communities for grants Nos. 44005 and 44083 for research visits in Spain and France where this work was begun.

#### References

- 1 E. Herbst, and G. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.*, 155 (1989) 572.
- 2 E. Herbst, G. Winnewisser, K.M.T. Yamada, D.J. DeFrees and A.D. McLean, *J. Chem. Phys.*, 91 (1989) 5905.
- 3 (a) R.L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3617.  
(b) R.W. Davis and S. Firth, *J. Mol. Spectrosc.*, 145 (1991) 225.
- 4 E. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 31 (1958) 130.
- 5 A. Hinchliffe, *J. Mol. Struct.*, 55 (1979) 127.
- 6 D. Dixon, D. Zeroka, J. Wendoloski and Z. Wasserman, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 5334.  
F. Grein, *Chem. Phys. Lett.*, 116 (1985) 323.

- T.K. Ha, J. Mol. Struct., (Theochem), 122 (1985) 225.  
C.J. Marsden and B.J. Smith, J. Phys. Chem., 92 (1988) 347.
- 7 C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, Theor. Chim. Acta, 76 (1990) 411.
- 8 G.I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, J. Mol. Struct. (Theochem), 210 (1990) 279.
- 9 Ch. W. Bock and A. Toro-Labbé, J. Mol. Struct. (Theochem), 232 (1991) 239.
- 10 Y.G. Smeyers, Adv. Quantum Chem., in press.
- 11 J.E. Lefler, Science, 117 (1953) 340.
- 12 G. Winnewisser, M. Winnewisser and W. Gordy, J. Chem. Phys., 49 (1968) 3465.
- 13 P.R. Surjan, I. Mayer and M. Kertész, J. Chem. Phys., 77 (1982) 2454.
- 14 A. Rauk, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6517.
- 15 G. Bergson, Ark. Kemi, 12 (1958) 233.
- 16 G. Wagner and H. Bock, Inorg. Chem., 107 (1974) 68.



6 May 1994

**CHEMICAL  
PHYSICS  
LETTERS**

Chemical Physics Letters 222 (1994) 8-14

## A model potential for the internal rotation of nitrosyl hyperfluorite. A comparative analysis of different theoretical methods

Gloria I. Cárdenas-Jirón, Alejandro Toro-Labbé

*Centro de Mecánica Cuántica Aplicada<sup>1</sup>, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile,  
Casilla 653, Santiago, Chile*

Received 22 November 1993; in final form 7 March 1994

### Abstract

We present a comparative analysis of the internal rotation energy curves of nitrosyl hyperfluorite (FO-NO). Two model potentials, derived from a Fourier series expansion, have been used to rationalize the trans $\rightleftharpoons$ cis isomerization process for different theoretical methods going from traditional molecular orbital calculations to density functional theory. It is shown that Hartree-Fock (HF) and post Hartree-Fock (pHF) calculations, using a sufficiently large basis set, lead to results that are qualitatively similar. However, local density functional (LDF) calculations produce results that are not compatible. The resulting barrier heights vary from 2.36 (LDF) to 12.76 kcal/mol (MP4SDTQ/6-31G\*) passing through a value of 8.33 kcal/mol from a HF/6-31G calculation. It is concluded that the LDF results, within the approximations used in that calculation, appear to be anomalous when compared to the HF and pHF results.

### 1. Introduction

Nitrosyl hyperfluorite (FONO) and fluorine peroxide (FOOF) are among the systems that present difficult problems for standard ab initio methods [1,2]. In particular, nitrosyl hyperfluorite has presented difficult convergence problems in conventional ab initio calculations when studying the internal rotation along the torsional angle. Therefore, for investigating the trans $\rightleftharpoons$ cis isomerization reaction in FONO, within a reduced computational effort, we propose the use of simple model potentials. The existence of nitrosyl hyperfluorite in its cis or trans forms, with a similar structure to nitrous acid (HONO), has been of interest lately. The few papers on the synthesis and spectroscopic characterization of FO-NO [3,4], in addition to some computational

information [2,5-9], do not provide enough information to directly determine the conformational dependence upon internal rotation of the various molecular properties.

However, the above-mentioned difficulties can be overcome by using a procedure we have developed to obtain potential energy functions,  $V_0(\alpha)$ , along a torsional angle  $\alpha$  [10-12]. To rationalize the internal rotation energy curves of nitrosyl hyperfluorite we propose the use of two potential functions, the choice between them depends upon the available input data. Energetic properties and torsional frequencies, computed by us and taken from literature, are used as input parameters to obtain  $V_0(\alpha)$  and produce the corresponding potential energy curves at various levels of theory. Unfortunately, experimental results are quite meagre and from them it was not possible to determine  $V_0(\alpha)$ . The quality of the proposed analytic potentials was numerically verified by deter-

<sup>1</sup> CMCA Contribution No. 15.

mining the deviations of the predicted energy values along the torsional angle with respect to nineteen independent reference energies calculated at the ab initio HF/6-31G//HF/6-31G level. It is found that the proposed functions describe correctly the torsional motion; the average deviation of the predicted energies along the torsional angle with respect to the ab initio reference are only 0.41 and 0.22 kcal/mol.

Sorenson and Noble [4] have performed a detailed normal coordinate analysis of the 20 vibrational frequencies observed by Smardzewski and Fox [3] for five isotopic forms of FONO. They investigated three configurations for the FONO molecule. The first configuration follows the proposal of Spratley and Pimentel [13], and has a strong FO bond, a central NO bond somewhat weaker than that in HONO, and a terminal NO bond somewhat stronger than that in HONO. Thus, a weak interaction between NO and FO radicals was postulated [13]. The second configuration is entirely analogous to HONO with normal single bonds for FO and the central NO, and a double bond for the terminal NO. The third configuration is based on the prediction using the qualitative electron quartet theory of Linnett [14], and consists of a fluorine atom loosely bonded to one of the oxygen atoms of a NO<sub>2</sub> radical. The results obtained [4] indicate that the FONO configuration yielding the best fit between calculated and observed frequencies corresponds to the latter configuration predicted by Linnett's theory. This configuration shows a central NO bond which is considerably stronger (bond order about 1.5) than the corresponding single bond in HONO, and a strong terminal NO bond (bond order about 2.0). The ONO bond angle is intermediate between those in the NO<sub>2</sub> radical and the NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ion. Most of the computational studies are focused on this last configuration and it is the subject of the following analysis.

## 2. Characterization of torsional potentials

We have implemented a procedure to determine analytic functions representing *double-well* or *double-barrier* potentials. This procedure has been used to rationalize the internal rotation of various series of molecules [10-12]. We have shown that a good

model potential describing such processes can be derived from a Fourier expansion to give

$$V_0(\alpha) = \frac{1}{2}\Delta V^0(1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4}(k_t + k_c)(1 - \cos^2 \alpha). \quad (1)$$

The input parameters for this function are the energy difference between the cis ( $\alpha=180^\circ$ ) and trans ( $\alpha=0^\circ$ ) reference isomers ( $\Delta V^0$ ), and the force constants associated with the torsional frequencies of these isomers ( $k_t, k_c$ ). The transition state associated to  $V_0(\alpha)$  is found to be located at an angle  $\alpha_0$  such that  $(dV_0/d\alpha)_{\alpha_0} = 0$ , thus leading to

$$\cos \alpha_0 = -\frac{\Delta V^0}{k_t + k_c}. \quad (2)$$

This expression is in agreement with the well-known Hammond postulate [15] which states that activated complexes are located, along the reaction path, closer to the product(s) when  $\Delta V^0 > 0$  whereas if  $\Delta V^0 < 0$  they are located closer to the reactant(s).

The most important quantity to determine when characterizing a dynamical process is the energy barrier separating the stable conformations. The energy

$$\Delta V_\delta^* \equiv V_0(\alpha_0) = \frac{1}{4}(k_t + k_c) + \frac{1}{4}\Delta V^0 + \frac{(\Delta V^0)^2}{4(k_t + k_c)}. \quad (3)$$

should give a good estimate of the actual barrier height. In fact, the quality of Eq. (1) can be verified by comparing the predicted barrier to the actual one.

On the other hand, if the actual barrier is known, but the torsional force constants were not available, we can determine  $k_t + k_c$  from the above equation and use the result in Eq. (1) to obtain a new expression for  $V_0(\alpha)$ ,

$$V_0(\alpha) = \frac{1}{2}\Delta V^0(1 - \cos \alpha) + f(\Delta V^0, \Delta V_\delta^*)(1 - \cos^2 \alpha), \quad (4)$$

with

$$f(\Delta V^0, \Delta V_\delta^*) = \frac{1}{4}\{2\Delta V_\delta^* - \Delta V^0 + 2[(\Delta V_\delta^*)^2 - \Delta V_\delta^* \Delta V^0]^{1/2}\}. \quad (5)$$

In the following section we present a comparative analysis of the potential curves and the resulting output parameters derived from Eqs. (1) or (4) for different theoretical methods.



## 2. Results and discussion

Computational studies concerning molecular structures, relative stabilities and/or torsional force constants for the reference isomers and the transition state connecting them, are available at different levels of approximation [6–9]. These include Hartree–Fock (HF) at the TZ2P [2] and 6-31G\* [6] levels with full optimization, post Hartree–Fock (pHF) calculations of the type CISD/6-31+G\* [7], MP(2)4SDTQ/6-31G\* [8], CCSD(T)/TZ2P [8] and local density functional (LDF) calculations [9]. Our own HF/6-31G calculations will be used as reference results to be compared with the above methodologies and to assess the quality of our procedure.

### 2.1. The molecular structure of FONO

On the basis of a normal coordinate analysis, Sorenson and Noble [4] assumed that the observed structure for FONO corresponded to a trans isomer.

However, this is not a conclusive result since they restricted their analysis to the trans configuration rather than the lower-lying cis structure. Computationally, HF and pHF methods are not able to reproduce the experimental geometry. The singles and doubles coupled cluster CCSD(T) method including a perturbational estimate of the effects of the connected triple excitations [8] gives an equilibrium structure for the cis and trans conformations which are not consistent with the molecular structure deduced from the normal coordinate analysis [4]. Only the LDF calculations [9] yield a reasonable structure compared to the experimental one but only for the cis isomer.

A comparison of the available structural parameters produced by the various methods is summarized in Table 1. Both HF and pHF calculations are in agreement with the LDF ones only in that the reported experimental geometry [4], attributed to the trans isomer, is more compatible with the cis isomer. The structure of FONO (F...ONO), with a non-typical F–O single bond, may explain why its geometry

Table 1  
Optimized structural parameters (in Å and deg) for the trans (t) and cis (c) isomeric conformations of FONO from different theoretical methods

	r(F–O)	r(O–N)	r(N–O)	∠FON	∠ONO	∠FONO
exp. <sup>a</sup>						
t	1.57	1.27	1.18	110.0°	160.0°	0°
HF/6-31G <sup>b</sup>						
t	1.42	1.48	1.15	103.4°	108.7°	0°
c	1.43	1.45	1.15	110.6°	116.0°	180°
HF/6-31G <sup>c,c</sup>						
t	1.43	1.38	1.14	104.5°	108.8°	0°
c	1.36	1.37	1.14	111.1°	115.8°	180°
HF/TZ2P <sup>d</sup>						
t	1.35	1.38	1.13	104.8°	109.1°	0°
c	1.36	1.37	1.13	111.3°	115.9°	180°
CISD/6-31+G <sup>e,e</sup>						
t	1.40	1.43	1.16	104.0°	108.0°	0°
c	1.41	1.40	1.16	110.6°	115.9°	180°
MP2/TZ2P <sup>f,f</sup>						
t	1.41	1.51	1.16	103.2°	108.2°	0°
c	1.42	1.49	1.16	108.5°	114.7°	180°
CCSD(T)/TZ2P <sup>f</sup>						
t	1.44	1.53	1.16	103.0°	107.8°	0°
c	1.44	1.50	1.16	109.0°	115.0°	180°
LDF <sup>g</sup>						
t	1.89	1.16	1.19	106.5°	152.1°	0°
c	1.67	1.22	1.19	118.0°	135.2°	180°

<sup>a</sup> Ref. [4]. <sup>b</sup> This work. <sup>c</sup> Ref. [6]. <sup>d</sup> Ref. [2]. <sup>e</sup> Ref. [7]. <sup>f</sup> Ref. [8]. <sup>g</sup> Ref. [9].

could not be reproduced correctly by conventional ab initio MO methods. It can be noted from Table 1 that in all HF and pHF calculations the F-O and N-O bond lengths are practically constant in going from the trans to the cis isomer. In contrast to this, the O-N torsional bond length presents the strongest dependence upon the torsional angle. We also observe that both  $\angle$ FON and  $\angle$ ONO increase in the cis structure by  $\approx 7^\circ$  with respect to the trans value.

### 3.2. Reliability of the method

In order to verify the quality of the proposed parametric potentials defined by Eqs. (1) and (4) we have computed the deviations in the predicted energy curves with respect to some independent reference values. These reference values were obtained by performing ab initio calculations every ten degrees along  $\alpha$ . Therefore, nineteen energy points were computed at the Hartree-Fock 6-31G level. At each step the molecular geometry was fully optimized by using numerical gradient techniques in the Monstergauss code [16].

To obtain  $V_0(\alpha)$  from Eq. (1) we have determined  $\Delta V^0$  and the force constants associated with the reference potential wells.  $k_t = 15.73 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$  and  $k_c = 21.26 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$  were obtained

using the prescription given in our previous works [10-12]. In short, we have performed calculations at  $\alpha = 0^\circ$  and  $10^\circ$  for the trans potential well, and  $\alpha = 170^\circ$  and  $180^\circ$  for the cis well. Assuming harmonic potentials for the reference wells, these four points allow one to estimate their curvatures. On the other hand, in obtaining  $V_0(\alpha)$  from Eq. (4), we have used the optimized energy for the transition state which was found to be  $\Delta V_\ddagger^0 = 7.28 \text{ kcal/mol}$ .

In Fig. 1 we compare the results for the energy curves predicted by Eqs. (1) and (4) with the ab initio reference values. It can be noted that, within the accuracy of the 6-31G computations, both equations correctly predict the energy values in the vicinity of the cis and trans potential wells. The position of the transition state is correctly predicted by Eq. (2) giving a value of  $87^\circ$  compared with the  $91^\circ$  calculated by direct optimization of the transition state structure. As expected, Eq. (1) is not as good as Eq. (4) in reproducing the energies in the transition state region. However, the  $\Delta V_\ddagger^0 = 8.33 \text{ kcal/mol}$  predicted using Eq. (3) compares fairly well with the actual value of  $7.28 \text{ kcal/mol}$ . On the other hand, Eq. (4) reproduces correctly the energies near the reference conformations, regions in which Eq. (4) is expected to fail to some extent. An overall criterion for deciding the quality of our model potentials is the average

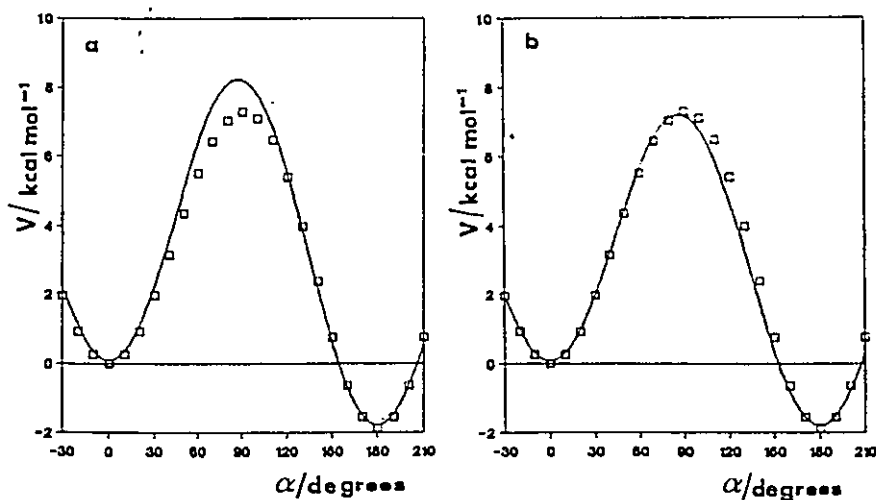


Fig. 1. Comparison of the potential energy curves derived from Eq. (1) (a) and Eq. (4) (b) to the actual ab initio energy points at the HF/6-31G level.

deviation of the predicted curves with respect to the reference energies. It was found that these are quite small being 0.41 and 0.22 kcal/mol for Eqs. (1) and (4), respectively.

### 3.3. Comparative analysis of $V_0(\alpha)$

The good comparison of the curves given by Eqs. (1) and (4) with the actual ab initio points show that our theoretical models for  $V_0(\alpha)$  are quite reliable and they can be properly used to rationalize internal rotation data and produce the corresponding energy curves. To obtain the internal rotation energy curves for the other theoretical methods, we borrowed from literature the parameters required by either Eq. (1) or (4). The MP2/TZ2P [8], CCSD(T)/TZ2P [8] and LDF [9] torsional potentials have been obtained using Eq. (1) whereas for the remaining methods considered in this paper, they were obtained by means of Eq. (4) using the available energetic parameters [6]. Unfortunately, for the HF/TZ2P and CISD/6-31+G\* methods, neither of the parameters required by Eq. (1) or (4) are available and, therefore, we were not able to obtain  $V_0(\alpha)$  for them.

The LDF results [9] used in this Letter have been obtained by means of the program DMOL<sup>#1</sup> [17,18].

The Coulomb potential corresponding to the electron repulsion term is determined directly from the electron density by solving Poisson's equation. The exchange-correlation energy of the uniform electron gas is that derived by von Barth and Hedin [19]. The calculations were done with a double numerical basis set augmented by polarization functions. This roughly corresponds to a polarized double- $\zeta$  basis set in a transitional molecular orbital calculation.

Input parameters for Eq. (1) or (4) for the different methods studied in this Letter are displayed in columns two to five of Table 2 and the resulting output parameters are quoted in columns six to eight; the latter includes the cis torsional barriers ( $\Delta V_{\text{cis}}^{\ddagger} = \Delta V_{\text{c}}^{\ddagger} - \Delta V^0$ ). In Fig. 2 we show the potential curves describing the trans-cis isomerization process at the different levels of theory considered here. We do not include in Fig. 2 some of the potential curves defined in Table 2 since they are quite similar to the displayed ones. Note that the potential energy functions are referred to their own origin in the trans conformation.

Electronic correlation effects can be estimated by comparing the  $\Delta V^0$  values obtained by methods 2 and

<sup>#1</sup> DMOL is available commercially from Biosym Technologies, San Diego, CA.

Table 2  
Input and output parameters for the potential function describing the internal rotation of FONO. Potential functions for the reference method 1 have been determined using both Eqs. (1) and (4). Input data for methods 5-7 are those for Eq. (1) (i.e.  $k_t$ ,  $k_c$  and  $\Delta V^0$ ) while for methods 2-4 the input parameters are those required by Eq. (4) (i.e.  $\Delta V^0$  and  $\Delta V_{\text{c}}^{\ddagger}$ ). Energies ( $\Delta V^0$ ,  $\Delta V_{\text{c}}^{\ddagger}$  and  $\Delta V_{\text{cis}}^{\ddagger}$ ) are given in kcal/mol. Torsional force constants ( $k_t$  and  $k_c$ ) are given in kcal mol<sup>-1</sup> rad<sup>-2</sup>

Method <sup>a</sup>	Input data				Output data		
	$k_t$	$k_c$	$\Delta V^0$	$\Delta V_{\text{c}}^{\ddagger}$	$\alpha_0$	$\Delta V_{\text{c}}^{\ddagger}$	$\Delta V_{\text{cis}}^{\ddagger}$
1 <sup>b</sup>	15.73	21.26	-1.88		87°	8.33	10.21
1 <sup>c</sup>			-1.88	7.28	91°		9.16
2 <sup>c</sup>			-1.24	12.16	89°		13.40
3 <sup>c</sup>			-3.78	12.49	86°		16.27
4 <sup>c</sup>			-3.83	12.29	86°		16.12
5 <sup>b</sup>	23.33	33.56	-3.00		87°	12.76	15.76
6 <sup>b</sup>	20.74	30.82	-2.40		87°	11.72	14.12
7 <sup>b</sup>	12.95	33.10	-25.20		57°	2.36	27.56

<sup>a</sup> Methods: (1) HF/6-31G, (2) HF/6-31G\*, (3) MP2/6-31G\*\*/HF/6-31G\*, (4) MP4SDTQ/6-31G\*\*/HF/6-31G\*, (5) MP2/TZ2P, (6) CCSD(T)/TZ2P, (7) LDF.

<sup>b</sup>  $V_0(\alpha)$  calculated using Eq. (1).

<sup>c</sup>  $V_0(\alpha)$  calculated using Eq. (4).

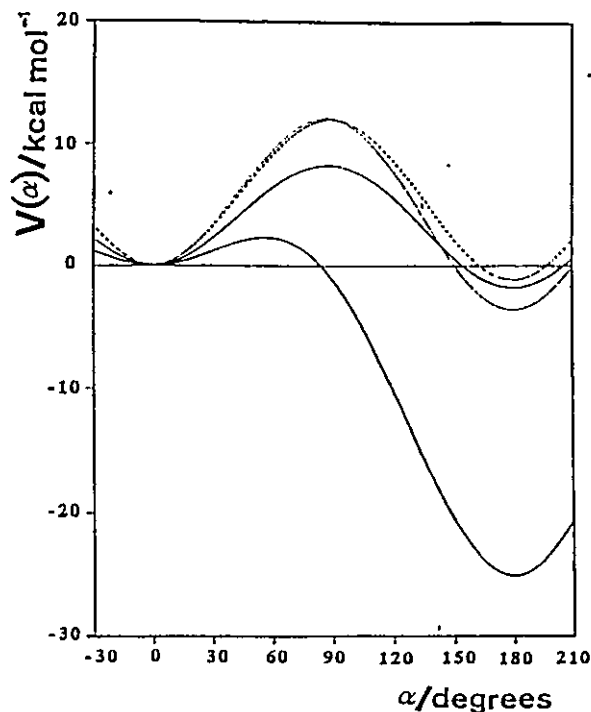


Fig. 2. Resulting potential functions for the trans-cis-FONO isomerization process at the following levels (—) HF/6-31G, (- - -) HF/6-31G\*, (···) MP4SDTQ/6-31G\* and (bold line) LDF.

3. The latter value, including electronic correlation, is about three times the value determined by method 2 which does not include electronic correlation effects. This result shows that the inclusion of d polarization orbitals, without taking into account electronic correlation effects, is not enough to get a reliable description of the cis conformation. Values of trans potential barriers,  $\Delta V_0^\ddagger$ , together with the similarity of the potential curves displayed in Fig. 2 suggest that the inclusion of d polarization orbitals or post Hartree-Fock treatments produce a similar effect on the energy of the transition state. However, to make clear that electron correlation effects are not negligible and are mainly localized at the cis conformation, we must look at the cis barriers where differences between HF and pHF methods become apparent.

The analysis of Fig. 2 and the parameters given in Table 2 lead to the following observations. (a) In all methods, the cis isomer appears to be more stable than the trans one. This is due to an increasing electronic

repulsion between the lone pairs of the nitrogen and fluorine atoms in the trans isomer. In Linnett's model for FONO, where a loosely bonded fluorine atom was postulated [14], delocalization of the electronic charge in the  $\text{NO}_2$  unit easily attracts an electrophilic fluorine atom when this is located at the cis conformation. (b) The position of the transition state predicted by Eq. (2) (methods 1, 5, 6) agrees well with the values determined by direct optimization (methods 1–4). However, the value predicted by the LDF method ( $\alpha_0 = 57^\circ$ ) is different from the result obtained by the remaining methods. (c) Electron correlation effects make a negligible contribution to the trans rotational barrier but they are present at the cis conformation producing quite different values for the cis barriers. (d) LDF predicts a value of  $-25.2$  kcal/mol for the  $\Delta V_0^\ddagger$  parameter [9]. This result is about ten times the values obtained with the Hartree-Fock and Møller-Plesset methods. This result suggests that the LDF method, at the level of approximation used in ref. [9], is overestimating the correlation energy at the cis conformation. It may be expected that improvement in the description of the exchange-correlation energy in the LDF method could improve the present energetic results.

#### 4. Summary and conclusions

We have proposed a procedure for building torsional potential functions from energetic parameters. The potential functions depends upon only two (Eq. (4)) or three (Eq. (1)) parameters determined by performing calculations at three or four energy points, respectively. The procedure facilitates the characterization of the internal rotation energy curve of difficult molecular systems such as nitrosyl hyperfluorite. The results we have obtained suggest the following conclusions. (a) Electron correlation effects are important especially in the cis region. This must be due to its close chain structure. (b) Trans torsional barriers are more sensitive to the basis set than to the employed method. (c) Although the LDF method reproduces adequately the experimental geometry of FONO, the corresponding torsional potential function is different from the ones obtained through conventional molecular orbital calculations. The LDF results discussed in this Letter seems to be overestimating the correlation energy at the cis conforma-

on. However, since approximations of increasing accuracy for the correlation energy have been developed more recently [20,21], it may be expected that more sophisticated LDF methods could improve the present results.

#### Acknowledgement

This work was supported by FONDECYT through project No. 0835/91.

#### References

- [1] G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 442.
- [2] R.D. Amos, C.W. Murray and N.C. Handy, *Chem. Phys. Letters* 202 (1993) 489, and references therein.
- [3] R.R. Smardzewski and W.F. Fox, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 2980.
- [4] S.A. Sorenson and P.N. Noble, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2483.
- [5] G.I. Cárdenas-Jirón, M.Sc. Thesis, University of Chile, Santiago (1993).
- [6] R. Vance and A.G. Turner, *Inorg. Chim. Acta* 149 (1988) 95.
- [7] P.N. Noble, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4695.
- [8] T.J. Lee and J.E. Rice, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 4223.
- [9] D.A. Dixon and K.O. Christe, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1018.
- [10] G.I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 210 (1990) 279.
- [11] G.I. Cárdenas-Jirón, J.R. Letelier, J. Maruani and A. Toro-Labbé, *Mol. Eng.* 2 (1992) 17.
- [12] G.I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 282 (1993) 113.
- [13] R.D. Spratley and G.C. Pimentel, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2394.
- [14] J.W. Linnett, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2645.
- [15] G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.
- [16] M.R. Peterson and R. Poirier, Program Monstergauss, Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto.
- [17] B. Delley, *J. Chem. Phys.* 77 (1990) 508.
- [18] B. Delley, in: *Density functional methods in chemistry*, eds. J. Labanowski and J. Andzelm (Springer, Berlin 1991) p. 101.
- [19] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5 (1972) 1629.
- [20] O. Gunnarsson and I. Lundquist, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 4274.
- [21] U. von Barth and L. Hedin, *Phys. Rev. A* 20 (1979) 1693.

CHARACTERIZATION OF ROTATIONAL ISOMERIZATION  
PROCESSES IN MONOROTOR MOLECULES

GLORIA I. CÁRDENAS-JIRÓN, ALEJANDRO TORO-LABBÉ  
*Centro de Mecánica Cuántica Aplicada<sup>†</sup>,  
Departamento de Química,  
Facultad de Ciencias, Universidad de Chile,  
Casilla 653,  
Santiago, Chile*

CHARLES W. BOCK  
*Department of Physical Sciences,  
Philadelphia College of Textiles and Science,  
Philadelphia, Pennsylvania,  
U.S.A.*

AND

JEAN MARUANI  
*Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement,  
CNRS and UPMC,  
11, rue Pierre et Marie Curie,  
75005 Paris, France*

**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 function allows the identification of specific contributions that are at the origin of the shape of the potential curves at different regions along the torsional variable. Key properties, such as barrier heights, are then expressed parametrically in terms of properties associated to the stable conformations. Simple analytic expressions are formulated in order to explore, quantitatively and qualitatively, the main characteristics of intermediate conformers connecting the reference isomers. This procedure is used to analyse *ab initio* results concerning the *cis-trans* isomerization reaction of three series of molecules: XY-NY, OXC-CXO, and XS-SX (X =H, F, or Cl; Y = O or

<sup>†</sup>CMCA Contribution No. 9

S). We determine the relative stabilities of the different isomers and evaluate the associated potential barriers. It is shown that the mathematical procedure used to obtain potential functions is convenient enough to be applied to more complex isomerization reactions.

## 1. Introduction

Besides its importance in understanding fundamental molecular mechanisms, the modelization of isomerization processes is a problem of current relevance to various fields in molecular sciences, from biochemistry to engineering of molecular materials. Determination of the relative stabilities of different isomers, identification of the transition mechanisms, and evaluation of the potential barriers and transfer rates between various conformations are essential components of investigations aiming at the optimization of biological, chemical, or physical properties.

Analytic potential functions representing specific intramolecular interactions and, in particular, torsional motions are becoming widely used, especially because of the rapid development of Molecular Mechanics and Molecular Dynamics algorithms. Torsional potential functions and, in general, the conformational dependence upon internal rotation of any molecular property are usually characterized through fitting a few experimental data 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, 3]. In particular, the potential energy function,  $V(\alpha)$ , describing a rotational isomerization process between two reference conformations in a single-top symmetric molecule, such that  $V(-\alpha) = V(\alpha)$ , is usually represented through the limited Fourier series expansion:

$$V(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N v'_n [1 - \cos n\alpha], \quad (1)$$

where the  $v'_n$ 's are Fourier expansion coefficients.

In cases where the reference conformations represent stable isomers and the energy barrier separating them is sufficiently high, it is possible to assume that the molecule spends most of its time near the potential minima. Therefore, the hindered internal rotation can be treated semi-classically as a chemical exchange between the reference isomers, and the thermodynamic parameters characterizing such a process can be directly estimated from the potential function given in Equation (1). This will be, in the simplest case, a double-well potential function in which the coefficients  $v'_n$ , three in this case, are determined by fitting  $V(\alpha)$  to three independent experimental data, namely, the torsional force constants ( $k_r$  and

$k_p$ ) of the reactive and product and the energy difference between them ( $\Delta V^\circ$ ):

$$\Delta V^\circ \equiv V(\alpha_p) - V(\alpha_r) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N=3} v_n' [\cos n\alpha_r - \cos n\alpha_p]. \quad (2)$$

Experimentally,  $\Delta V^\circ$  can be estimated by measuring the relative intensities,  $I_{p/r}(T)$ , of the absorption bands associated to the stable isomers at various temperatures, thus giving the equilibrium constant  $K_{eq}(T)$  [4]. Although the relative populations observed are determined by the free energy difference ( $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ ), *ab initio* MO calculations can, at best, approach the enthalpy change for the intramolecular conversion and, therefore, we shall assume that  $\Delta V^\circ \simeq \Delta H^\circ$ . However, estimations of the entropic contribution to the free energy involved in a rotational isomerization through fitting the van't Hoff equation show that, in most cases, the population ratio is governed by  $\Delta H^\circ$  [5]. The equilibrium constant can therefore be written as:

$$K_{eq}(T) = \frac{I_p(T)}{I_r(T)} \approx \exp\left(\frac{-\Delta V^\circ}{RT}\right). \quad (3)$$

On the other hand, force constants are determined from the torsional frequencies associated to the reference isomers through the following equation:

$$k_{r/p} \equiv \left(\frac{d^2V}{d\alpha^2}\right)_{\alpha_{r/p}} = 4\pi^2\nu_{r/p}^2(G_{tt}^{-1})_{r/p}, \quad (4)$$

where  $(G_{tt}^{-1})$  represents the torsional mode diagonal element of the inverse kinetic energy matrix. Putting Equations (2) and (4) in terms of the potential coefficients of Equation (1) leads to a system of equations whose solutions are the  $v_n'$ 's. This provides a complete characterization of  $V(\alpha)$  along the torsional variable. Torsional barriers ( $\Delta V^\ddagger$ ) are then estimated by evaluating  $V(\alpha)$  at the critical point located between the reference conformations. This is in fact an interpolation procedure, which has been successful in characterizing barrier heights for internal rotations.

The idea of interpolating data associated to reference conformations can be applied to theoretical calculations, where a number of calculated points can be fitted to a given analytic function, such as Equation (1). Advantages of using such a procedure are: (a) it may produce a quite accurate potential function from a small number of computed energy points; (b) the effects of changes in the molecular structure can be systematically included in the calculation of the parameters by allowing geometry relaxation along the torsional variable; (c) the procedure allows the iterative refinement of the interpolated function to correctly describe the energetic properties of any *gauche* conformation; and, perhaps the most interesting point: (d) the resulting potential function contains only a few parameters (normally three or four) which are functions of the input data and present a specific physical meaning [6, 7].



Moreover, since theoretical calculations allow one to investigate molecules and molecular conformations that are inaccessible to direct experimental study, it is possible to obtain double-barrier potential functions from the knowledge of properties associated with two unstable conformations. In these cases, the procedure is used to characterize a *gauche* stable conformation trapped between two potential barriers [8].

In this work we analyse potential functions describing the internal rotation of a few series of molecules, namely (a) XY-NY (X = H or F; Y = O or S); (b) OXC-CXO (X = H, F, or Cl); and (c) XS-SX (X = H, F, or Cl). These molecules have been studied through *ab initio* calculations at the HF level using extended basis sets. In series (a) and (b) most reference conformations correspond to stable isomers while in series (c) the starting reference conformations correspond to unstable isomers.

#### (A) THE XY-NY (X = H OR F; Y = O OR S) SERIES OF MOLECULES

Although nitrite compounds have been studied extensively, the corresponding sulphur analogues have been widely ignored. The importance of these latter compounds resides in the fact that they have been observed to take part in many photochemical reactions as reactive intermediates. The detailed mechanism of these photoreactions is far from being determined, but the relative stabilities and geometrical structures of the possible isomers may provide an understanding of these processes [9, 10]. The HY-NY type of molecules presents stable isomers at the *trans* and *cis* conformations. The two isomers are separated by a potential barrier located about midway between the reference conformations.

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. The most studied molecule in this series is nitrous acid (HONO), whose *cis* and *trans* forms have been generated by UV photolysis of hydrazoic acid in oxygen-doped nitrogen matrices [11]. The characterization of these two stable structures has been performed through microwave and infrared spectroscopy [11, 12, 13, 14, 15, 16].

In the analogue fluorine series (FY-NY), very few informations have been reported. Although the FNO molecule has been studied in some detail [17, 18] and nitryl fluoride (FNO<sub>2</sub>), with the fluorine atom bonded to the nitrogen, has been well characterized for many years [19, 20], relatively little is known about nitrosyl hypofluoride (FONO). This includes some theoretical studies [21, 22, 23] as well as some experimental works [24, 25]. The FONO molecule has been identified by Smardzewski *et al.* through infrared spectroscopy, as a product of the reaction between fluorine and nitrogen dioxide in matrix isolation experiments [24]. Normal coordinate analysis, performed by Sorenson *et al.* using Smardzewski's data,

allowed determination of the bonding characteristics and definite assignment of the absorption bands [25]. From the theoretical viewpoint, FONO is considered as a *problem* molecule for conventional *ab initio* methods. To our knowledge, for FONS, FSNO and FSNS no theoretical or experimental studies have been reported.

#### (B) THE OXC-CXO (X = H, F, OR CL) SERIES OF MOLECULES

Glyoxal (HOHC-CHO) is the simplest molecule in this series that can undergo rotational isomerization. It has been shown, both spectroscopically [26, 27, 28] and computationally [29, 30, 31, 32, 33], that it exists in two planar, *trans* and *cis* forms. The experimental structure of *trans*-glyoxal was determined from electron diffraction experiments [34], and the *cis* structure by rotational spectroscopy [28]. Oxalyl fluoride (OFC-CFO) also exists in both planar forms [30, 35], while for oxalyl chloride (OCIC-CClO) the spectroscopic evidence is not entirely definitive, indicating either a *trans* and a *cis* conformer [36] or a *trans* and a *gauche* conformer [37]. To our knowledge, no experimental data are available on either fluoroglyoxal or chloroglyoxal.

#### (C) THE XS-SX (X = H, F, OR CL) SERIES OF MOLECULES

Compounds containing S-S or S-X bonds serve as prototypes for the S-S linkage in proteins and provide a starting point for understanding these systems. For this reason, considerable experimental and theoretical efforts have been made to study molecules which contain the S-S unit. Knowledge of the factors that influence properties such as bond lengths, bond strengths, and conformations in disulfides is therefore relevant to several areas in chemistry and biochemistry. In the last few years, many theoretical and experimental papers aiming at elucidating the features of internal rotation in hydrogen persulfide and related molecules have appeared [38, 39, 40, 41, 42]. They report molecular structures, barrier heights, rotational spectra, and related matters concerning the dynamics of the internal rotation. However, in contrast to the large amount of data for the parent molecule XOOX, much less information is available for molecules of the XSSX type.

The structure of hydrogen persulfide has been investigated recently by microwave spectroscopy and electron diffraction methods [38, 39]. Many years ago Kuczkowski recorded the mass and microwave spectra of FSSF and determined the structure and other properties of interest [40]. More recently, Davis and Firth [41] recorded the microwave spectrum of FSSF and confirmed most of the results already obtained by Kuczkowski. The experimental structure of ClSSCl was determined from electron diffraction data by Hirota [42]. All these molecules present two maxima, at the *trans* and *cis* conformations (dihedral angle  $\alpha = 0^\circ$  and  $180^\circ$ , respectively). Throughout this paper these will be considered as the reference isomers. A *gauche* stable isomer is also found around midway between

the above reference conformations.

A few studies of the torsional potentials of disulfide molecules based on *ab initio* SCF-MO calculations have been published recently [8, 43, 44]. The most sophisticated treatments report *cis* and *trans* barrier heights in close agreement with experimental estimations.

In this chapter, we shall characterize the reference molecular structures and the transition states (or the *gauche* stable conformations) connecting them, as well as the torsional potential describing the isomerization reaction, in terms of a few *ab initio* computed molecular energies. Throughout the paper a transition state or a *gauche* stable conformation will be referred to as a *critical intermediate state* (CIS). For all molecules of the series, we have performed *ab initio* SCF-MO calculations using extended basis sets to determine the potential function hindering the isomerization process. The article is organized as follows: in the next section we present the theoretical treatment that allows deriving analytic forms for reaction parameters, and in Section 3 we present and discuss the numerical results. Section 4 gives our concluding remarks.

## 2. Theoretical Background

### 2.1. LOCAL POTENTIALS AND CONFORMATIONAL FUNCTIONS

As mentioned above, potential functions hindering the internal rotation of monorotor molecules are adequately represented by symmetry-adapted, limited Fourier series expansions [1, 2, 3]. We have shown in recent papers that a symmetry-adapted Fourier potential representing the internal conversion between two planar isomers, say *cis* and *trans*, along a torsional variable  $\alpha$  can be conveniently expressed as [6, 33, 45, 46]:

$$V(\alpha) = V_0 + \sum_{n=1}^3 V_n \cos(n\alpha), \quad (5)$$

where the coefficients are related to those of Equation (1) through the following relations:

$$V_0 = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^3 v'_n, \quad (6)$$

$$V_n = -\frac{1}{2} v'_n. \quad (7)$$

These parameters are determined from the energy difference between the reference isomers ( $\Delta V^\circ \equiv V(\alpha_c) - V(\alpha_t)$ ) and the torsional force constants ( $k_c$  and  $k_t$ ) associated with the *cis* (*c*) and *trans* (*t*) potential wells (or barriers). Choosing the origin of the energy at the *trans* conformation ( $\alpha = 0^\circ$ ), the potential parameters are found to be given by:

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

$$V_1 = -\frac{1}{2}\Delta V^0 + \frac{1}{16}(k_t - k_c - \Delta V^0), \quad (9)$$

$$V_2 = -\frac{1}{8}(k_t + k_c), \quad (10)$$

$$V_3 = -\frac{1}{16}(k_t - k_c - \Delta V^0). \quad (11)$$

The torsional force constants must be determined previously by differentiating the associated local potentials,  $V_{t/c}(\alpha)$ , which are assumed to describe the function accurately in the vicinity of the reference conformations:

$$k_{t/c} = \left( \frac{d^2 V_{t/c}(\alpha)}{d\alpha^2} \right)_{\alpha_{t/c}} \quad (12)$$

In previous studies we have used both, a simple cosine expansion and the harmonic oscillator approximation to represent  $V_{t/c}(\alpha)$ . As expected, both representations produce quite similar results concerning the  $k_{t/c}$  numerical values [6, 7, 8, 33, 45]. In this work we choose to evaluate the  $k_t$  and  $k_c$  constants through the following expression, that comes out from expressing  $V_{t/c}(\alpha)$  as a cosine expansion:

$$k_{t/c} = - \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^N n^2 C_{ni} V(\alpha_i) \cos(n\alpha_i). \quad (13)$$

where  $N$  is the number of computed energy points used to fit  $V_{t/c}(\alpha)$ , the coefficients  $C_{ni}$  are elements of the matrix  $[\cos(n\alpha_i)]^{-1}$ , and  $V(\alpha_i)$  is the energy calculated at point  $\alpha_i$ . Since it has been shown that the  $k_{t/c}$  values are, to a good approximation, independent of  $N$ , we have used  $N = 2$  in our calculations [6, 7]. 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 may be written as [6, 33, 45, 46]:

$$\begin{aligned} V(\alpha) = & \frac{1}{2}\Delta V^0(1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4}(k_t + k_c)(1 - \cos^2 \alpha) \\ & + \frac{1}{4}(k_t - k_c - \Delta V^0)(1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha, \end{aligned} \quad (14)$$

which can be conveniently expressed as a sum of two independent terms:

$$V(\alpha) = V_0(\alpha) + V_1(\alpha), \quad (15)$$

with

$$V_0(\alpha) = \frac{1}{2}\Delta V^0(1 - \cos \alpha) + \frac{1}{4}(k_t + k_c)(1 - \cos^2 \alpha) \quad (16)$$

and

$$V_1(\alpha) = \frac{1}{4}(k_t - k_c - \Delta V^0)(1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha. \quad (17)$$

$V_0(\alpha)$  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:

$$V_0(\alpha) = \omega_t^0(\alpha)V_t(\alpha) + \omega_c^0(\alpha)V_c(\alpha), \quad (18)$$

where

$$V_t(\alpha) = \frac{1}{2} k_t(1 - \cos \alpha), \quad (19)$$

$$V_c(\alpha) = \frac{1}{2} k_c(1 + \cos \alpha) + \Delta V^\circ. \quad (20)$$

The functions  $\omega_t^0(\alpha)$  and  $\omega_c^0(\alpha)$  are the so-called *conformational functions* (see for example [46] and references therein) that give the statistical weights of the respective reference conformations when moving along the torsional variable. These functions are defined as:

$$\omega_c^0(\alpha) = \frac{\partial V_0}{\partial \Delta V^\circ} = \frac{1}{2} (1 - \cos \alpha) \equiv \omega_0(\alpha), \quad (21)$$

$$\omega_t^0(\alpha) = 1 - \omega_0(\alpha) = \frac{1}{2} (1 + \cos \alpha). \quad (22)$$

Since  $(k_t - k_c - \Delta V^\circ)$  is generally small for molecules in which both reference conformations correspond to stable isomers, Equation (13) can be regarded as a correction to the shape of  $V_0(\alpha)$  at the intermediate region located between two critical points, region in which  $V_1(\alpha)$  has its highest amplitude. Now we let  $\omega(\alpha) = \omega_0(\alpha) + \omega_1(\alpha)$  be the conformational function associated to the whole function  $V(\alpha)$ , treat  $V_1(\alpha)$  as a small perturbation and, in analogy with Equation (21), define  $\omega_1(\alpha)$  as:

$$\omega_1(\alpha) = \frac{\partial V_1(\alpha)}{\partial \Delta V^\circ} = -\frac{1}{4} (1 - \cos^2 \alpha) \cos \alpha. \quad (23)$$

It is clear from Equation (23) that  $\omega_1(\alpha)$  is not a distribution function by itself, but a function that slightly modulates  $\omega_0(\alpha)$  at intermediate regions of  $\alpha$ , between the critical points. Since in the region where the CIS is found ( $\alpha \sim 90^\circ$ )  $\omega_1(\alpha) \sim 0$ , Equations (21) and (22) do not need to be corrected by the term  $\omega_1(\alpha)$ . Finally, we note that comparison of Equations (23) and (17) 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 BRØNSTED COEFFICIENTS

The CIS associated to the function  $V_0(\alpha)$  (or the *near-CIS* for the function  $V(\alpha)$ ) is found to be located at an angle  $\alpha'_0$  such that  $(\frac{dV_0}{d\alpha})_{\alpha'_0} = 0$ , this leading to:

$$\cos \alpha'_0 = -\frac{\Delta V^\circ}{(k_t + k_c)}. \quad (24)$$

This expression is in agreement with the well known Hammond postulate [47], 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 described through a double-well potential function is the energy barrier separating the stable conformations. Since in most cases  $(k_t + k_c) \gg \Delta V^\circ$  [33], it follows from Equation (24) that  $\alpha'_0$  is located around midway between the stable isomers. Because in that region  $V_1(\alpha)$  is practically zero, according to Equation (17), the energy  $V_0(\alpha'_0)$  should give a good estimate of the barrier height:

$$\Delta V_0^\ddagger \equiv V_0(\alpha'_0) = \frac{1}{4}(k_t + k_c) + \frac{\Delta V^\circ}{2} + \frac{(\Delta V^\circ)^2}{4(k_t + k_c)}. \quad (25)$$

The last two equations are quite important results. As already mentioned, Equation (24) is in fact a quantitative statement of the Hammond postulate [47]. It shows that the commonly used empirical concepts of *reactant-like* and *product-like* CIS are not completely described 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 (25) is an analytic formula giving barrier heights of one-dimensional isomerization processes from the knowledge of characteristic properties associated to the reference conformations. It should be noted that in the case of double-barrier functions Equations (24) and (25) will give, respectively, the position and depth of the potential well trapping the stable CIS conformation.

To get more insight about an isomerization process described by a double-well potential, it is convenient to introduce the Brønsted coefficient [48]. This is a measure of the degree of resemblance of the transition state to the product(s) [7] and is used to quantify the empirical concepts of *reactant-like* and *product-like* transition states. Following the Lefler postulate [48], the Brønsted coefficient is defined as:

$$\beta_0 = \frac{\partial \Delta V_0^\ddagger}{\partial \Delta V^\circ} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta V^\circ}{2(k_t + k_c)} \equiv \omega_0(\alpha'_0), \quad (26)$$

which is the same as the result obtained when replacing Equation (24) in Equation (21). The statistical weight of the product conformation at the CIS 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  $\beta_0$  will be smaller than 0.5, in agreement with our previous analysis of Equation (20). Substituting Equation (26) in Equation (25) now gives for  $\Delta V_0^\ddagger$  the simple form:

$$\Delta V_0^\ddagger = (k_t + k_c)\beta_0^2, \quad (27)$$

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.

### 2.3. REFINED POTENTIAL FUNCTIONS

Although the procedure described above allows one to get a rapid view of the potential curve and to estimate the position and relative energy of the CIS, one should not expect the interpolated potential function to be 100% reliable in all regions, because it was determined from data in the vicinity of the reference conformations. This interpolated function may be locally refined by introducing the energy of the optimized  $\alpha_0$ -conformation,  $E^\ddagger \equiv E(\alpha_0)$ , as a fourth external input datum, to give  $V^{\text{ref}}(\alpha)$ :

$$V^{\text{ref}}(\alpha) = V_0(\alpha) + V_1(\alpha) + V_2(\alpha), \quad (28)$$

where

$$V_2(\alpha) = - \left[ \frac{1}{4} (k_t + k_c) + 2f(\beta_0, \beta_1) \right] \sin^4 \alpha \quad (29)$$

and

$$f(\beta_0, \beta_1) = \left[ \frac{1}{2 \sin^4 \alpha_0} \right] \times \{ [(k_t + k_c)(2\beta_0 - 1) - (k_t - k_c)]\beta_1 - E^\ddagger + \beta \Delta V^0 \}. \quad (30)$$

As already said, the parameter  $\beta_0$  is the Brønsted coefficient, whereas  $\beta_1 \equiv \omega_1(\alpha_0)$ . It should be noted that the correction to  $V_0(\alpha) + V_1(\alpha)$ ,  $V_2(\alpha)$ , is proportional to  $\sin^4 \alpha$ , indicating that this term would be relatively important only near the CIS. Therefore, partitioning the torsional potential function enables the identification of specific contributions that are at the origin of the shape of the potential curve at different regions along  $\alpha$ .

### 3. Results and Discussion

In this section, the discussion is focused on the torsional potentials we have obtained through *ab initio* calculations for the three series of molecules. We refer the reader to our previous papers for detailed discussions on the conformational dependences of other molecular properties [6, 7, 8, 33, 45, 46, 49, 50]. Calculations were performed at the SCF level, using extended basis sets including diffuse or polarization functions. It has been shown, in a variety of sulphur-containing compounds, that basis sets without diffuse or *d* polarization functions on the sulphur atom lead to quantitatively unreliable results. Structural optimizations were carried out employing numerical gradient techniques. We have used a combination of Newton-Raphson, steepest descent and Marquard's algorithms in the *Monster-gauss* code [51] in order to optimize critical points along the energy surface.

### 3.1. THE XY-NY SERIES OF MOLECULES

#### 3.1.1. Molecules of the type HY-NY ( $Y = O, S$ )

The *ab initio* results were obtained using the split-valence 6-31G basis set in the case of HONO, and the doubly polarized split-valence 6-31G\*\* basis set for HONS, HSNO and HSNS. Fully optimized molecular structures for *cis*, *trans* and CIS conformers were discussed in detail in previous papers [45, 46, 49, 50]. The experimental structure of HONO was determined for both isomers, *cis* and *trans*, from microwave and infrared spectroscopy [12, 13, 14, 15, 16]. It should be mentioned that, in general, a quite good agreement is found between our calculated molecular structures and the available experimental data.

The relative energies ( $\Delta V^\circ$ ) for the HYN series are included in Table I. These show that *trans* to *cis* isomerization, when occurring, is endoenergetic, except in HSNS, where the reaction is practically isoenergetic. The nitrogen non-bonding orbital containing the electronic lone pair lying in the molecular plane produces an attractive interaction that may explain, in part, the greater stabilization of the *trans* conformations of HONO, HONS and HSNO. In the case of HSNS, the intramolecular hydrogen bridge, H...S, for the *cis* isomer seems to equilibrate the lone-pair...H interaction. On the other hand, comparison between the  $\Delta V^\circ$  calculated value (0.83 kcal/mol) and experimental value (0.46 kcal/mol) for HONO [13] shows a satisfactory agreement. Unfortunately, experimental energies of the reference conformations for the remaining molecules are not available. In contrast, we have found in the literature theoretical works concerning HONS and HSNO in which results for  $\Delta V^\circ$  are in good agreement with ours [9]. For HSNS, Nakamura *et al.* [10] have reported a  $\Delta V^\circ$  value of -0.80 kcal/mol calculated using a 4-31G\* basis set. Unsurprisingly, this result differs from ours (-0.15 kcal/mol), since we have used a more extended and flexible basis set with polarization orbitals on the hydrogen atom.

From the  $k = k_t/k_c$  values given in Table I, we note that for all four molecules the relative symmetry of the local potential wells is nearly constant. From the experimental values of  $k_t$  and  $k_c$  for HONO reported by Deeley and Mills [13], a value of  $k = 0.76$  is obtained, in good agreement with our value 0.82. It is also important to note that our *ab initio* force constants for this molecule are within 3% of the experimental data. For HSNO, Nonella *et al.* [9] reported  $k_t$  and  $k_c$  values from the *Transferable Valence Force Field* (TVFF) method. A value of  $k = 0.94$  was obtained, higher than our value ( $k = 0.85$ ) reported in Table I. When comparing the individual force constants, we found a very good agreement for  $k_t$ : our calculated value (18.19 kcal/mol rad<sup>2</sup>) compares satisfactorily with the experimental one (17.67 kcal/mol rad<sup>2</sup>). Our calculated value for  $k_c$  (21.49 kcal/mol rad<sup>2</sup>) is however significantly higher than the experimental one (18.88 kcal/mol rad<sup>2</sup>), this suggesting that the *cis* isomer may not be accurately described at the Hartree-Fock level. In HONS, Nonella *et al.* isolated experimentally only the *trans*



TABLE I. Input data ( $k_t, k_c, \Delta V^\circ$  and  $E^\ddagger$ ) and resulting torsional potential properties for the internal rotation of the HY-NY series of molecules. Torsional force constants in kcal/mol  $\cdot$  rad<sup>2</sup>, energies in kcal/mol.

	HO-NO <sup>a</sup>	HO-NS <sup>b</sup>	HS-NO <sup>b</sup>	HS-NS <sup>b</sup>
$k_t$	19.03	23.37	18.19	26.00
$k_c$	23.17	29.13	21.49	27.83
$\Delta V^\circ$	0.83	0.38	0.44	-0.15
$k=k_t/k_c$	0.82	0.80	0.85	0.93
$\alpha'_0$	91°	90°	91°	90°
$\Delta V_0^\ddagger$	10.96	13.32	10.14	13.38
$\alpha_0$	94°	94°	93°	91°
$\Delta V^\ddagger$	11.03	13.37	10.18	13.38
$\beta$	0.56	0.55	0.54	0.51
$\beta_1$	0.54	0.53	0.53	0.51
$\alpha_0^{\text{opt}}$	95°	94°	94°	94°
$E^\ddagger$	9.91	14.44	10.60	12.63

<sup>a</sup> 6-31G

<sup>b</sup> 6-31G\*\*

conformation. They determined a value for  $k_t$  of 18.42 kcal/mol rad<sup>2</sup>, significantly smaller than our calculated value (23.37 kcal/mol rad<sup>2</sup>). It is worth mentioning that the same authors have performed calculations for *trans*-HONS including the electron correlation through a CI scheme, this leading to  $k_t = 25.10$  kcal/mol rad<sup>2</sup>, even higher than the HF value. In HSNS, no experimental data are available. The *ab initio* values of  $k_t$  and  $k_c$  show a quite symmetric double-well potential with  $k = 0.93$ .

Near-transition states, defined by the angle  $\alpha'_0$ , are found around midway between the reference isomers. A large value of  $(k_t + k_c)$  compared to  $\Delta V^\circ$  confines the transition state to the  $\alpha \sim \pi/2$  region, as can be inferred from Equation (20). The correct position of the transition state is obtained through full optimization of the structures. We found that  $\alpha_0^{\text{opt}}$  is slightly shifted towards higher values with respect to  $\alpha'_0$ . However, comparison of the predicted  $\alpha'_0$  with the optimized  $\alpha_0^{\text{opt}}$  shows that Equation (20) approaches very well the actual position of the transition state. Finally, the values of the Brønsted coefficients show that the transition states resemble the *trans* and *cis* reference isomers in practically the same proportions.

Barrier heights calculated from  $V_0(\alpha)$ , denoted  $\Delta V_0^\ddagger$ , and from  $V(\alpha)$ , denoted  $\Delta V^\ddagger$ , are practically the same, this showing that the rotational isomerization process is correctly characterized by the function  $V_0(\alpha)$ . On the other hand, the optimized barriers  $E^\ddagger$ , also included in Table I, show a very good agreement with both  $\Delta V_0^\ddagger$  and  $\Delta V^\ddagger$ . The barriers for HONS and HSNS are higher than those for HONO and HSNO, suggesting that in compounds with terminal sulphur atoms hyperconjugation is an important mechanism, making the rotation around the central bond more difficult. Figure 1 displays the potential curves, where these characteristic features are illustrated. From the above discussion we conclude that, in all cases, the potential  $V_0(\alpha)$  describes correctly the isomerization process, and therefore no refinement to this function is necessary.

### 3.1.2. Molecules of the type FY-NY (Y = O, S)

The reference conformations and the transition states of the FYN series were fully optimized by means of numerical gradient techniques, at the Hartree-Fock level, using a 6-31G basis set in FONO and a polarized 6-31G\* basis set for the sulphur-containing compounds.

The experimental geometry of FONO, reported by Sorenson *et al.* [25], has been attributed to the *trans* isomer. Experiments suggest a planar conformation with a weak F-O bond, this meaning that the fluorine atom is loosely bonded to one of the oxygen atoms of the NO<sub>2</sub> radical. The highly electronegative fluorine atom acquires a significant amount of negative charge; the NO<sub>2</sub> portion of the molecule thus resembles an NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ion, with a partial positive charge on the nitrogen atom. This charge separation explains why nitrosyl hypofluorite (FONO) can be stabilized only under matrix isolation, since attraction between the negative fluorine and positive nitrogen atoms should facilitate a rapid intermolecular reaction to form the more stable species nitryl fluoride (FNO<sub>2</sub>). We are here in agreement with Dixon and Christie [22]: the reported experimental geometry for FONO [25], which had been attributed to the *trans* isomer, is actually compatible only with the *cis* isomer, since our theoretical results associated to the *cis* conformation are closer to the experimental data [52]. Finally, the structure of FONO (F...ONO), which has a non-typical F-O bond, explains why its geometry could not be duplicated correctly by traditional molecular orbital methods.

A detailed discussion of the molecular structures of these compounds can be found elsewhere [22, 25, 52]. We shall confine the present analysis to the description of the torsional potential function. However, results for  $V(\alpha)$  in this series must be taken cautiously: the use of larger basis sets and CI to account for correlation effects seems to be in order to describe accurately the internal rotation.

For the FONS, FSNO, and FSNS molecules, no theoretical or experimental information is available. The input data  $k_t$ ,  $k_c$  and  $\Delta V^0$ , together with the resulting potential parameters, are given in Table II. The potential functions hindering the internal rotation are displayed in Figure 2. As for the HYN series, the

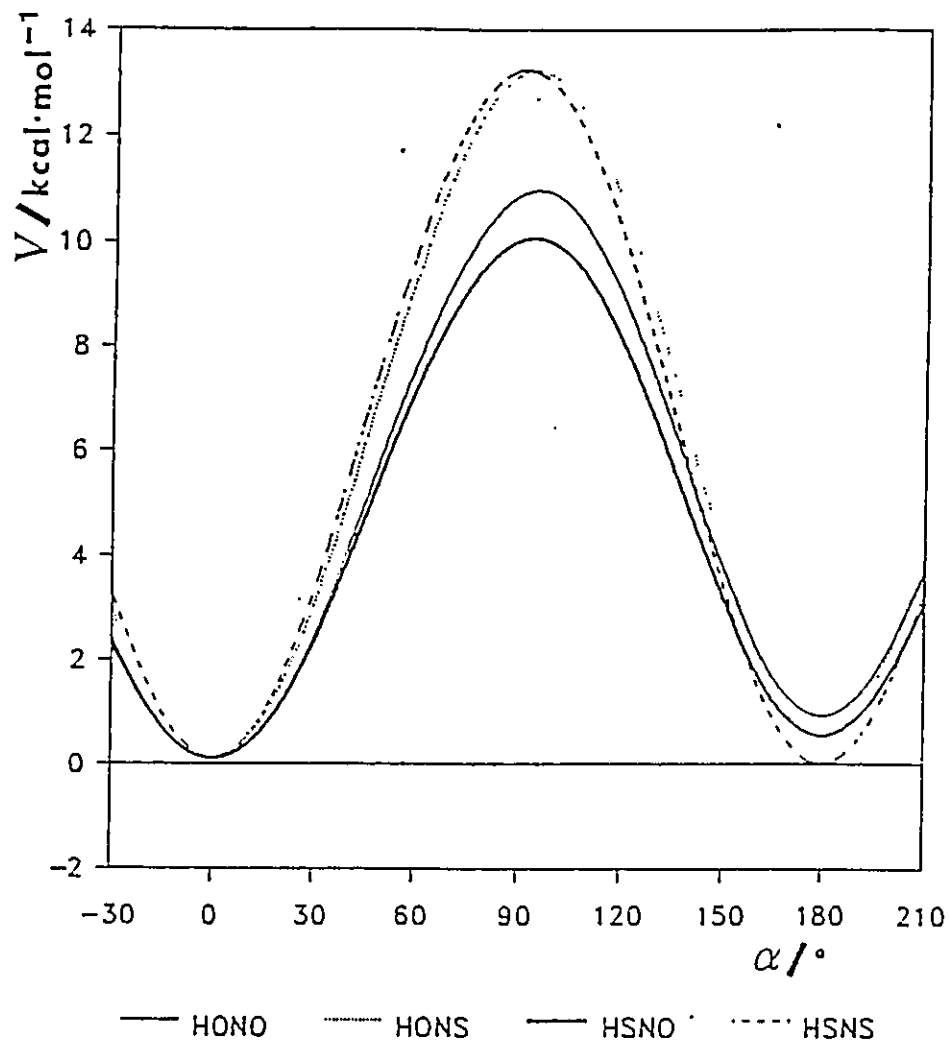


Figure 1. Torsional potential curves for the series HY-NY.

isomerization process can be characterized by the function  $V_0(\alpha)$ . The function  $V_1(\alpha)$  represents a small correction to  $V_0(\alpha)$  between the critical points.

A characteristic of this series is that, in all cases, the isomerization is exothermic. In Table II the relative stability of *cis*-FONO increases when substituting an oxygen by a sulphur in the torsional position, thus producing the FSNO molecule. This effect is still greater when substituting the second oxygen in terminal position, thus obtaining the FSNS molecule. This is mainly due to the fact that, in the *cis* isomer, the electron donation from the torsional sulphur to the fluorine atom is more important than that from the torsional oxygen. Then, the presence of torsional sulphur produces an increase of the positive partial charge in the terminal X (O,S) atom, this latter presenting a configuration near  $sp^3$ . According to

TABLE II. Input data ( $k_t$ ,  $k_c$ ,  $\Delta V^\circ$  and  $E^\ddagger$ ) and resulting torsional potential properties for the internal rotation of the FY-NY series of molecules. Torsional force constants in kcal/mol  $\cdot$  rad<sup>2</sup>, energies in kcal/mol.

	FO-NO <sup>a</sup>	FO-NS <sup>b</sup>	FS-NO <sup>b</sup>	FS-NS <sup>b</sup>
$k_t$	15.73	18.11	25.83	31.13
$k_c$	21.26	21.85	34.07	26.30
$\Delta V^\circ$	-1.88	-1.51	-2.21	-7.34
$k=k_t/k_c$	0.74	0.83	0.76	1.18
$\alpha_0'$	87°	88°	88°	83°
$\Delta V_0^{\neq}$	8.33	9.25	13.89	10.92
$\alpha_{00}$	90°	89°	91°	79°
$\Delta V^{\neq}$	8.31	9.24	13.87	11.42
$\beta$	0.50	0.49	0.51	0.36
$\beta_0$	0.50	0.49	0.51	0.40
$\alpha_0^{\text{opt}}$	91°	91°	92°	90°
$E^\ddagger$	7.28	8.30	12.76	18.16

<sup>a</sup> 6-31G

<sup>b</sup> 6-31G\*

this hypothesis, the fluorine atom should remain negatively charged. This should generate a strong intramolecular F...X interaction in both FSNO and FSNS and explain the greater stabilization of the *cis* conformation.

On the other hand, the force constant values displayed in Table II show that usually (except in FSNS) the *cis* potential well is sharper than the *trans* one. In FSNS, where  $k_t > k_c$ , the proposed hyperconjugative structure loses relevance, due to the presence of the torsional sulphur atom. The  $k$  parameters in this series indicate a relative symmetry of the local wells similar in FONO, FONS, and FSNO but quite different in FSNS.

The parameters characterizing the isomerization process indicate that it can be correctly represented by the function  $V_0(\alpha)$ . The optimized potential barriers for FONO, FONS, and FSNO differ only by  $\sim 1.0$  kcal/mol from the approximated values. Again, refinement of the potential functions is not necessary when dealing with a qualitative description of the isomerization process.

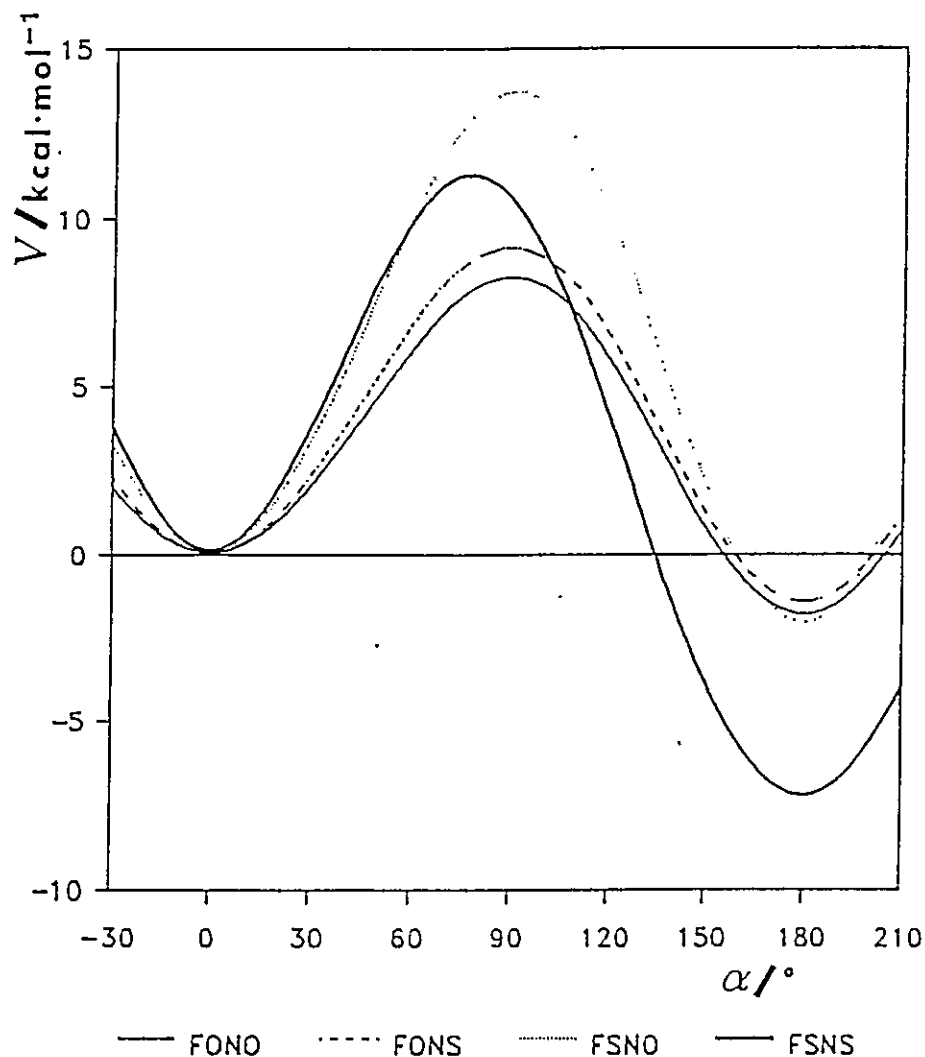


Figure 2. Torsional potential curves for the series FY-NY.

### 3.2. THE OXC-CXO (X = H, F, OR CL) SERIES OF MOLECULES

*Ab initio* results were obtained using the split-valence 6-31G basis set. The input data for the torsional potential function, as well as the resulting parameters characterizing the isomerization process, are given in Table III.  $\Delta V^\circ$  values show that *trans* to *cis* isomerization, when occurring, is endothermic. Years ago, Currie and Ramsay [26] reported a value of  $\Delta V^\circ$  for glyoxal of  $3.21 \pm 0.6$  kcal/mol, and more recently a value of  $3.85 \pm 0.6$  kcal/mol was reported by Parmenter *et al.* [53]. Our estimation of 5.69 kcal/mol [32] is above that experimental value by 1.84 kcal/mol. Unfortunately, experimental equilibrium thermodynamic quantities for this kind of molecules are difficult to obtain and, for the remaining halogen

TABLE III. Input data ( $k_t$ ,  $k_c$ ,  $\Delta V^\circ$  and  $E^\ddagger$ ) and resulting torsional potential properties for the internal rotation of the OXC-CXO series of molecules. Torsional force constants in kcal/mol · rad<sup>2</sup>, energies in kcal/mol.

Property	Glyoxal	F-Glyoxal	Cl-Glyoxal	Oxalyl-F	Oxalyl-Cl
$k_t$	11.74	9.25	9.86	6.62	6.30
$k_c$	3.66	6.90	4.06	5.03	-3.07
$\Delta V^\circ$	5.69	0.80	2.43	0.50	4.43
$k = k_c/k_t$	0.31	0.75	0.41	0.76	-0.49
$\alpha_0$	108°	90°	93°	90°	
$\Delta V^\ddagger$	7.04	4.44	4.71	3.16	
$\beta$	0.73	0.50	0.54	0.50	
$\beta_0$	0.66	0.50	0.53	0.50	
$\alpha_0^{\text{opt}}$	102°	90°	92°	90°	
$E^\ddagger$	7.81	5.29	5.33	4.30	
$\beta^{\text{opt}}$	0.55	0.50	0.51	0.50	

derivatives, are not yet available [35].

Comparison of torsional force constants demonstrates that *trans* wells are narrower than *cis* wells. The asymmetry shown by local wells, reflected in the values of  $k$ , is due to specific intramolecular forces that act in favour of a given conformation. On the other hand, it can be seen from the signs of  $k_t$  and  $k_c$  that *trans* conformations are associated with stable isomers, whereas the *cis* isomer appears to be unstable in oxalyl chloride. The interpolated potential function provides evidence for a *gauche* stable isomer for oxalyl chloride in the interval  $[104^\circ, 142^\circ]$ . This is based upon the fact that  $V(\alpha)$  exhibits a change in curvature  $[\frac{d^2V}{d\alpha^2} = 0]$ . The same argument can be used to predict a barrier to internal rotation located in the interval  $[42^\circ, 104^\circ]$ . A more precise characterization of these critical points requires higher levels of approximation. However, it is worth mentioning that our theoretical results support the experimental evidence of Hagen and Hedberg [37], favouring the existence of *trans* and *gauche* conformers in oxalyl chloride. A recent theoretical investigation of the torsional potential in oxalyl chloride has been carried out by Hassett *et al.* [54]. Using different extended basis sets at both SCF and MP2 levels these authors were not able to find evidence for a second stable conformer.

Resulting torsional potential properties,  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $\beta$ , and  $\Delta V^\ddagger = V(\alpha_0)$ , are displayed in Table III. Results show that, except for glyoxal, the potential curve

is determined by the second term in Equation (16). It follows that the barrier to internal rotation in glyoxal is determined by both contributions to Equation (16). Looking at Equation (25), we see that for glyoxal all three terms are important in determining the barrier height, whereas for other molecules the barrier heights are essentially due to the first term.

Refinements of the potential functions that were necessary to obtain reliable descriptions of the isomerization processes were carried out following the methodology discussed in Section 2.3. Additional *ab-initio* calculations were performed at the predicted torsional transition state defined by  $\alpha_0$ , and the relative energy  $E^{\ddagger}$  was included in the determination of the potential parameters as a fourth external input datum. Resulting potential curves are shown in Figure 3.

In Table III we note a small shift of the potential barrier towards lower values of  $\alpha$  for glyoxal. This appears through the changes occurring in the values of  $\alpha_0$  and the Brønsted coefficient. We note that  $\alpha_0$  goes from a first guess of  $108^\circ$ , with  $\beta = 0.73$ , down to an optimized set  $\alpha_0^{\text{opt}} = 102^\circ$ ,  $\beta^{\text{opt}} = 0.55$ . A similar but less marked effect occurs in chloroglyoxal, where our first guess of  $\alpha_0$  goes down by one degree only.

As mentioned above, the parameter  $\beta$  is a measure of the degree to which the transition state (TS) resembles the *cis* conformation. Values of  $\beta^{\text{opt}}$  collected in Table III indicate that the predicted TS resembles that isomer, in agreement with Hammond's postulate which is based upon an energetic criterium.

Comparative analysis of the potential curves and numerical results shows that most parameters associated with OHC-CXO have values intermediate between those corresponding to OHC-CHO and OXC-CXO. Barriers to internal rotation are ordered as follows: OHC-CHO > OHC-CCIO > OHC-CFO > OFC-CFO. This ordering is due to the fact that substitution of some hydrogen by halogen atoms removes electronic charge from the central C-C bond region, producing lower barrier heights in the halogen-substituted molecules.

### 3.3. THE XS-SX (X = H, F, OR CL) SERIES OF MOLECULES

The Hartree-Fock, SCF-MO, *ab-initio* results were obtained using the split-valence 6-31G basis set with *s* and *p* diffuse functions and *d* polarization orbitals on the heavy atoms. Diffuse functions are used to get an accurate description of the SS bond. Also, diffuse *s* and *p* functions and *d* polarization orbitals were added to the halogen atoms in order to describe better the intramolecular interactions among these atoms. For the hydrogen atoms it was not necessary to include polarization or diffuse functions, since the SH bond is quite well described at a lower level: we have found an SH bond distance of 1.328 Å, which compares rather well with the experimental value of 1.327 Å.

Input data of the various properties under study are displayed in Table IV. The absolute reference energies for the *trans* conformations, determined through the

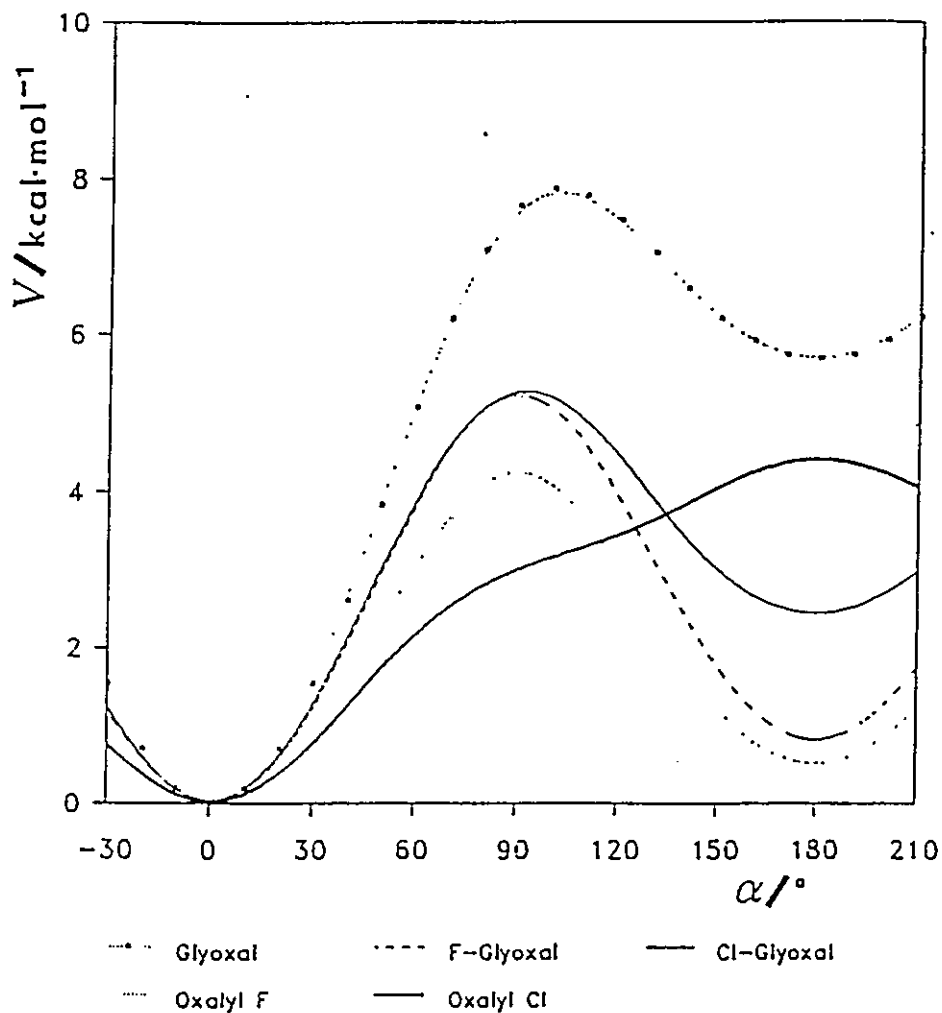


Figure 3. Torsional potential curves for the series OXC-CXO.

*ab initio* calculations, are  $-796.163232 \text{ au}$ ,  $-993.805549 \text{ au}$ , and  $-1713.928904 \text{ au}$  for HSSH, FSSF, and CISSCl, respectively.

Many years ago Kuczowski [40] has shown that the sulphur-sulphur bond distance in FS-SF was anomalously short, fact that was recently confirmed by Davis and Firth [41]. A value of  $r(\text{S-S}) = 1.889 \text{ \AA}$  was estimated from these experimental works. This should be compared to  $2.029 \text{ \AA}$  and  $2.055 \text{ \AA}$  in  $\text{CH}_3\text{S-SCH}_3$  [42] and  $\text{HS-SH}$  [38, 39], respectively. Typical S-S single-bond lengths are around  $2.05 \text{ \AA}$ , while the double bond-like distance obtained from  $\text{S}_2$  is  $1.89 \text{ \AA}$ . Both calculated and experimental S-S bonds in HSSH show a typical single bond distance of about  $2.07 \text{ \AA}$ . In CISSCl the calculated distance is found to be a little shorter,  $2.01 \text{ \AA}$  (experimental,  $1.97 \text{ \AA}$ ), and lies between the typical single and double bond distances. In FSSF the double bond character is much clearer: its



TABLE IV. Parameters defining the analytic forms representing the conformational dependence, upon internal rotation, of the torsional potentials in the XSSX series of molecules.  $k_t$  and  $k_c$  in kcal/mol · rad<sup>2</sup>;  $\Delta V^\circ$ ,  $\Delta V^\ddagger$  and  $E_{\min}$  in kcal/mol.

Parameter	HS-SH	FS-SF	CIS-SCI
$k_t$	-9.47	-20.11	-8.26
$k_c$	-18.04	-59.11	-42.09
$\Delta V^\circ$	2.53	5.60	5.49
$k=k_t/k_c$	0.53	0.34	0.20
$\alpha_0^{\text{opt}}$	90°	93°	95°
$E_{\min}$	-5.84	-19.71	-11.52
$\Delta V^\ddagger$	8.37	25.31	17.01

S-S distance is found to be 1.95 Å (experimental, 1.89 Å). This result is in close agreement with the infrared spectrum of FSSF, that unequivocally indicates that the SS bond has a definite double bond character, and therefore should be distinctly shorter than in XSSF (X = H, F), XSSCl (X = H, Cl), and HSSH [40, 41, 56].

Starting from the input data given in Table IV, we have determined the analytic functions representing the potential energy hindering the internal rotation of molecules in the XSSX series. The resulting functions were refined by introducing the energy of the fully optimized *gauche* stable conformations:  $E_{\min} = E(\alpha_0^{\text{opt}})$ . The potential curves obtained are displayed in Figure 4.

For HSSH our results are quite close to the experimental values measured by Herbs and Winnewisser [38]. For example, our  $\Delta V^\circ$  value of 2.53 kcal/mol is exactly the same as that obtained experimentally. Unfortunately, the experimental information concerning  $V(\alpha)$  is meager. However, Herbs and Winnewisser have determined the *cis* and *trans* barrier heights for HSSH from a variety of millimeter-wave and far-infrared spectral data [38].

Our calculated *cis* barrier height is found to be 8.37 kcal/mol, very close to the experimental value 8.20 kcal/mol. There have been reports of *ab initio* studies of the barrier height in HSSH with bases of roughly double- $\zeta$  plus-polarization quality and full geometry optimization [44]. As expected, similar results obtained at the SCF level, without considering zero-point vibration effects. The torsional force constant for the *gauche* stable isomer (which is a measure of the bond strength), as determined from our potential function, is  $k_0 = 0.1018$  mdyn Å/rad<sup>2</sup>. This value compares fairly well with the 0.0992 mdyn Å/rad<sup>2</sup> derived from experimental

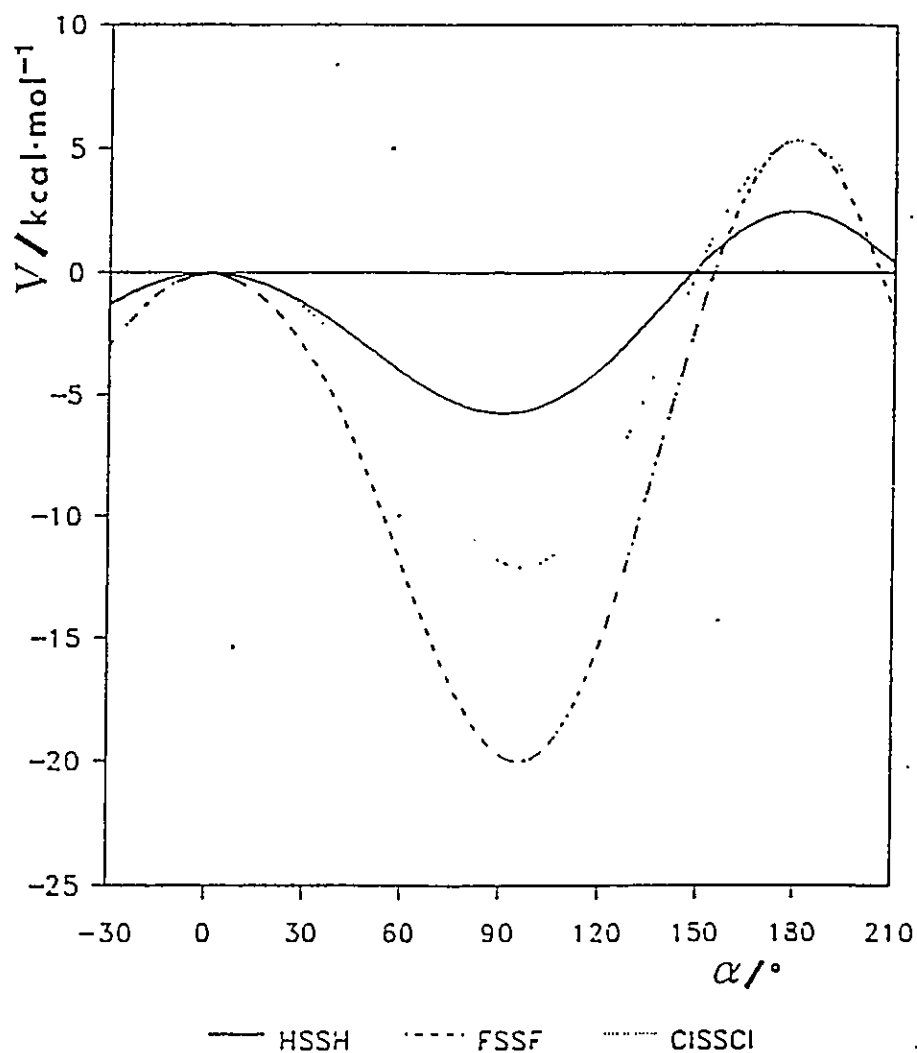


Figure 4. Torsional potential curves for the series XS-SX.

data.

Since the torsional barriers for all molecules are quite large, tunnelling under them should result in splitting of the lower energy levels. This effect has recently been observed in HSSH [39]. Large barrier heights are due to a hyperconjugative effect that results in a shortening of the SS bond length [56]. Comparison of the  $\Delta V^\ddagger$  values for the substituted molecules shows that they strongly differ one from another, going from 25.31 kcal/mol for FSSF to 17.01 kcal/mol for CISSCI. It is clear that the halogen atom favours a hyperconjugative interaction between the S-X  $\sigma$ -bond and the electron pair on the other sulphur. This hyperconjugative effect contributes to the  $\pi$ -bond character of the S-S bond and is favoured when the H

atoms are replaced by the more electronegative halogens. To quantify roughly this effect, we consider the relative values of the XSSX potential barriers with respect to that of HSSH, given in Table IV. It is seen that  $\Delta V^\ddagger(\text{FSSF}) \approx 3\Delta V^\ddagger(\text{HSSH})$  and  $\Delta V^\ddagger(\text{CISSCI}) \approx 2\Delta V^\ddagger(\text{HSSH})$ .

The above issue concerning the hyperconjugative effect is confirmed by analysing the bond orders and torsional force constants. Calculated SS bond orders are ordered as: FSSF(1.3643) > CISSCI(1.0940) > HSSH(0.9450). The numerical values of the torsional force constants at the minima ( $k_0$ ) are 0.3610 mdyn Å/rad<sup>2</sup> and 0.1877 mdyn Å/rad<sup>2</sup> for FSSF and CISSCI, respectively, to be compared to the 0.1019 mdyn Å/rad<sup>2</sup> of HSSH. In the light of the above results, one should expect a correlation between potential barriers and torsional force constants.

#### 4. Concluding Remarks

We have presented a procedure for determining the analytic form of the conformational dependence of the potential energy of monorotor molecules. We have determined the relative stabilities of the various isomers, identified the *critical intermediate states* and evaluated the associated potential barriers. It has been shown that the conformational functions together with the Bronsted coefficients help determine the key properties of the CIS isomers, and provide a quantitative version of the Hammond postulate and the relative energy of any isomer along the torsional variable. The use of the conformational functions leads to an expression for the barrier heights in terms of properties associated to the reference isomers, as stated by Equations (25) and (27). This provides a basis for rationalizing experimental and theoretical data concerning the internal rotation of monorotor molecules.

#### Acknowledgements

The authors wish to thank Professors Yves G. Smeyers (CSIC, Madrid) and Ricardo Letelier (UCH, Santiago) for helpful discussions. This work was supported by FONDECYT through project No. 0835/1991. One of us (ATL) wishes to thank The Commission of European Communities for grants No. 44005 and 44083 for research visits in Spain and France, where part of this work was achieved.

#### 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] J. Maruani and A. Toro-Labbé: *Can. J. Chem.* 66 (1988) 1948.
- [3] Y.G. Smeyers: *Introduction to Non-Rigid Molecule Theory*, Adv. Quantum Chem., Vol. 23, Academic Press, New York (1992), pp. 1-77.
- [4] B. Pullman (ed.): *Quantum Mechanics of Molecular Conformations*, John Wiley & Sons, New York (1976).
- [5] A. Toro-Labbé and C. Cárdenas-Lailhacar: *Int. J. Quantum Chem.* 32 (1987) 685.

- [6] A. Toro-Labbé: *J. Mol. Struct. (Theochem)* 180 (1988) 209.  
[7] A. Toro-Labbé: *J. Mol. Struct. (Theochem)* 207 (1990) 247.  
[8] C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé: *Theor. Chim. Acta* 76 (1990) 411.  
[9] (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.  
[10] S. Nakamura, M. Takahashi, R. Okazaki and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4142.  
[11] G.E. McGraw, D.L. Bernitt and I.C. Hisatsune: *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 1392.  
[12] H. Jones, R.M. Badger and G.E. Moore: *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 1599.  
[13] C.M. Deeley and I.M. Mills: *Mol. Phys.* 54 (1985) 23.  
[14] R.T. Hall and G.C. Pimentel: *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 1889.  
[15] A.P. Cox, A.H. Brittain and D.J. Finnigan: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 61 (1971) 2179.  
[16] P.A. McDonald and J.S. Shirk: *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2355.  
[17] L.A. Curtiss and V.A. Maroni: *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 58.  
[18] L.J. Lawlor, K. Vasudevan and F. Grein: *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8062.  
[19] R.E. Dodd, J.A. Rolfe and L.A. Woodward: *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 145.  
[20] A.C. Legon and D.J. Miller: *J. Chem. Soc. A* (1968) 1736.  
[21] R. Vance and A.G. Turner: *Inorg. Chem. Acta* 149 (1988) 95.  
[22] D.A. Dixon and K.O. Christie: *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1018.  
[23] P.N. Noble: *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4695.  
[24] R.R. Smardzewski and W.F. Fox: *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 2910.  
[25] S.A. Sorenson and P.N. Noble: *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2483.  
[26] G.N. Currie and D.A. Ramsay: *Can. J. Phys.* 49 (1971) 317.  
[27] J.R. Durig, C.C. Tong and Y.S. Li: *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 4425.  
[28] A.R.H. Cole, Y.S. Li and J.R. Durig: *J. Mol. Spectrosc.* 61 (1976) 346.  
[29] C.E. Dykstra and H.F. Schaefer: *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7210.  
[30] J. Tyrrel: *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5456.  
[31] G.R. De Maré: *J. Mol. Struct. (Theochem)* 107 (1984) 127.  
[32] Ch.W. Bock, Y.N. Panchenko and S.V. Krasnoshchiokov: *Chem. Phys.* 125 (1988) 63.  
[33] Ch.W. Bock and A. Toro-Labbé: *J. Mol. Struct. (Theochem)* 232 (1991) 239.  
[34] K. Kuchitsu, T. Fukuyama and Y. Morino: *J. Mol. Struct.* 4 (1969) 41.  
[35] J.R. Durig, S.C. Brown and S.E. Hannum: *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 4428.  
[36] J.R. Durig and S.E. Hannum: *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 4428.  
[37] K. Hagen and K. Hedberg: *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1003.  
[38] E. Herbst and G. Winnewisser: *Chem. Phys. Lett.* 155 (1989) 572.  
[39] E. Herbst, G. Winnewisser, K.M.T. Yamada, D.J. De Frees and A.D. McLean: *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 5905.  
[40] R.L. Kuczkowski: *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3617.  
[41] R.W. Davis and S. Firth: *J. Mol. Spectrosc.* 145 (1991) 225.  
[42] E. Hirota: *Bull. Chem. Soc. Japan* 31 (1958) 130.  
[43] A. Hinchliffe: *J. Mol. Struct.* 55 (1979) 127.  
[44] D. Dixon, D. Zeroka, J. Wendoloski and Z. Wasserman: *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5334.  
F. Grein: *Chem. Phys. Lett.* 116 (1985) 323.  
T.K. Ha: *J. Mol. Struct.* 122 (1985) 225.  
C.J. Marsden and B.J. Smith: *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 347.  
[45] G.I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé: *J. Mol. Struct. (Theochem)* 210 (1990) 279.  
[46] G.I. Cárdenas-Jirón, J.R. Letelier, J. Maruani and A. Toro-Labbé: *Molecular Engineering* 2 (1992) 17.  
[47] G.S. Hammond: *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.  
[48] J.E. Leffler: *Science* 117 (1953) 340.  
[49] G.I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé: *An. Quím.* 88 (1992) 43.  
[50] G.I. Cárdenas-Jirón: M.Sc. Thesis, University of Chile, Santiago (1993).  
[51] M.R. Peterson: *Program Monstergauss* (1977), Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada.

- [52] G.I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé: *Chem. Phys. Lett.* 222 (1994) 8.
- [53] K.W. Butz, J.R. Johnson, D.J. Krajnovich and C.S. Parmenter: *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 5923.
- [54] D.M. Hassett, K. Hedberg and C. Marsden: *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4670.
- [55] G. Winnewisser, M. Winnewisser and W. Gordy: *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 3465.
- [56] G.I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacar and A. Toro-Labbé: *J. Mol. Struct. (Theochem)* 282 (1993) 113.

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

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

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

Received: September 12, 1994; In Final Form: December 8, 1994<sup>⊗</sup>

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

## 1. Introduction

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

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

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

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

torsional potential describing the *trans*-*cis* isomerization process in this molecule has been the subject of recent theoretical<sup>7,8,11-13,18,19</sup> and experimental<sup>20-22</sup> works. Both *trans* and *cis* planar conformations correspond to stable isomers that are connected by a barrier located about midway between them. Molecular structures, barrier height, and various electronic properties determined from infrared and microwave spectra<sup>20-22</sup> and from sophisticated *ab initio* MO calculations<sup>13,18,19</sup> are available.

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

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

## 2. Theory

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

\* CMCA Contribution No. 17.

<sup>⊗</sup> Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, February 1, 1995.

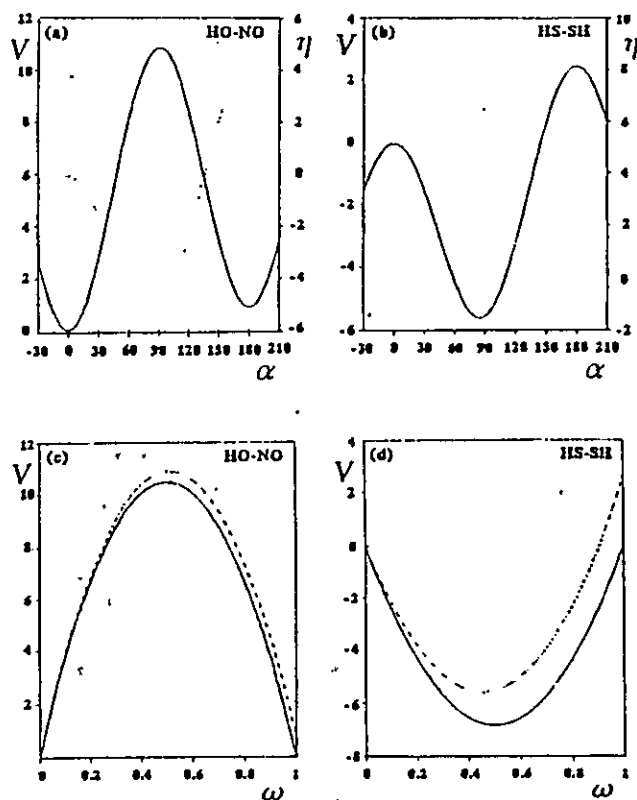


Figure 1. Torsional potential energy (—) and hardness (···) profiles along  $\alpha$  for HONO (a) and HSSH (b); and  $\omega$ -representation of the torsional potential (—, symmetric term; ···, asymmetric term; - - -, total function, see eq 5) of HONO (c) and HSSH (d). Energies are in kcal/mol.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

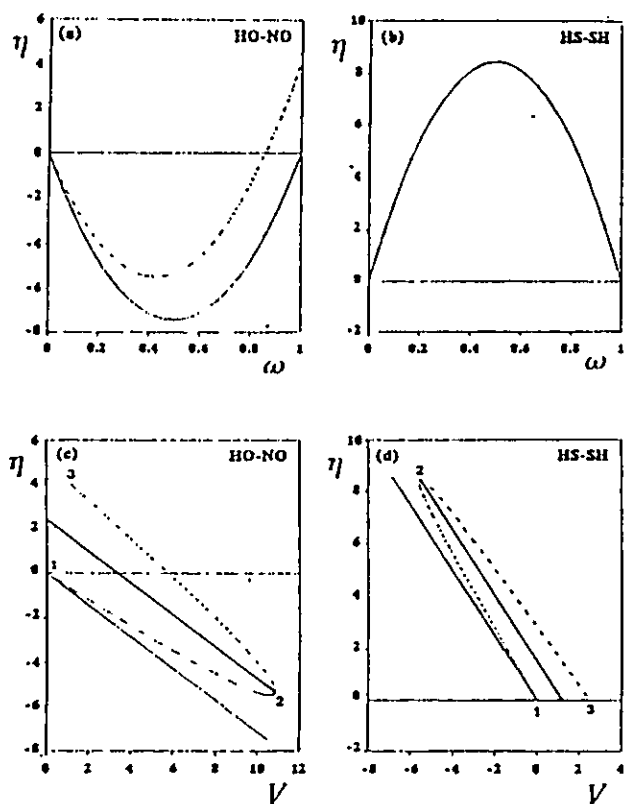


Figure 2.  $\omega$ -Dependence of the molecular hardness for HONO (a) and HSSH (b) and representation of  $\eta[\omega]$  vs  $V[\omega]$  for HONO (c) and HSSH (d): (—) symmetric term; (···) asymmetric term; (---) total function. The bisecting straight lines correspond to the pointwise average hardness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

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

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

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

From eq 5 we can write

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

and

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

Replacing the above equations in eq 8, we obtain

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

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

$$m_s = \frac{l_i + l_c}{k_i + k_c}\quad (12)$$

and

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

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

$$\eta[\omega] = \chi_s[\omega] + \chi_a[\omega]\quad (14)$$

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

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

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

and

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

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

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

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

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

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



where  $\eta_i$  and  $\eta_f$  stand for the hardness of the initial and final reference conformations.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

<sup>a</sup> ( $k_i, k_c$ ) and ( $l_i, l_c$ ) are in kcal/(mol·rad<sup>2</sup>); energies are in kcal/mol. <sup>b</sup> 6-31G. <sup>c</sup> 6-31+G\*.

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

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

### 3. Results and Discussion

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

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

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

(PMH)<sup>5,6</sup> is obeyed. A minimum value for the molecular hardness is found for the unstable isomers. Note that the displayed values are relative with respect to  $V(\alpha=0) = 0.0$  and  $\eta(\alpha=0) = 0.0$  and therefore  $\eta(\alpha)$  may appear to have negative values. A recent study<sup>28</sup> of hardness profiles under internal rotation should be mentioned in which the same result concerning the PMH for another series of molecules is reported. Parts c and d of Figure 1 display the  $\omega$ -dependence of the torsional energy, split into its symmetric and asymmetric contributions. In Figure 1c and 1d, symmetric parabolas appear due to the symmetric term  $V_s[\omega]$ , while the asymmetric term  $V_a[\omega]$  is represented by a straight line. The resulting function is therefore an asymmetric parabola.

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

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

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

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

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

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

#### 4. Summary and Concluding Remarks

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

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

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

#### References and Notes

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

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

JP942439H

## Hardness Profile and Activation Hardness for Rotational Isomerization Processes. 2. The Maximum Hardness Principle

Gloria I. Cárdenas-Jirón<sup>†</sup> and Alejandro Toro-Labbé\*

Centro de Mecánica Cuántica Aplicada,<sup>‡</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

Received: February 22, 1995; In Final Form: May 12, 1995<sup>©</sup>

In a recent paper [*J. Phys. Chem.* 1995, 99, 5325] we presented a model characterizing the activation hardness in terms of the activation energy of rotational isomerization reactions. We present in this paper an extension of that model for obtaining a direct relation between hardness and potential energy profiles. The hardness is related to the potential energy through a two-term equation in which the leading term is a linear dependence on the potential energy, and the second term can be seen as a correction occurring in cases where the critical points for hardness and energy profiles do not match. It is shown that the hardness and energy profiles behave in opposite ways that can be rationalized in terms of two parameters. A qualitative proof of the maximum hardness principle (PMH), within the frame of the model potential employed, is given, and its consistency with the Hammond postulate is discussed in the light of results for different molecules presenting rotational isomerization.

### 1. Introduction

In a density functional description, a rotational isomerization reaction can be viewed as resulting from reorganization and redistribution of electron density among atoms in a molecule, so that the total number of electrons is conserved even though there may be an intramolecular charge transfer process. Density functional theory has provided the theoretical basis for the concept of molecular hardness ( $\eta$ ), a global property that can be seen as the resistance of a molecular system to change its electron density distribution.<sup>1-6</sup> Knowledge of the evolution of the hardness along a chemical reaction is quite helpful for determining reactivity rules. Furthermore, its relation with another global property, like the potential energy, describing the change of the total energy induced by the reorganization of atoms in the molecule, may help greatly to rationalize any chemical process.

To our knowledge only two works have been reported on the variation of  $\eta$  under internal rotation.<sup>7,8</sup> Chattaraj *et al.*<sup>7</sup> reported numerical results that validate the maximum hardness principle on various molecular systems. In a recent paper we went further by showing that it is possible to define the hardness profile under internal rotation in terms of different contributions to the potential energy.<sup>8</sup> This provided an analytic expression for the activation hardness as a function of the activation energy.

The aim of the current paper is twofold. On the one side, we generalize that expression and obtain an analytic form for the hardness profile in terms of the potential energy, and on the other side, we derive the rules for hardness and energy that make compatible the maximum hardness principle with the Hammond postulate. Besides these two main objectives, we show that the activation hardness can also be written in terms of the ionization potentials and electron affinities associated with the reference conformations. This is an interesting result because for stable reference conformations, these quantities are measurable, and therefore they provide insights about the transition state.

### 2. Theory

We start by defining the reduced reaction coordinate  $\omega$ , which is related to the torsional angle  $\alpha$  through  $\omega(\alpha) = 1/2(1 - \cos \alpha)$ ,<sup>8,9</sup> with  $\omega$  varying from 0 ( $\alpha = 0$ ) to 1 ( $\alpha = \pi$ ), extrema that indicate the reference conformations, in the present case, *trans* and *cis*, respectively. The torsional potential ( $V[\omega]$ ) representing a *trans*  $\rightleftharpoons$  *cis* isomerization process is given by<sup>9-16</sup>

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

where  $k_t$  and  $k_c$  are the torsional force constants associated with the reference conformations and  $\Delta V^\circ$  is the energy difference between those conformations.<sup>8,9-16</sup> Note that eq 1 is valid for situations in which the reference isomers possess a symmetry plane. From the energetic viewpoint, eq 1 describes different kinds of isomerization processes. For isoenergetic transformations where  $\Delta V^\circ = 0$  and  $k_t = k_c \equiv k$ , the potential energy profile along  $\omega$  reduces to

$$V[\omega] = 2k(1 - \omega)\omega \quad (2)$$

In this case, the transition state is located at  $\omega = \beta = 1/2$ , and the barrier to internal rotation is  $\Delta V^\ddagger = 1/2k$ . Because this case is quite trivial and not of interest for our purposes, we focus our attention on the most general situation in which the *trans* and *cis* isomers correspond to two distinguishable conformations. In such cases  $k_t \neq k_c$  and  $\Delta V^\circ \neq 0$ , and eq 1 can be written in terms of the Brønsted coefficient,  $\beta$ , that we have used in previous works.<sup>8,9</sup> The Brønsted coefficient is a measure of the degree of resemblance of the transition state to the product(s) and is often used to quantify the empirical concepts of the *reactant-like* and *product-like* transition state. Since we use the same approach to describe double-well and double-barrier torsional potentials, it should be noted that the transition state may correspond to a maximum and minimum of energy, respectively. The terms activation energy and activation hardness are properly applied to double-well potentials. However, the formulas for activation energy and hardness that we are going to derive along this section also apply for double-barrier potentials. Following the Leffler postulate,<sup>17</sup>  $\beta$  is given by

<sup>†</sup> CONICYT fellowship.

<sup>‡</sup> CMCA Contribution No. 18.

<sup>©</sup> Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, July 15, 1995.

$$\beta \equiv \frac{\partial \Delta V^\ddagger}{\partial \Delta V^\circ} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta V^\circ}{2(k_i + k_c)} \quad (3)$$

where  $\Delta V^\ddagger$  is the relative energy of the transition state or barrier to internal rotation (we define  $\Delta V^\ddagger$  in eq 15). Replacing the factor  $(k_i + k_c)$  appearing in eq 1 by the corresponding expression obtained from eq 3, we can write  $V[\omega]$  as

$$V[\omega] = \frac{\Delta V^\circ}{2\beta - 1} [1 - \omega]\omega + \omega \Delta V^\circ \quad (4)$$

Equation 4 is an alternative expression of eq 1 when  $\beta \neq 1/2$ . As does eq 1, eq 4 describes an asymmetric parabola with a critical point in the vicinity of  $\omega = 1/2$ . This critical point is a maximum or a minimum depending on whether the reference conformations are stable or unstable, respectively.

On the other hand, recent works based on density functional theory have developed the concept of molecular hardness that, according to the finite-difference approximation, is given by the following operational formula:<sup>1-6</sup>

$$\eta \approx 1/2(I - A) \quad (5)$$

where  $I$  is the ionization potential and  $A$  is the electron affinity. Numerical values for these quantities can be directly obtained from Hartree-Fock molecular orbital calculations following Koopman's theorem. For closed-shell species,  $\eta$  can be written as

$$\eta = 1/2(\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}) \quad (6)$$

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

Since the molecular hardness is a global property of the system, the hardness profile along  $\omega$  can be written using the same analytic form that we used in eqs 1 and 4 for the potential energy:<sup>8</sup>

$$\begin{aligned} \eta[\omega] &= (I_i + I_c)[1 - \omega]\omega + \omega \Delta \eta^\circ \\ &= \frac{\Delta \eta^\circ}{2\beta' - 1} [1 - \omega]\omega + \omega \Delta \eta^\circ \end{aligned} \quad (7)$$

where  $\Delta \eta^\circ$ ,  $I_i$ , and  $I_c$  are the input parameters defining  $\eta[\omega]$  and have the same meaning that  $\Delta V^\circ$ ,  $k_i$ , and  $k_c$  have for  $V[\omega]$ . Here again we have an asymmetric parabola describing the hardness profile along  $\omega$ . Note that we have introduced a parameter  $\beta'$ , indicating the position of the critical point for  $\eta[\omega]$ , because calculations using the approximations of eqs 5 and 6 normally lead to results in which the critical point in hardness and energy profiles differ. A central point of this paper is to prove that the parabolas defined in eqs 4 and 7 have different curvatures, showing that hardness and potential energy profiles present a similar but opposite behavior. To show this, we have to relate eqs 4 and 7 and study the behavior of  $\eta$  as a function of  $V$ .

Provided the validity of eqs 4 and 7, the hardness profile can be expressed as a function of the potential energy as<sup>8</sup>

$$\eta[\omega] = m_s V[\omega] - (m_s - m_a) \omega \Delta V^\circ \quad (8)$$

where  $m_s$  and  $m_a$  are parameters that are obtained independently from data related to the reference conformations or from the knowledge of the position of the critical points of  $\eta[\omega]$  and  $V[\omega]$  and  $\beta'$  and  $\beta$ , respectively. Equation 8 relates the hardness and potential energy profiles of isomerization reactions, but it

can also be used to characterize the hardness along any reaction coordinate provided the knowledge of the parameters involved. We have shown that these parameters are defined through<sup>8</sup>

$$m_s = \frac{I_i + I_c}{k_i + k_c} \quad (9)$$

and

$$m_a = \Delta \eta^\circ / \Delta V^\circ \quad (10)$$

However, using eq 3 and an analogous equation for  $\beta'$ , we find that  $m_s$  and  $m_a$  are related through the following equation:

$$m_s = \left( \frac{2\beta - 1}{2\beta' - 1} \right) m_a \quad (11)$$

It should be noted that because of the definition of  $m_s$ , through eq 11,  $\eta[\omega]$  becomes very sensitive to the accuracy of  $\beta$  and  $\beta'$ . In cases where the critical points of energy and hardness profiles are shifted one to another, the term containing  $(m_s - m_a)$  in eq 8 can be seen as appearing as a correction to the first term. When  $m_s = m_a$  ( $\beta = \beta'$ ), the  $\eta$  vs  $V$  representation reduces to a straight line with slope  $m_s$ . However, in most cases it is found that  $m_s \neq m_a$ , and the  $\eta$  vs  $V$  curve describes a parabolic form that can be rationalized in terms of  $m_s$  and  $m_a$ .  $m_a$  can be obtained directly through calculations of energy and hardness of the reference conformations, whereas  $m_s$  requires the knowledge of  $\beta$  and  $\beta'$ . To obtain a reliable value for  $m_s$ , in our previous paper of this series we made the analogy of our parabolic  $\eta$  vs  $V$  curve with a  $T$  vs  $q$  liquid-vapor coexistence curve and use the *law of rectilinear diameters* that is usually used to obtain critical densities.<sup>5</sup> As for the liquid-vapor coexistence curve, the pointwise average ( $\bar{\eta}$ ) of  $\eta$  along  $V[\omega]$  is a linear function of  $V[\omega]$ , and the slope of such a straight line is  $m_s$ . In practice, the prescription for a good numerical value of  $m_s$  is to perform calculations of energy and hardness for two additional conformations located at the vicinity of the transition state.<sup>8</sup>

At this point it should be emphasized that eq 11 may present numerical instabilities in cases where  $\beta$  or  $\beta'$  is very close to  $1/2$ . However, eq 11 presents additional qualitative and methodological interests. It allows one to derive rules for hardness and energy that relate the maximum hardness principle with the Hammond postulate, as we shall see below.

The analysis of eq 8, considering eqs 10 and 11, leads to a qualitative proof of the principle of maximum hardness (PMH). Differentiating twice eq 8, we obtain

$$\frac{d^2 \eta}{d\omega^2} = m_s \frac{d^2 V}{d\omega^2} \quad (12)$$

If the PMH is obeyed,  $m_s$  must be negative, and so the curvature of hardness and energy profiles are opposite. Using eq 11, we can derive the conditions that satisfy the PMH. Let  $S(\Delta \eta^\circ)$  and  $S(\Delta V^\circ)$  be the signs of  $\Delta \eta^\circ$  and  $\Delta V^\circ$ ; the conditions to obtain a  $m_s$  negative are (a)  $S(\Delta \eta^\circ) = S(\Delta V^\circ) \Rightarrow m_s > 0$  and (b)  $S(\Delta \eta^\circ) \neq S(\Delta V^\circ) \Rightarrow m_s < 0$ . From eq 11 we obtain for the first case ( $m_s > 0$ ) that  $m_s$  is negative if

$$\frac{2\beta - 1}{2\beta' - 1} < 0 \Rightarrow \begin{cases} \beta < 1/2 (\Rightarrow \Delta V^\circ < 0) & \beta' > 1/2 (\Rightarrow \Delta \eta^\circ < 0) \\ \beta > 1/2 (\Rightarrow \Delta V^\circ > 0) & \beta' < 1/2 (\Rightarrow \Delta \eta^\circ > 0) \end{cases} \quad (13)$$

Similarly, for case b where  $m_s < 0$  we have that  $m_s < 0$  if

$$\frac{2\beta - 1}{2\beta' - 1} > 0 \Rightarrow \begin{cases} \beta > 1/2 (\Rightarrow \Delta V^\circ > 0) & \beta' > 1/2 (\Rightarrow \Delta \eta^\circ < 0) \\ \beta < 1/2 (\Rightarrow \Delta V^\circ < 0) & \beta' < 1/2 (\Rightarrow \Delta \eta^\circ > 0) \end{cases} \quad (14)$$

Equations 13 and 14 may be used to relate the PMH with the Hammond postulate. The Hammond postulate states that if  $\Delta V^\circ > 0$  then  $\beta > 1/2$  and if  $\Delta V^\circ < 0$  then  $\beta < 1/2$ .<sup>18</sup> On the other hand, eq 10 shows that  $\Delta \eta^\circ = m_a \Delta V^\circ$ , and in the limit case ( $\beta = \beta'$ )  $m_a = m_s$ , we conclude that  $S(\Delta \eta^\circ) \neq S(\Delta V^\circ)$ , since  $m_a$  must also be negative as it is  $m_s$ . Therefore, eq 13, which considers that  $S(\Delta \eta^\circ) = S(\Delta V^\circ)$ , violates the consistency between the PMH and the Hammond postulate. Unfortunately, *ab initio* calculations may lead to a poor representation of the molecular orbital energies, giving results in agreement with eq 13 instead of eq 14. This situation can be used as an independent criterion to decide whether a given MO calculation needs to be improved. Consistency between the PMH and the Hammond postulate must follow the rules given in eq 14.

According to eq 4, the activation energy is given by a Marcus-like equation of the form

$$\Delta V^\ddagger \equiv V[\beta] = \left( \frac{\beta^2}{2\beta - 1} \right) \Delta V^\circ \quad (15)$$

and following eq 8, the activation hardness is

$$\Delta \eta^\ddagger \equiv \eta[\beta] = m_a \Delta V^\ddagger - (m_s - m_a) \beta \Delta V^\circ \quad (16)$$

Since any chemical process is accompanied by a change in the electron density distribution and the hardness is the resistance against that change,  $\Delta \eta^\ddagger$  must go down as  $\Delta V^\ddagger$  goes up. This is confirmed by the above equation because  $m_a$  is negative, the leading term being the one containing the activation energy and  $m_s - m_a$  for consistently defined critical points. At the transition state molecules are expected to be softer and more reactive than at stable conformations.

Furthermore, using in eq 16 the definitions of  $m_a$  and  $m_s$  given in eqs 10 and 11, it is possible to derive an operational expression for the activation hardness, in terms of the hardness difference  $\Delta \eta^\circ$ :

$$\Delta \eta^\ddagger = \left( \frac{2\beta\beta' - \beta^2}{2\beta' - 1} \right) \Delta \eta^\circ \quad (17)$$

This is an interesting expression for the activation hardness because it indicates that it is directly proportional to quantities like ionization potentials and electron affinities (see eq 5) associated with the reference conformations. In cases where these conformations are stable, these quantities are measurable and can be determined directly from photoelectron spectroscopy. Note that when  $\beta' = \beta$ , eq 17 reduces to an expression similar to eq 15 for the activation energy.

### 3. Results and Discussion

The model relating hardness and energy profiles presented in the previous section is now used to rationalize *ab initio* calculations at the Hartree-Fock level of six molecules presenting rotational isomerization. These are divided into two groups depending on the shape of the torsional potential function: (a) molecules showing a double-well potential in the  $\alpha$  representation or a convex parabola in the  $\omega$  representation (HO-NS, HS-NO, HS-NS, and FO-NO) and (b) molecules presenting a double-barrier potential or a concave parabola (HO-OH and HO-OF) in the  $\alpha$  or  $\omega$  representation, respectively. For all molecules we have performed calculations using extended basis

TABLE 1: Input Data ( $k_i$ ,  $k_c$ ,  $\Delta V^\circ$ ) and ( $l_i$ ,  $l_c$ ,  $\Delta \eta^\circ$ ) Used to Define  $V[\omega]$  and  $\eta[\omega]$  and Resulting Properties That Characterize the Conformational Dependence upon Internal Rotation of Torsional Potential and Molecular Hardness ( $k_i$ ,  $k_c$ ) and ( $l_i$ ,  $l_c$ ) in kcal/(mol rad<sup>2</sup>); Energies in kcal/mol<sup>a</sup>

property	HO-NS	HS-NO	HS-NS	FO-NO	HO-OH	HO-OF
Input Data						
$k_i$	23.3672	18.1931	25.9961	15.7312	-2.8792	-10.3901
$k_c$	29.1296	21.4941	27.8305	21.2616	-13.8137	-17.0293
$\Delta V^\circ$	0.3840	0.4424	-0.1519	-1.8844	7.9656	-0.4443
$l_i$	-6.5938	-12.0375	-4.9070	-22.2349	12.1009	12.7268
$l_c$	-17.6014	-45.6778	-13.7144	-46.8095	22.0190	17.1231
$\Delta \eta^\circ$	3.2446	1.8229	0.9663	3.6194	-9.4252	1.4590
Output Data						
$\beta$	0.5037	0.5056	0.4986	0.4745	0.2614	0.5081
$\beta'$	0.4329	0.4842	0.4741	0.4738	0.3619	0.5244
$\beta_{opt}$	0.5365	0.5329	0.5345	0.5073	0.2476	0.5620
$m_s$	-0.4659	-1.4604	-0.3439	-1.8694	-2.0443	-1.0901
$m_a$	8.4495	4.1205	-6.3614	-1.9207	-1.1832	-3.2838
$\Delta V^\ddagger$	13.1657	10.0974	13.4867	8.3191	-1.1406	-7.0804
$\Delta V_{opt}^\ddagger$	14.4352	10.5980	12.6318	7.2766	-1.0969	-7.2816
$\Delta \eta^\ddagger$	-4.4097	-13.4980	-4.1823	-15.5059	4.1247	8.2136
$\Delta \eta_{opt}^\ddagger$	-3.1547	-8.2856	-2.3406	-11.0275	6.8712	12.0325

<sup>a</sup> Standard basis sets used are 6-31G\*\* for HONS, HSNO, HSNS, and HOOH, 6-31G\* for HOOH, and 6-31G for FONO.

sets and optimizing the geometry along the variable  $\omega$ . Structural optimization was carried out employing numerical gradient techniques. We used a combination of Newton-Raphson, steepest descent, and Marquard's algorithms in the Monstergauss code<sup>19</sup> in order to optimize the critical points. We refer the reader to our previous papers<sup>9-16</sup> for detailed discussion on the method we use to obtain the input parameters needed to define  $V[\omega]$  and  $\eta[\omega]$ . Potential energy functions were built up following the procedure we have depicted in previous papers.<sup>9-16</sup> Molecular hardness along  $\omega$  was obtained taking the HOMO-LUMO energy gap, following Koopman's theorem and using the same strategy as for  $V[\omega]$ . In Table 1 we show the input data necessary to represent analytically the hardness and energy profiles. Also included are the results of activation energy (eq 15) and activation hardness (eq 16).

**Rotational Barriers.** Good agreement of the values for rotation barriers ( $\Delta V^\ddagger$  and  $\Delta V_{opt}^\ddagger$ ), obtained in our calculations at the SCF level, is anticipated on the basis of comparisons with the available literature data. In general, it has been shown that basis sets without d polarization functions on the sulfur atom lead to quantitatively unreliable results. So for a confident description of the torsional potential of HONS, HSNO, and HSNS we use a 6-31G\*\* basis set. For HONS and HSNO, barrier heights at different levels of calculation have been reported by Huber *et al.*<sup>20,21</sup> These authors used different extended basis sets including polarization functions to determine potential barriers. They reported values going from 12.46 to 13.11 kcal/mol for HONS and from 7.26 to 9.50 kcal/mol for HSNO, depending on the basis set employed in the calculation. These authors also investigated the influence of electron correlation on the barrier height through CI calculations and found that it may be neglected. Our potential barriers for these molecules, obtained using a standard 6-31G\*\* basis set (13.17, 14.44 kcal/mol and 10.10, 10.60 kcal/mol), show a quite good agreement with the above-mentioned values. To our knowledge, no experimental estimation of activation barriers is available for these two molecules. On the other hand, in a previous paper<sup>14</sup> we have reported potential barriers of HSNS computed using standard 3-21G\* and 6-31G\*\* basis sets. The 3-21G\* basis leads to a *trans* barrier of 13.35 kcal/mol, which is quite close to the value reported in Table 1 for this molecule (13.49, 12.63 kcal/mol).

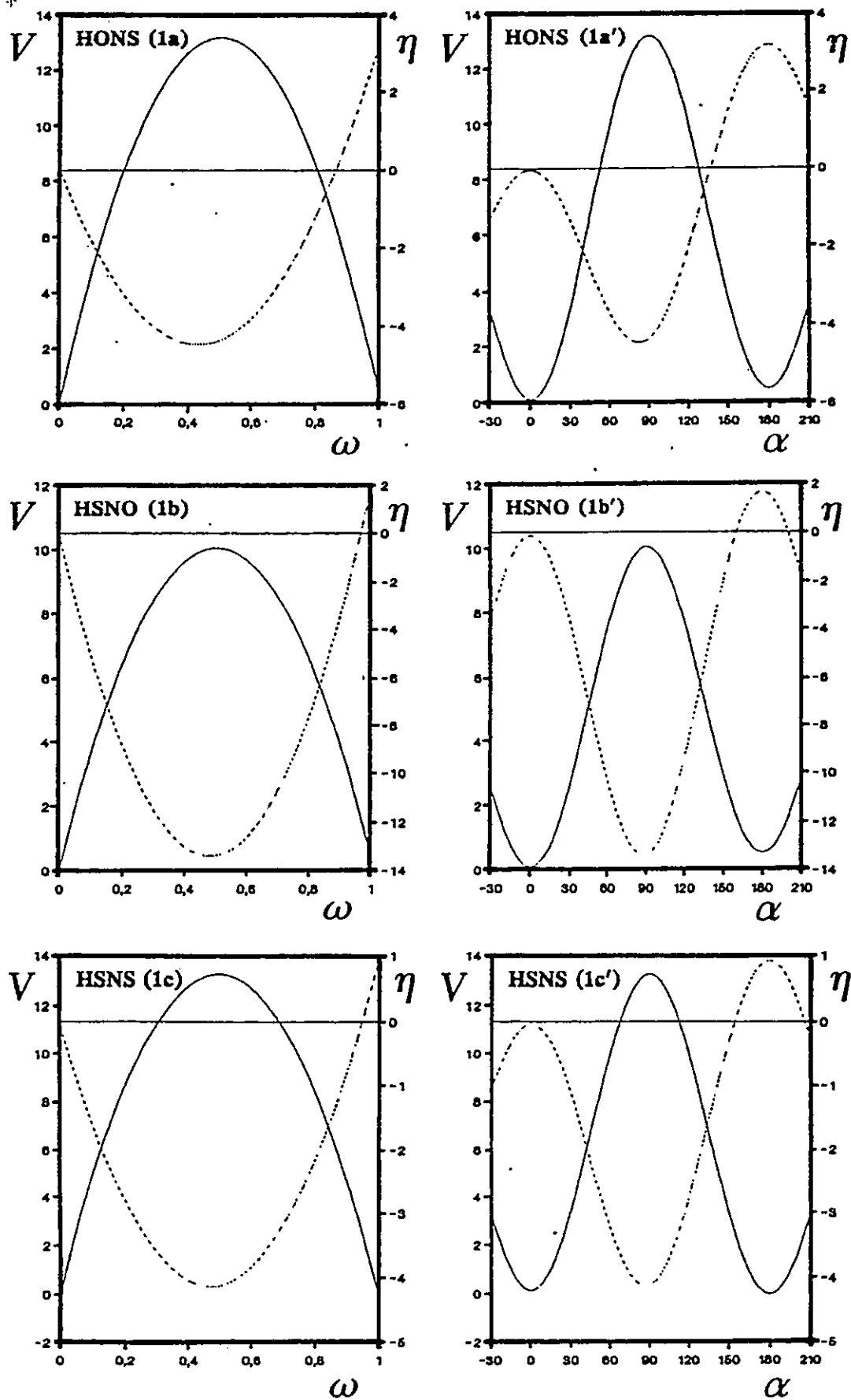


Figure 1. Torsional potential energy (—) and hardness (---) profiles along  $\omega$  and  $\alpha$  for HONS (a, a'), HSNO (b, b'), HSNS (c, c'), FONO (d, d'), HOOH (e, e'), and HOOH (f, f'). Energies are in kcal/mol.

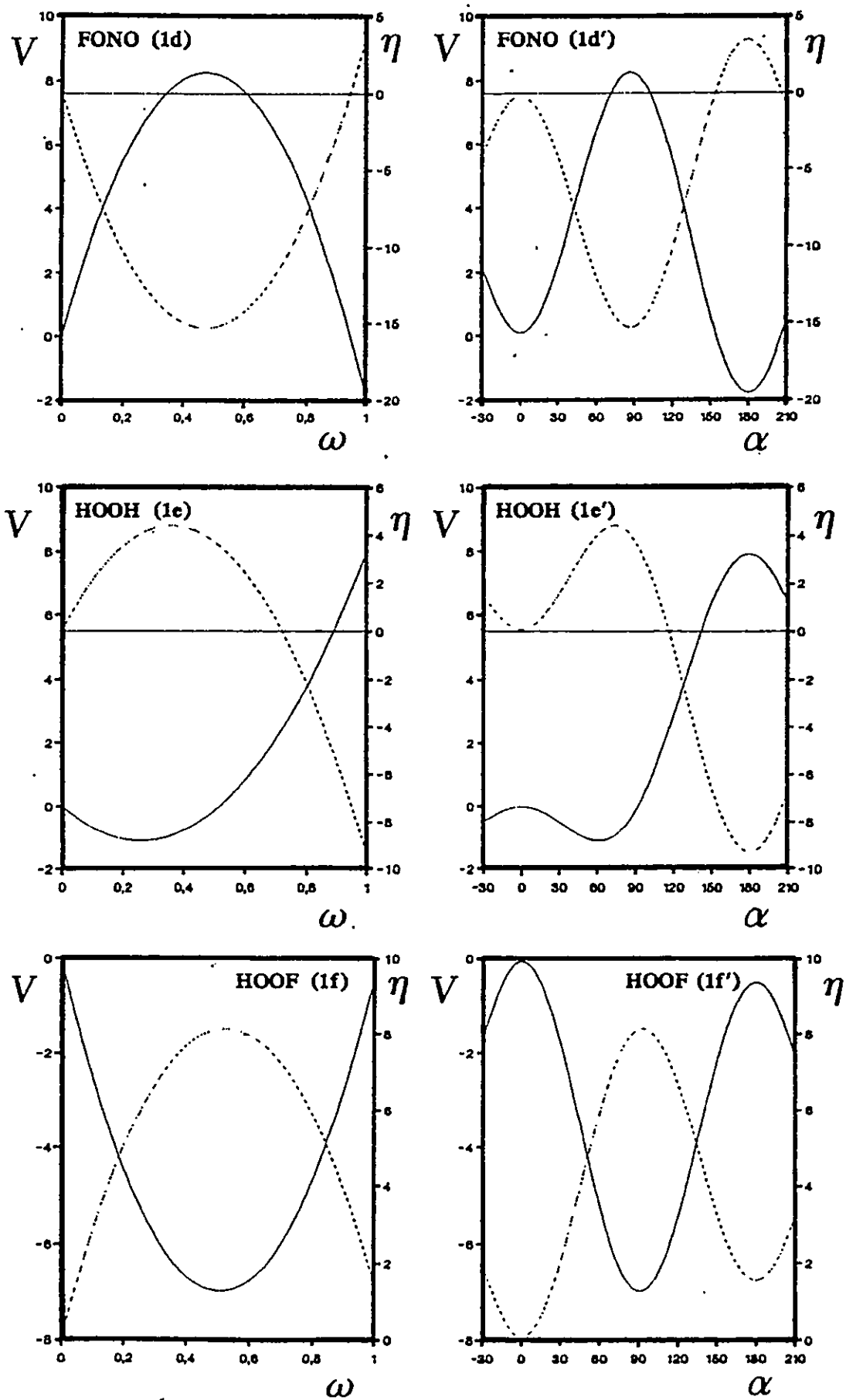


Figure 1. Continued.



The torsional potential of FONO has been discussed previously; the molecule presents difficult problems for standard *ab initio* methods, and no conclusive results concerning barrier height have been yet obtained.<sup>16</sup> On one side, calculations using local density functional theory<sup>22</sup> produce a *trans* barrier of 2.36 kcal/mol and a  $\Delta V^\circ$  value of  $-25.20$  kcal/mol, indicating an overestimation of the electron correlation effects.<sup>22</sup> The values given in Table 1 ( $\Delta V^\ddagger = 8.32$  kcal/mol and  $\Delta V_{\text{opt}}^\ddagger = 7.28$  kcal/mol at the HF/6-31G level) are significantly closer to those obtained by conventional *ab initio* methods (12.16 kcal/mol, HF/6-31G\*) or by post-Hartree-Fock calculations (12.49 kcal/mol, MP2/6-31G\*). These results show that barrier heights for FONO are more sensitive to the basis set than to the employed method.<sup>16</sup>

For hydrogen peroxide it has been observed that basis sets incorporating polarization functions are required for an adequate description of the rotational potential.<sup>23</sup> Therefore, we used a 6-31G\*\* basis set in our computations of torsional potential of HOOH. Our *trans* barrier matches exactly the experimental value (1.10 kcal/mol),<sup>24</sup> and it is quite close to other theoretical results (0.9 kcal/mol, HF/6-31G\*; 0.6 kcal/mol, MP2/6-31G\*).<sup>23</sup> On the other hand, our *cis* barrier ( $\Delta V^\circ - \Delta V^\ddagger = 9.06$  kcal/mol) compares reasonably well with the experimental one (7.0 kcal/mol) and with the above-cited theoretical estimations (9.2 kcal/mol, HF/6-31G\*; 9.4 kcal/mol, MP2/6-31G\*). Recently, barrier heights of HOOH at different levels of theory, including post-HF calculations, have been reported by Francisco.<sup>25</sup> This author shows that the potential barriers of this molecule are more sensitive to the method than to the basis set used in the calculations. The value for the *trans* barrier reported by this author goes from 7.1 kcal/mol (HF/6-311G\*\*) to 9.8 kcal/mol (MP4SDTQ/6-311++G\*\*). As expected, our value of 7.28 kcal/mol, using a HF/6-31G\* calculation, is reasonably close to the ones reported at the HF level.

Although it is difficult to distinguish the effect of the electronic ( $E_{\text{el}}$ ) and nuclear repulsion ( $V_{\text{nn}}$ ) energies on the potential function, because their relative magnitudes are nearly equal, the study of the behavior of these contributions along the reaction path may be useful to get insights on the origin of activation barriers. Therefore, writing the torsional potential as  $V[\omega] = E_{\text{el}}[\omega] + V_{\text{nn}}[\omega]$ , it is possible to analyze qualitatively each of the contributions defining  $V[\omega]$ . Although not shown here, in all molecules considered in this paper the electronic energy and the nuclear repulsion show extrema at the reference conformations. They also present extremum values at the transition state regions, but not necessarily at  $\omega = \beta$ . Barriers to internal rotation arise from a delicate balance in the change of the electronic and nuclear repulsion energies. In general, we observe that  $V_{\text{nn}}$  shows a minimum value at the vicinity of unstable conformations, suggesting that barriers to internal rotation are due to an increase in the electronic energy in spite of a decrease in the nuclear repulsion.

**Energy and Hardness Profiles.** The values of  $\Delta V^\ddagger$  and  $\Delta \eta^\ddagger$  obtained through eqs 15 and 16 must be compared with those determined by direct SCF calculations of the optimized transition states,  $\Delta V_{\text{opt}}^\ddagger$  and  $\Delta \eta_{\text{opt}}^\ddagger$ , respectively. Globally, we note in Table 1 that although potential barriers are quite well estimated by eq 15, the agreement in activation hardness is moderate. This is probably due to an unreliable estimation of the energy of the lowest unoccupied molecular orbital at the RHF level.

In Figure 1 we display the curves of potential energy and hardness along  $\omega$ , and for the sake of clarity, in front of them we have included the corresponding representation along the torsional angle  $\alpha$ . It is interesting to note that in all cases hardness and energy show an opposite behavior, indicating the

validity of the PMH, at least when comparing the values of hardness of the reference conformations to those of the transition states. Note that the displayed values are relative, and therefore  $\eta$  may appear to have negative values. In connection with the relation between the PMH and the Hammond's postulate, it should be noted that consistency is not always obtained, probably due to the estimations of the hardness at the reference conformations. The relation between the PMH and Hammond's postulate has been qualitatively discussed by Chattaraj *et al.* in a recent paper.<sup>26</sup>

In Figure 2 are displayed the evolution of the molecular hardness against  $V$ . In the  $\{\eta, V\}$  space we obtain parabolic representations. Isomerization processes going from one stable conformation to another stable conformation (double-well potentials) lead to an anticlockwise *trans*  $\rightarrow$  *transition state*  $\rightarrow$  *cis* path. In contrast to this, in cases where the reference conformations are unstable isomers (double-barrier potentials), a clockwise path connecting such conformations is found. In cases where  $\beta$  and  $\beta'$  do not differ significantly, we obtain a straight line with slope  $m_s$ , as indicated by eq 8. In the next paragraphs we discuss the behavior of hardness and torsional potential, considering separately molecules presenting: (a) double-well torsional potential and (b) double-barrier torsional potential.

**(a) Double-Well Potentials.** In this case we have four molecules (HONS, HSNO, HSNS, and FONO). For all of them we have performed *ab initio* calculations using a 6-31G\*\* basis set, except for FONO where an unpolarized 6-31G basis set was used. Their potential energy and hardness curves are shown in Figures 1a-d and 2a-d. First, we note in Table 1 that HONS and HSNO do not follow the rule for consistency between the PMH and Hammond's postulate ( $S(\Delta \eta^\circ) \approx S(\Delta V^\circ)$ , eq 14). Concerning these two molecules, experimental data show that in HONS only the *trans* isomer has been isolated, whereas in HSNO both isomers have been characterized.<sup>20</sup> The relative stability of the isomers, obtained in our calculations, seems to be consistent with the experimental data. Therefore, we conclude that the  $\Delta \eta^\circ$  values may need further revision through more sophisticated calculations. In HSNS and FONO, the above-mentioned rule concerning the consistency between the PMH and the Hammond's postulate is fulfilled. It should be noted that the hardness profile is a decreasing function of  $\omega$  until it reaches a minimum value at the transition state region. Therefore, the symmetry planes that present the *trans* and *cis* conformations are stable elements, in the sense pointed by Pearson and Palke.<sup>6</sup>

Figure 2a-d displays the  $\eta$  vs  $V$  curves. We note that in all cases but FONO, the hardness describes a parabolic form. HONS and FONO are extreme cases. HONS shows a quite open parabola due to the fact that the position of critical points of  $\eta$  and  $V$  differ notoriously. The values  $\beta = 0.5037$  and  $\beta' = 0.4329$  represent a difference of about  $8^\circ$  in the position of these critical points. In contrast to this, FONO presents values of  $\beta$  and  $\beta'$  that are quite close to each other, and this is reflected in the similar values of  $m_s$  and  $m_a$ , leading to a straight line described by the first term of eq 8. In the case of HSNO and HSNS, the critical points for hardness and energy are slightly shifted, and therefore the resulting parabolas, being sharper than the one corresponding to HONS, tend to approach a straight line.

**(b) Double-Barrier Potentials.** To illustrate this situation, we have studied the potential energy and hardness profiles of HOOH and HOOF. In hydrogen peroxide we have used a 6-31G\*\* basis set, while in HOOF a 6-31G\* basis set was employed. These two molecules follow the rule given in eq

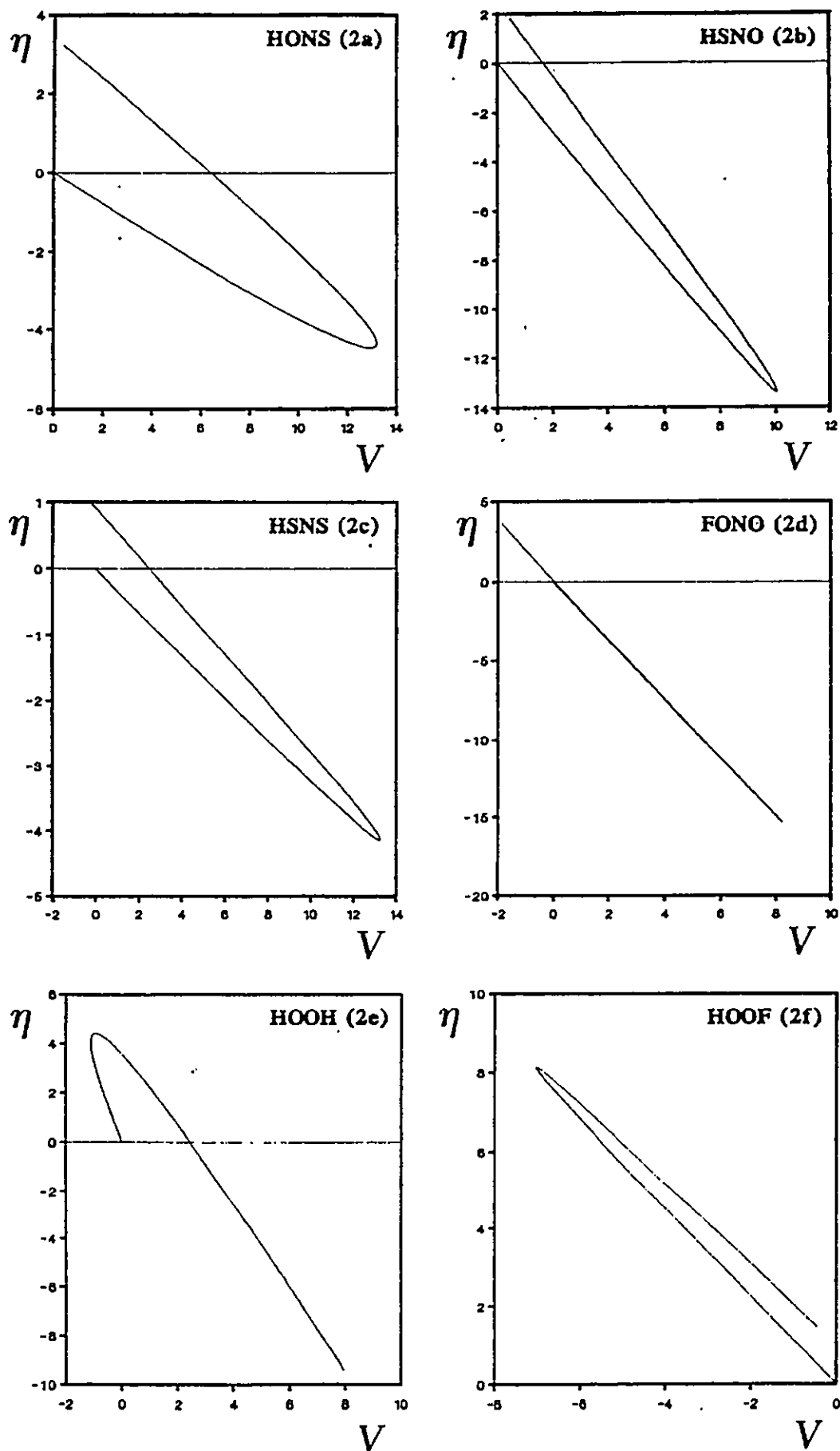


Figure 2. Representations of  $\eta[\omega]$  against  $V[\omega]$  for HONS (a), HSNO (b), HSNS (c), FONO (d), HOOH (e), and HOOF (f). Energies are in kcal/mol.

14 for consistency between the PMH and Hammond's postulate. Their potential energy and hardness profiles are shown in Figure 1e,f. We note that the hardness profile is an increasing function of  $\omega$ , attaining a maximum value at the transition state regions (remember that in double-barrier potentials the transition state corresponds to a *gauche* stable isomer). According to Pearson and Palke,<sup>6</sup> this means that the molecules distort in such a way that the symmetry element vanishes, and the hardness attains a maximum value, indicating the existence of a *gauche* stable conformation. Our results support the statement of Pearson and Palke<sup>6</sup> in that the symmetry elements of a molecule are determined by  $\eta$  and not by the energy.

In Figure 2e,f, the displayed curves in the  $\{\eta, V\}$  space show that both molecules present a parabolic behavior. We note, when comparing such curves, that HOOH presents an open parabola with respect to that of HOOF. This situation is explained in terms of the relative values of  $m_t$  and  $m_c$ , as we did in double-well cases. Finally, the large values of  $\Delta V^\circ$  and  $\Delta\eta^\circ$  in HOOH explain the fact that the *clockwise* path going from the *trans* to the *cis* conformations is shorter than in HOOF.

**The PMH and the Chemical Potential.** It would appear that the principle of maximum hardness is obeyed if the conditions of Parr and Chattaraj are fulfilled.<sup>5</sup> Following these authors, the external potential,  $V_{ne}$ , and the electronic chemical potential,  $\mu$ , must remain constants upon distortion of the molecular structure. Moreover, the fact that the electronic energy ( $E_{el}$ ) and the nuclear repulsion ( $V_{nn}$ ) present extrema at the reference conformations and at the transition state region is a necessary condition for  $\eta$  to attain an extremum value when the electronic chemical potential is constant.<sup>27</sup> To illustrate the  $\omega$  dependence of the electronic chemical potential, we have considered three representative molecules (HONS, FONO, and HOOH) among the six studied in this paper. HONS and FONO have been chosen, among the molecules presenting a double-well potential, because they represent extremum cases in the representation of  $\eta$  vs  $V$  (see Figure 2). HOOH has been chosen to represent the opposite double-barrier situation. The chemical potential along  $\omega$  was obtained through the combination of Koopmans' theorem and the finite-difference approximation; this leads to  $\mu = (\epsilon_{LUMO} + \epsilon_{HOMO})/2$ .<sup>1-6</sup> In Figure 3 we display  $\mu$  as a function of  $\omega$  for these three molecules. We note that, in all three cases, the chemical potential does not remain constant along  $\omega$ . In HONS and FONO  $\mu$  presents a maximum value at the *trans* and *cis* conformations. In HONS, a minimum value of  $\mu$  is attained at about  $\omega = 0.67$ , whereas in FONO it is found at 0.50. In HOOH we found that  $\mu$  decreases without passing through an extremum at the transition state region.

The above results show that a considerable relaxation of the constraints of Parr and Chattaraj seems to be permissible.<sup>6,26,28</sup> When going from the *trans* to the *cis* conformations, the system passes through configurations that presents different values of  $V_{ne}$  and  $V_{nn}$ . Since  $V_{nn}$  and  $E_{el}$ , that includes the external potential  $V_{ne}$ , may not necessarily show extremum values at  $\omega = \beta$  where  $(dV/d\omega)_\beta = 0$ , the transition state of the torsional potential is determined by the Hellman-Feynman theorem at a point  $\beta$  where  $(dE_{el}/d\omega)_\beta = -(dV_{nn}/d\omega)_\beta$ . On the other hand, it is worth mentioning that the hardness profile exhibits the same trend, along  $\omega$ , as the nuclear repulsion, and therefore this latter quantity becomes important in locating the state with extremum value of  $\eta$ .

#### 4. Summary and Concluding Remarks

In the present study, on the basis of an expression (eq 8) for the hardness profile in terms of the energy profile, we have derived the conditions for consistency between the PMH and

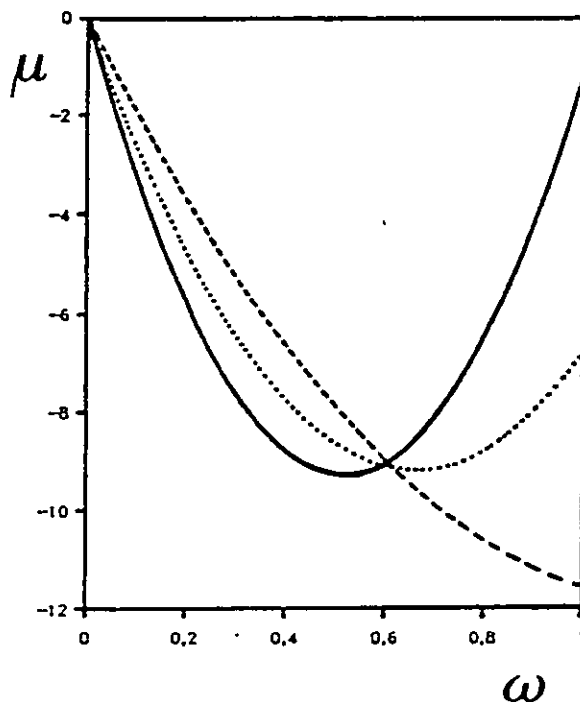


Figure 3. Dependence of the electronic chemical potential (in kcal/mol) on the conformational variable  $\omega$  for HONS (···), FONO (—), and HOOH (---).

Hammond's postulate. It has been found that hardness and energy profiles may present critical points that are shifted one to another. This shifting is responsible for the withdrawing from a linear dependence between hardness and energy, suggested previously by Zhou and Parr,<sup>29</sup> and gives rise to a parabolic behavior in the  $\{\eta, V\}$  space. Results for six molecules showed the validity of our model and strongly suggest that it can be applied to the study of other kinds of chemical reactions.

On the other hand, although the chemical potential along  $\omega$  does not remain constant, the PMH still holds for the systems studied in this work, suggesting that a less restrictive condition for the PMH to hold might be dictated by the electrostatic Hellman-Feynman theorem. We have found that  $E_{el}$  and  $V_{nn}$  do not necessarily show an extremum exactly at the transition state, but the existence of an extremum value for  $E_{el}$  and  $V_{nn}$  in that region seems to be a sufficient and less restrictive condition for  $\eta$  to present an extremum value.

**Acknowledgment.** The authors thank the referees for interesting suggestions. Financial support from Project Fondecyt No. 2950029/95 is also acknowledged. A.T.L. wishes to thank Fundación Andes for a fellowship in France, through Contract C-12600/4-1994, where this work was started.

#### References and Notes

- (1) Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7512.
- (2) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 6801.
- (3) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.
- (4) Parr, R. G.; Zhou, Z. *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 256.
- (5) Parr, R. G.; Chattaraj, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1854.
- (6) Pearson, R. G.; Palke, W. E. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 3283.
- (7) Chattaraj, P. K.; Nath, S.; Sannigrahi, A. B. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 9143.
- (8) Cárdenas-Jirón, G. I.; Lahsen, J.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 5325.
- (9) Cárdenas-Jirón, G. I.; Toro-Labbé, A.; Bock, Ch. W.; Maruani, J. In *Structure and Dynamics of Non-Rigid Molecular Systems*; Smeyers, Y. G., Ed.; Kluwer Academic: Dordrecht, 1995; pp 97-120 and references therein.
- (10) Toro-Labbé, A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1988, 180, 209.

- (11) Cárdenas-Jirón, G. I.; Cárdenas-Lailhacar, C.; Toro-Labbé, A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1990, 210, 279.
- (12) Cárdenas-Lailhacar, C.; Toro-Labbé, A. *Theor. Chim. Acta* 1990, 76, 411.
- (13) Bock, Ch. W.; Toro-Labbé, A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1991, 232, 239.
- (14) Cárdenas-Jirón, G. I.; Letelier, J. R.; Maruani, J.; Toro-Labbé, A. *Mol. Eng.* 1992, 2, 17.
- (15) Cárdenas-Jirón, G. I.; Cárdenas-Lailhacar, C.; Toro-Labbé, A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1993, 282, 113.
- (16) Cárdenas-Jirón, G. I.; Toro-Labbé, A. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 222, 8.
- (17) Leffler, J. E. *Science* 1953, 117, 340.
- (18) Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 334.
- (19) Peterson, M. R. Program MONSTERGAUSS, Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada.
- (20) Nonella, M.; Huber, J. R.; Ha, T. K. *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 5203.
- (21) Müller, R. P.; Nonella, M.; Russegger, P.; Huber, J. R. *Chem. Phys.* 1984, 87, 351.
- (22) Dixon, D. A.; Christe, K. O. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 1018.
- (23) Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; John Wiley & Sons: New York, 1986; p 267.
- (24) Hunt, R. H.; Leacock, R. A.; Peters, C. W.; Hecht, K. T. *J. Chem. Phys.* 1965, 42, 1931.
- (25) Francisco, J. S. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 2198.
- (26) Nath, S.; Sannigrahi, A. B.; Chattaraj, P. K. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1994, 309, 65.
- (27) Parr, R. G.; Gázquez, J. L. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 3939.
- (28) Gázquez, J. L.; Martínez, A.; Méndez, F. J. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 4059.
- (29) Zhou, Z.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5720.

JP950502C

## Fragment chemistry of the hydrogen thioperoxide molecule; energy, chemical potential and hardness

Gloria I Cárdenas-Jirón, Alejandro Toro-Labbé\*

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

Received 19 January 1996; accepted 15 February 1996

### Abstract

In this paper we present a complete theoretical study of the hydrogen thioperoxide molecule (HSOH). We characterize the internal rotation by studying the evolution of the energy, chemical potential and hardness along the torsional angle. We have found that hydrogen thioperoxide in its electronic singlet state is a *gauche* molecule. Barrier heights, activation chemical potential and activation hardness have been obtained, and it has been found that the *trans* barrier is lower than the *cis* one. Good agreement of rotation barriers is obtained on the basis of comparisons with the available literature experimental data for the HOOH and HSSH parent molecules. Another important result is that the maximum hardness principle is verified for the torsional motion. On the other hand, we characterize the thermochemistry of chemical reactions leading to formation of HSOH from the electronic properties associated with the free constituent fragments. The procedure, which involves the use of Sanderson's rule to estimate chemical potentials and hardnesses, is shown to be promising and opens the possibility of rationalizing the behavior of other series of reactions.

Keywords: ????

### 1. Introduction

Studies on the oxidation of sulfur compounds have been important in modeling the global atmospheric sulfur cycle [1]. In this context, the knowledge of molecular structure and electronic properties of hydrogen thioperoxide (HSOH) is important basically because its radicals are involved in the depletion of ozone [1,2] and in various processes associated with the atmospheric oxidation of sulfides, one of the chemical processes that leads to acid rain. HSOH is thought to participate as an intermediate in the reaction of ground state atomic oxygen with hydrogen

sulfide to produce both H+HSO (or HOS) and OH+SH [2].

In a recent paper, Iraqi and Schwarz [3] have provided experimental evidence for the gas phase existence of hydrogen thioperoxide. Previously, experimental evidence for the existence of HSOH in an argon matrix at 8 K was reported by Smardzewski and Lin [4]. From a theoretical viewpoint, HSOH has been little studied. Few papers have been published, most of them aimed at studying the molecular structure and gas-phase acidities and characterizing the thermochemistry of its radicals [5-8]. HSOH in its electronic singlet ground state is a *gauche* molecule because of the specific local interactions favoring that conformation. The molecule possesses two planar

\* Corresponding author.

conformers, the *cis* and *trans*, which are higher in energy with respect to the *gauche* stable conformation. Following an interpolation procedure we have developed to obtain analytic profiles of the energy and other global properties along a torsional angle [9–12], these conformers will be used as reference conformations to build up the analytic expressions accounting for the conformational dependence upon internal rotation of various global properties of the molecule.

In the present paper, we shall determine the torsional potential hindering the internal rotation along the S–O bond. In addition, the conformational dependence upon internal rotation of the electronic chemical potential ( $\mu$ ) and molecular hardness ( $\eta$ ) will be studied. Parametric functions representing the potential energy and the above-mentioned electronic properties will be determined numerically through *ab initio* calculations at the Hartree–Fock (HF) level with a 6-31G\* basis set.

On the other hand, local chemical potential and hardness for the equilibrium conformation determined from the corresponding properties of the free constituent fragments will also be considered. In particular, we shall develop the expressions characterizing the energy change for a given chemical reaction in terms of the above-mentioned electronic properties of the free constituent fragments.

## 2. Theoretical procedure and computational details

### 2.1. Global properties under internal rotation

In recent papers, we have shown that a rotational isomerization process, such as the one we are studying in this paper, can be conveniently characterized through the use of a reduced variable giving the statistical weight of a reference conformation along the torsional angle  $\alpha$  [11,12]. Therefore, we start by defining the reduced reaction coordinate  $\omega$ , which is related to the torsional angle  $\alpha$  by  $\omega(\alpha) = \frac{1}{2}(1 - \cos \alpha)$  with  $\omega$  varying from zero ( $\alpha = 0$ ) to unity ( $\alpha = \pi$ ), extrema that indicate the reference conformations *trans* and *cis*, respectively. Under these considerations the torsional potential is then

written as

$$V[\omega] = (k_t + k_c)[1 - \omega]\omega + \Delta V_{tc}\omega \quad (1)$$

The input parameters for this function are the energy difference between the reference isomers ( $\Delta V_{tc}$ ), *cis* ( $\omega = 1$ ) and *trans* ( $\omega = 0$ ,  $V[0] = 0.0$ ), and the force constants associated with the torsional frequencies of these isomers ( $k_t, k_c$ ). These parameters are determined following the prescription given in our previous studies [9,10]. In short, we need to perform calculations at the vicinity of the reference conformations, i.e. performing calculations at  $\omega = 0$  and  $\omega = 0.0076$  ( $\alpha = 0^\circ$  and  $10^\circ$ , respectively) to determine  $k_t$ , and at  $\omega = 0.9924$  and  $\omega = 1$  ( $\alpha = 170^\circ$  and  $180^\circ$ , respectively) to determine  $k_c$ . Assuming harmonic potentials for the reference barriers, these four points allow us to estimate their curvatures, giving reliable values for  $k_t$  and  $k_c$ . The first term in eqn (1) describes a symmetric parabola with respect to  $\omega = 1/2$ , whereas the second term is a straight line along  $\omega$ . It should be noted that the use of the reduced coordinate instead of the torsional angle in describing the rotational isomerization process leads to the familiar picture of dynamic equilibrium between reactants and products, analogous to the thermodynamic description of a gas–liquid phase equilibrium.

In density functional theory (DFT), the electronic chemical potential ( $\mu$ ) of an atomic or molecular system, which measures the escaping tendency of an electron cloud and is the negative of its electronegativity [13], is identified as the partial derivative of the electronic energy with respect to the number of electrons. The chemical hardness ( $\eta$ ) is the first derivative of the electronic chemical potential with respect to the number of electrons. The global hardness, which is a measure of the system's resistance to change in its electron density distribution, has an inverse that is called the global softness  $S = 1/\eta$ . In most numerical applications, chemical potentials and hardnesses are calculated from the knowledge of ionization potentials ( $I$ ) and electron affinities ( $A$ ) [13,14]. The following working formulae, based upon the finite difference approximation and the Koopmans theorem, have been used for  $\mu$  and  $\eta$  [13,14]:

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(I + A) = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{LUMO}} + \epsilon_{\text{HOMO}}) \quad (2)$$

$$\eta \approx \frac{1}{2}(I - A) = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}) \quad (3)$$

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

As the electronic chemical potential and the molecular hardness are global properties of the system, their profiles along  $\omega$  can be written using the same analytic form that we used for the potential energy [11,12]. Therefore we can write

$$\mu[\omega] = (\mu_i + \mu_c)[1 - \omega]\omega + \Delta\mu_{ic}\omega \quad (4)$$

$$\eta[\omega] = (\eta_i + \eta_c)[1 - \omega]\omega + \Delta\eta_{ic}\omega \quad (5)$$

where  $(\Delta\mu_{ic}, \mu_i, \mu_c)$  and  $(\Delta\eta_{ic}, \eta_i, \eta_c)$  are the input parameters defining  $\mu[\omega]$  and  $\eta[\omega]$ , and have the same meaning that  $\Delta V_{ic}$ ,  $k_i$ , and  $k_c$  have for  $V[\omega]$ . As for  $V[\omega]$ , the first terms in eqn (4) and eqn (5) describe symmetric parabolas with respect to  $\omega = 1/2$ , whereas the second terms are straight lines along  $\omega$ . We have recently shown that the behavior along  $\omega$  of  $\eta$  is opposite to that of  $V$ , indicating the validity of the principle of maximum hardness (PMH) [11,12]. The PMH, originally stated by Pearson [15], says that a system with constant chemical potential and external potential tends to arrange itself so that it is as hard as possible. A proof of the PMH was provided by Parr and Chattaraj [16] and it was recently reviewed by Sebastian [17].

## 2.2. Condensed local properties

Rationalization of global electronic properties in terms of the corresponding value associated with atoms or fragments of a molecule has been an important task since the foundation of DFT. A free atom (or fragment) possesses an undisturbed pattern of electronic density for which chemical potential and hardness can be known by using eqn (2) and eqn (3) through experimental or theoretical estimates of ionization potentials and electron affinities. However, these properties may be modified by the bonding potential although they remain as inherent properties of the atom (or fragment) in the molecule. In this section we shall derive expressions for global properties in terms of condensed local components. The electronic chemical potential of an  $N$ -electron molecule in its electronic ground state can be expressed in terms of chemical potential and softness of the  $n_x$  component

fragments [18–22]:

$$\mu_{\text{mol}} = \frac{1}{S_{\text{mol}}} \sum_x^{n_x} S_x \mu_x \quad (6)$$

where  $S_{\text{mol}} = 1/\eta_{\text{mol}}$  is the softness of the molecule and can also be decomposed into contributions from the component fragments:

$$S_{\text{mol}} = \sum_x^{n_x} S_x \quad (7)$$

where  $S_x$  can be written in terms of the Mulliken electronic population ( $\rho_x$ ) in region  $x$  of the molecule:

$$S_x = \frac{\rho_x}{N} S_{\text{mol}} \quad (8)$$

The molecular hardness can be obtained by differentiating eqn (6) to give

$$\eta_{\text{mol}} = \frac{d\mu_{\text{mol}}}{dN} = \frac{1}{S_{\text{mol}}^2} \sum_x^{n_x} S_x^2 \eta_x \quad (9)$$

eqn (6) has been already obtained by several workers [18–22], whereas, to our knowledge, this is the first time that molecular hardness has been defined in terms of its local contributions (eqn (9)). Although eqn (6) and eqn (9) are of considerable theoretical interest, their practical use is restricted because of the ambiguities concerning the definitions of condensed local properties. Therefore, for practical purposes we are going to estimate fragment electronic properties by making use of Sanderson's rule, as we shall see in the next section.

## 2.3. Chemical potential and hardness from Sanderson's rule

To relate the molecular chemical potential to those of the constituent atoms, Sanderson's geometric mean postulate has been invoked [23]. A reference value for the molecular chemical potential ( $\mu_{\text{mol}}^{\circ}$ ) obtained from the geometric mean of the original atomic (fragment) chemical potentials is therefore obtained:

$$\mu_{\text{mol}}^{\circ} = - \left( \prod_x \mu_x^{\circ} \right)^{\frac{1}{n_x}} \quad (10)$$

where the product is to be taken over the  $n_x$  constituent fragments and  $\mu_x^{\circ}$  refers to the original chemical potential of the  $x$ -fragment. This latter may be obtained from atomic values or calculated through

quantum chemical methods by using eqn (2) and eqn (3). Parr and Bartolotti have discussed the condition for validity of this geometric mean principle [24]. As mentioned above, in this paper  $\mu_{\text{mol}}^{\circ}$  will be taken as a reference value as it will be obtained from the non-bonded fragments whereas  $\mu_{\text{mol}}$  be determined from the molecule in its ground electronic state.

Differentiating eqn (10), we obtain the corresponding reference molecular hardness  $\eta_{\text{mol}}^{\circ}$

$$\eta_{\text{mol}}^{\circ} = \frac{d\mu_{\text{mol}}^{\circ}}{dN} = \frac{\mu_{\text{mol}}^{\circ}}{n_f} \sum_x \frac{\eta_x^{\circ}}{\mu_x^{\circ}} \quad (11)$$

eqn (11) gives the global hardness for a molecule from the respective values of chemical potentials and hardnesses of the nonbonded fragments having a nonzero electronic density.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Internal rotation

To determine the input parameters needed to define  $V[\omega]$ ,  $\mu[\omega]$  and  $\eta[\omega]$  we have performed SCF ab initio calculations at the HF level with the standard 6-31G\* basis set using the Gaussian92 package [25]. The force gradient method with analytical gradient was used for full optimization of the structural parameters of the reference conformations (*trans* and *cis*) and the *gauche* stable conformation connecting them. The torsional potential energy function was built up following the procedure given in previous papers [9,10]. Electronic chemical potential and hardness profiles along  $\omega$  were obtained through the same procedure as for  $V[\omega]$  and using the HOMO and LUMO energies following eqn (2) and eqn (3), respectively [11,12]. As this paper is intended to be basically methodological we are not going to pay much attention to the accuracy of the approximations involved in calculating energies, chemical potentials and hardnesses. However, it should be pointed out that the numerical results used in this paper describe reasonably well the different molecular properties we are interested in.

In Table 1 we show the input data we need to represent analytically the energy, chemical potential and hardness profiles. In Fig. 1 we display the potential energy along  $\alpha$  (Fig. 1(a)) and  $\omega$  (Fig. 1(b)). In Fig. 2 are displayed the corresponding profiles of

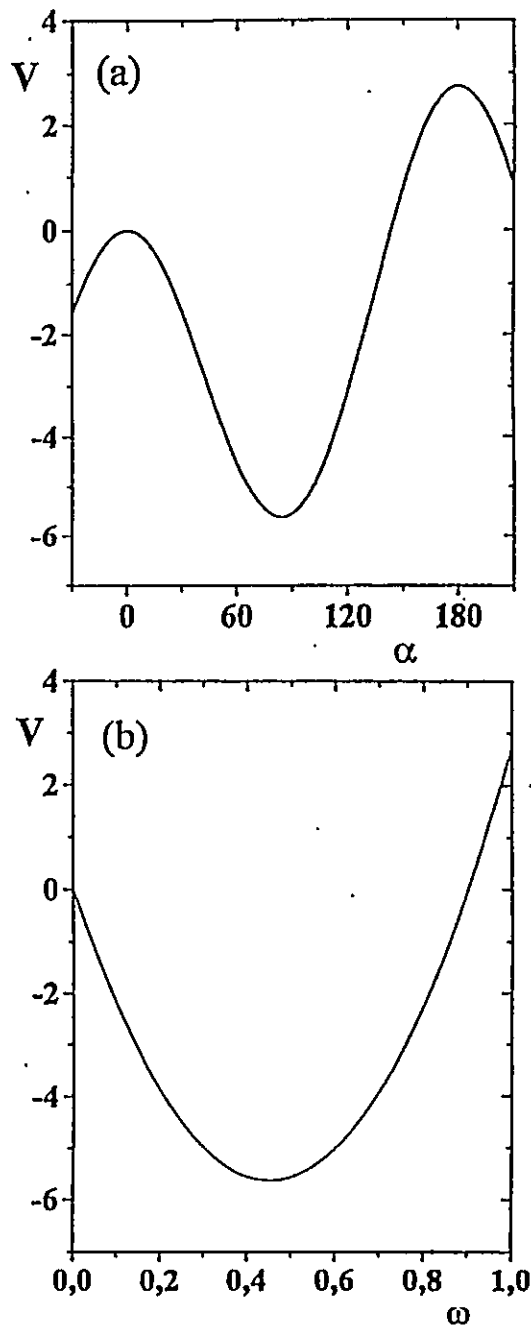


Fig. 1. Torsional potential energy of HSOH: (a) along the torsional angle  $\alpha$ ; (b) along the reduced coordinate  $\omega$ . (Energies are in kcal mol<sup>-1</sup>.)

hardness and chemical potential along the reduced variable  $\omega$ . It is interesting to note that hardness and potential energy behave in an opposite fashion: the



Table 1

Input data ( $k_t$ ,  $k_c$ ,  $\Delta V_{tc}$ ;  $\mu_t$ ,  $\mu_c$ ,  $\Delta\mu_{tc}$ ;  $\eta_t$ ,  $\eta_c$ ,  $\Delta\eta_{tc}$ ) used to define  $V(\omega)$ ,  $\mu(\omega)$  and  $\eta(\omega)$ , and resulting properties that characterize the conformational dependence upon internal rotation of torsional potential, chemical potential and molecular hardness of the HSOH molecule

Property	HIS-OH <sup>a</sup>
$k_t$	-8.9463
$k_c$	-18.7700
$\Delta V_{tc}$	2.7500
$\eta_t$	17.1096
$\eta_c$	18.3675
$\Delta\eta_{tc}$	0.7625
$\mu_t$	0.0
$\mu_c$	1.6696
$\Delta\mu_{tc}$	0.0534
$\Delta V_{trans}^*$	5.6223
$\Delta V_{cis}^*$	8.3723
$\Delta\mu_{trans}^*$	0.4373
$\Delta\mu_{cis}^*$	0.3839
$\Delta\eta_{trans}^*$	9.1254
$\Delta\eta_{cis}^*$	8.3629

<sup>a</sup> 6-31G<sup>\*</sup>.

$k_t$ ,  $k_c$ ,  $\mu_t$ ,  $\mu_c$ ,  $\eta_t$  and  $\eta_c$  are in kcal mol<sup>-1</sup> rad<sup>-2</sup>; energies are in kcal mol<sup>-1</sup>.

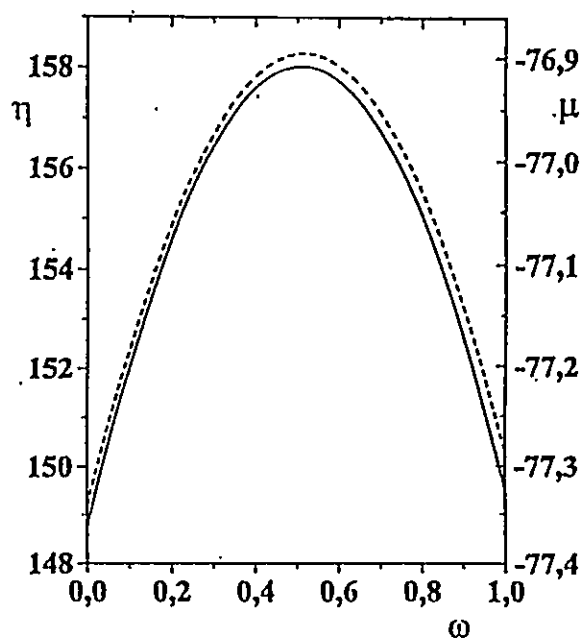


Fig. 2. Electronic chemical potential (dashed line) and molecular hardness (continuous line) along the reduced variable  $\omega$ . (Energies are in kcal mol<sup>-1</sup>.)

energy minimum occurs for a conformation having a maximum hardness. Therefore, the above-mentioned principle of maximum hardness (PMH) is verified. It would appear that the PMH is obeyed if the conditions of Parr and Chattaraj are fulfilled [16]. Following these workers, the external potential  $V_{ne}$ , and the electronic chemical potential  $\mu$ , must remain constant upon distortion of the molecular structure. In this respect, it is worth mentioning that we have shown in a recent paper that considerable relaxation of the constraint of Parr and Chattaraj seems to be permissible [12]. However, in the present case,  $\mu$  remains fairly constant along  $\omega$ , varying by around 1% when going from the *trans* to the *cis* conformation. Chemical potential increases from the *trans* conformation to reach a maximum value at the *gauche* conformation. The maximum variation of  $\mu$  is relatively small (about 0.44 kcal mol<sup>-1</sup>), indicating that intramolecular charge transfer associated with the rotational process is expected to be very small.

### 3.2. Activation properties

The most important quantity to determine when characterizing a dynamical process such as internal rotation is the energy barrier. In Table 1 are included the *trans* and *cis* torsional barriers; it can be seen that the *trans* barrier is lower than the *cis* one. Good agreement of the values of rotation barriers determined by evaluating eqn (1) at  $\omega = 0$  and  $\omega = 1$  to obtain  $\Delta V_{trans}^* = 5.62$  kcal mol<sup>-1</sup> and  $\Delta V_{cis}^* = 8.37$  kcal mol<sup>-1</sup> is anticipated on the basis of comparisons with the available literature experimental data on HOOH and HSSH [26]. The energy profile of HSOH (Fig. 1) is similar to those of the parent HSSH [11] and HOOH [12] molecules. As the calculated barriers of HSOH are close to the experimentally estimated barriers of HSSH ( $\Delta V_{trans}^* = 5.82$  kcal mol<sup>-1</sup> and  $\Delta V_{cis}^* = 8.13$  kcal mol<sup>-1</sup>, [26]), we expect the pattern of torsional energy levels to be similar to that found for HSSH. In this latter molecule, torsional energy levels approximate those of a harmonic oscillator with very small torsional splittings [26]. On the other hand, because of the relatively high barriers, the torsional wave function of HSOH should be basically concentrated at the value of the equilibrium angle, and the probability of tunneling through the barriers should be negligible.

Also included in Table 1 are the activation chemical potential and hardness ( $\Delta\mu_{trans}^*$ ,  $\Delta\mu_{cis}^*$ ,  $\Delta\eta_{trans}^*$  and  $\Delta\eta_{cis}^*$ ). These values are obtained by evaluating eqn (2) and eqn (3) at the *trans* and *cis* conformations. The different activation values (*trans* and *cis*) for these properties do not vary drastically. As already mentioned, the small values of activation chemical potential indicate that the intramolecular charge transfer induced by the internal rotation is negligible and is practically the same in the *trans* and *cis* directions. In agreement with this, the relatively high values of activation hardness indicate that the system resists change to its electron density distribution and prefers to stay in its *gauche* stable conformation. It should be mentioned that these results can be rationalized through an analytic expression showing a proportionality between activation energy and activation hardness [11,12]. Within the same context, in the following sections we are going to relate energy, chemical potential and hardness associated with chemical reactions leading to formation of HSOH.

### 3.3. Molecular structure

The optimized geometrical parameters for the *gauche* stable conformation are: R(OH) = 0.9488 Å; R(SH) = 1.3281 Å; R(OS) = 1.6530 Å; OSH = 99°; HOS = 109° and HSOH = 88°. These values are in very good agreement with other calculated geometries obtained using higher level of calculation [7,8], the mean deviation of our values with respect to those from MP2/6-311++G\*\* [7] and UMP2/6-31G(d) [8] calculations being about 2%. Although IR absorption assigned to HSOH has been recorded [4] and the technique of neutralization–reionization mass spectrometry (NRMS) has been used to identify the molecule in the gas phase [3], no experimental data are available concerning its equilibrium geometry. However, it is important to point out that our theoretical estimations for the structural parameters of HSOH are in good agreement with the experimental geometrical parameters extracted from HOOH and HSSH [26].

### 3.4. Fragment chemistry

Consistency between energetic and electronic descriptions has been an important task in describing mechanisms and thermodynamic properties of

chemical reactions. From a methodological viewpoint, connection between electronic properties of reactants and products and the associated energy change may lead to the establishment of alternative strategies to study thermochemistry from experimental data, related to the electronic structure of the involved species. In the specific case of HSOH, knowledge of energy change in simple model reactions can greatly reduce the number of oxidative pathways in atmospheric oxidation of sulfur compounds. The thermochemistry of HSOH is important because this species is thought to participate as an intermediate in atmospheric reactions leading to acid rain and depletion of ozone [1,2]. Below, we are going to study the electronic chemical potential and hardness in connection with the global thermochemistry of various hypothetical processes leading to formation of hydrogen thioperoxide. We will focus our attention on the following processes:

1. HSO+H → HSOH
2. HOS+H → HSOH
3. HS+HO → HSOH
4. HSO<sup>-</sup>+H<sup>+</sup> → HSOH
5. HOS<sup>-</sup>+H<sup>+</sup> → HSOH

Besides the kcal mol<sup>-1</sup> units for energies used in previous sections, in the following analysis we shall also use Daltons (1 Da = 627.50959 kcal mol<sup>-1</sup>). All molecular structures involved in these processes were fully optimized at the RHF/6-31G<sup>\*</sup> or UHF/6-31G<sup>\*</sup> levels. In this section we are basically interested in connecting fragment properties with the energy changes involved in forming HSOH. As mentioned above, it is important to point out that energies, electronic chemical potentials and hardnesses are reasonably well described at the level of theory used in this paper, although they may be improved through more sophisticated calculations.

By calculating at the same level of theory the absolute energies and the other properties of the species involved in Processes 1–5, we are able to estimate the gas-phase bond dissociation energies (Processes 1–3) and the gas-phase acidities (Processes 4 and 5). For all reactions, reference chemical potentials and molecular hardness will be calculated following eqn (10) and eqn (11). The energy change between products and reactants ( $\Delta E^0$ ) are quoted in Table 2. It should be noted that bond dissociation energies ( $D(A-B)$ ) and

Table 2  
Energy, chemical potential and hardness changes for Processes 1–5  
(see the text for definitions, values in Da)

Property	HO-OH	HIS-OH	HIS-SH
$\Delta E^\circ(1)$	-0.0961	-0.0987	-0.0891
$\Delta E^\circ(2)$		-0.0903	
$\Delta E^\circ(3)$	-0.0002	-0.0430	-0.0456
$\Delta E^\circ(4)$		-0.6142	
$\Delta E^\circ(5)$	-0.6392	-0.5788	-0.5590
$\Delta \mu^\circ(1)$	0.2488	0.2606	0.2417
$\Delta \mu^\circ(2)$		0.2461	
$\Delta \mu^\circ(3)$	0.2500	0.2530	0.2277
$\Delta \mu^\circ(4)$		0.0727	
$\Delta \mu^\circ(5)$	0.0870	0.0447	-0.0142
$\Delta \eta^\circ(1)$	-0.2598	-0.3085	-0.2436
$\Delta \eta^\circ(2)$		-0.2389	
$\Delta \eta^\circ(3)$	-0.2905	-0.2548	-0.1389
$\Delta \eta^\circ(4)$		0.0179	
$\Delta \eta^\circ(5)$	0.0722	0.0321	0.0405

acidities ( $\Delta H_s(\text{H}-\text{A})$ ) of HSOH are given by the negative of the  $\Delta E^\circ$  value of the corresponding process. Also given in Table 2 are the corresponding chemical potential and hardness changes for the processes that we shall use in the next section. In Table 3 we show the corresponding isolated fragment and molecule properties. For comparison purposes, in Table 2 and Table 3 we have also included data associated with processes leading to formation of the HOOH and HSSH molecules.

Table 3  
Fragment and molecular energy, chemical potential and hardness for the chemical species involved in Processes 1–5 (values in Da)

Fragment	$E^\circ$	$\mu^\circ$	$\eta^\circ$
HSO	-472.8928	-0.1771	0.2669
HOS	-472.9012	-0.1626	0.1973
H	-0.4982	-0.2016	0.2966
HIS	-398.0644	-0.1848	0.1915
HO	-75.3823	-0.1863	0.3183
HSS	-795.5871	-0.1820	0.1911
HOO	-150.1705	-0.1698	0.3093
HSO <sup>-</sup>	-472.8755	0.1908	0.2371
HOS <sup>-</sup>	-472.9109	-0.1628	0.2229
HSS <sup>-</sup>	-795.6185	-0.1277	0.2036
HOO <sup>-</sup>	-150.1256	-0.2096	0.2739

Molecule	$E_{\text{mol}}$	$\mu_{\text{mol}}$	$\eta_{\text{mol}}$
HOOH	-150.7648	-0.1226	0.3461
HISOH	-473.4897	-0.1181	0.2550
HSSH	-796.1744	-0.1419	0.2441

Table 3 shows that HOS is more stable than HSO by about 5 kcal mol<sup>-1</sup>; this is in poor agreement with other calculations at higher levels of theory [5]. However, recent calculations using the MR-CI method based on a complete active space self-consistent (CASSCF) wave function have predicted the opposite result—the HSO molecule might be more stable than HOS by 5.4 kcal mol<sup>-1</sup> [6]. This later result is consistent with our values for the hardness of the corresponding fragments. Table 3 shows that HSO is harder than HOS ( $\eta_{\text{HSO}}^\circ = 0.2669$  Da and  $\eta_{\text{HOS}}^\circ = 0.1973$  Da). According to the principle of H maximum hardness, HSO is expected to be more stable than HOS. More sophisticated calculations are therefore needed to reach consistency between the PMH and the minimum energy requirements.

Binding energies for Processes 1 and 2 ( $D(\text{HSO}-\text{H}) \equiv -\Delta E^\circ(1)$  and  $D(\text{H}-\text{SOH}) \equiv -\Delta E^\circ(2)$ ), quoted in Table 2, do not agree with more sophisticated calculations. Our values are lower than those obtained by Goumri et al. [8] by about 20 kcal mol<sup>-1</sup> (0.032 Da). However, for Process 3 ( $D(\text{HS}-\text{OH}) \equiv -\Delta E^\circ(3)$ ) our calculated value agrees reasonably well with the corresponding value estimated by Goumri et al. [8]. Energetically, our  $\Delta E^\circ$  values show that formation of HSOH is favored. Following the PMH, a  $\Delta E^\circ < 0$  should be accompanied by a product hardness higher than the reactant's hardness. In this respect, in the search for consistency between energetic and hardness results, we use eqn (10) and eqn (11) to determine from  $\mu_x^\circ$  and  $\eta_x^\circ$  given in Table 3 the molecular hardness for free fragments  $\eta_{\text{mol}}^\circ$ , a reference reactant's hardness, to be compared with  $\eta_{\text{mol}}$ , the hardness of the product. We find that Processes 2–5 present  $\eta_{\text{mol}}^\circ < \eta_{\text{mol}}$ , in agreement with the energetic results.

On the other hand, our computed energies show that HOS<sup>-</sup> is more stable than HSO<sup>-</sup> by 22.2 kcal mol<sup>-1</sup> (0.035 Da). Again, the hardness of these fragments does not agree with this energetic result. We have found that HSO<sup>-</sup> is harder than HOS<sup>-</sup> by about 0.01 Da (see values in Table 3). However, structurally, HOS<sup>-</sup> has two resonance forms, H-S<sup>-</sup>=O and H-S-O<sup>-</sup> [7], and therefore it is expected to be more stable than HSO<sup>-</sup>. In agreement with this, a longer OS bond in HOS<sup>-</sup> than in HSO<sup>-</sup> has been found (1.764 Å compared with 1.585 Å). Our estimated gas-phase acidities are  $\Delta H_s(\text{H}-\text{SOH}) = 0.5788$  Da (363.18 kcal mol<sup>-1</sup>) and  $\Delta H_s(\text{HSO}-\text{H}) = 0.6142$  Da (385.39 kcal mol<sup>-1</sup>).

Table 4  
Molecular chemical potential and hardness obtained from eqn (10) and eqn (11), respectively (values are in Da)

Process	$\mu_{\text{mol}}^{\circ}$	$\eta_{\text{mol}}^{\circ}$
1	-0.1890	0.2814
2	-0.1811	0.2431
3	-0.1855	0.2546
4	-0.1908	0.2371
5	-0.1628	0.2229
HSOH	$\mu_{\text{mol}}$	$\eta_{\text{mol}}$
	-0.1181	0.2550

With the aim of investigating the validity of Sanderson's rule to characterize molecular chemical potential and hardness (eqn (10) and eqn (11)) reference molecular chemical potential ( $\mu_{\text{mol}}^{\circ}$ ) and hardness ( $\eta_{\text{mol}}^{\circ}$ ) have been computed. These are compared with the corresponding  $\mu_{\text{mol}}^{\circ}$  and  $\eta_{\text{mol}}^{\circ}$  values determined by direct calculation of the molecule in its stable conformation. Numerical results are quoted in Table 4. We have found that molecular chemical potential cannot be correctly reproduced from the separated fragment. A difference of about 33% is found, indicating that in forming the molecule, fragments arrange themselves in such a way that there are relatively high interfragment charge transfers.

Molecular hardness is, in contrast to the chemical potential, well estimated through eqn (11), owing to the fact that  $\mu_{\text{mol}}$  and  $\mu_x$  nearly cancel out each other. As hardness is a measure of the system's resistance to change in its electron density distribution,  $\eta_{\text{mol}}^{\circ} \approx \eta_{\text{mol}}$  implies that fragment geometry should be close to the molecular geometry. This is confirmed by the analysis of the geometrical parameters. Although not shown here, the fragments involved in Processes 2 and 3 have optimized geometrical parameters which are very close (within 1% difference) to those obtained in the molecule. In the remaining processes this difference is somewhat higher, but it goes up to 5% only. The higher deviation of  $\eta_{\text{mol}}^{\circ}$  with respect to  $\eta_{\text{mol}}$  is 13% (Process 5). Among the radical reactions (Processes 1–3), the best estimate of  $\eta_{\text{mol}}$  is obtained from fragments HS and HO (0.2% error). Therefore, our results show that the expected correlation between hardness and structural changes for chemical processes seems to be confirmed.

### 3.5. Connection between energy, chemical potential and hardness

As an attempt to connect the change of chemical potential and hardness to the energetic results, in this section we study the behavior of the chemical potential and hardness with respect to the energy change when going from reactant to product. We use the following definitions to obtain consistently an energetic and an electronic framework for the description of a chemical reaction:  $\Delta E^{\circ} = E_{\text{mol}} - \sum E_x^{\circ}$ ,  $\Delta \mu^{\circ} = \mu_{\text{mol}} - \sum \mu_x^{\circ}$  and  $\Delta \eta^{\circ} = \eta_{\text{mol}} - \sum \eta_x^{\circ}$ . Numerical results are given in Table 2, and in Fig. 3 we show how these properties are related. To have more points to assess our analysis, in the figure we have included the corresponding results for reactions yielding formation of the parent HOOH and HSSH molecules. The analogues to Processes 1, 3 and 5 were considered for these molecules. All extra calculations were performed at the same level of theory as for HSOH. The numerical values of the corresponding fragment and molecular properties are given in Table 3.

We note that  $\Delta \mu^{\circ}$  and  $\Delta \eta^{\circ}$  depend linearly on the energy change  $\Delta E^{\circ}$  with regression coefficients  $R > 0.98$  when considering the five points corresponding to the formation of HSOH. The regressions are still fairly good when including the other molecules: we obtain  $R > 0.94$ . These results allow us to write

$$\Delta E^{\circ} = -\frac{1}{2} \left( \frac{a_{\mu}}{b_{\mu}} + \frac{a_{\eta}}{b_{\eta}} \right) + \frac{1}{2b_{\mu}} \Delta \mu^{\circ} + \frac{1}{2b_{\eta}} \Delta \eta^{\circ} \quad (12)$$

where  $a_{\mu}$ ,  $b_{\mu}$ ,  $a_{\eta}$  and  $b_{\eta}$  are the parameters associated with the linear regressions of  $\Delta \mu^{\circ}$  and  $\Delta \eta^{\circ}$  against  $\Delta E^{\circ}$ . The numerical values of these parameters are included in Fig. 3. The energy change when going from reactant to product is proportional to the change of chemical potential and hardness. It should be noted that eqn (12) is similar to the expression for the electronic energy in terms of the chemical potential and hardness derived in the frame of density functional theory [14,27]. We note that  $b_{\eta}$  is negative, which is consistent with the already mentioned principle of maximum hardness (PMH) stating that energy and hardness must present opposite behaviors. A positive value of  $\Delta \eta^{\circ}$  will have a stabilizing effect on the products. This is in agreement with results recently obtained in the analysis of energy and hardness along a given reaction path, which led to an

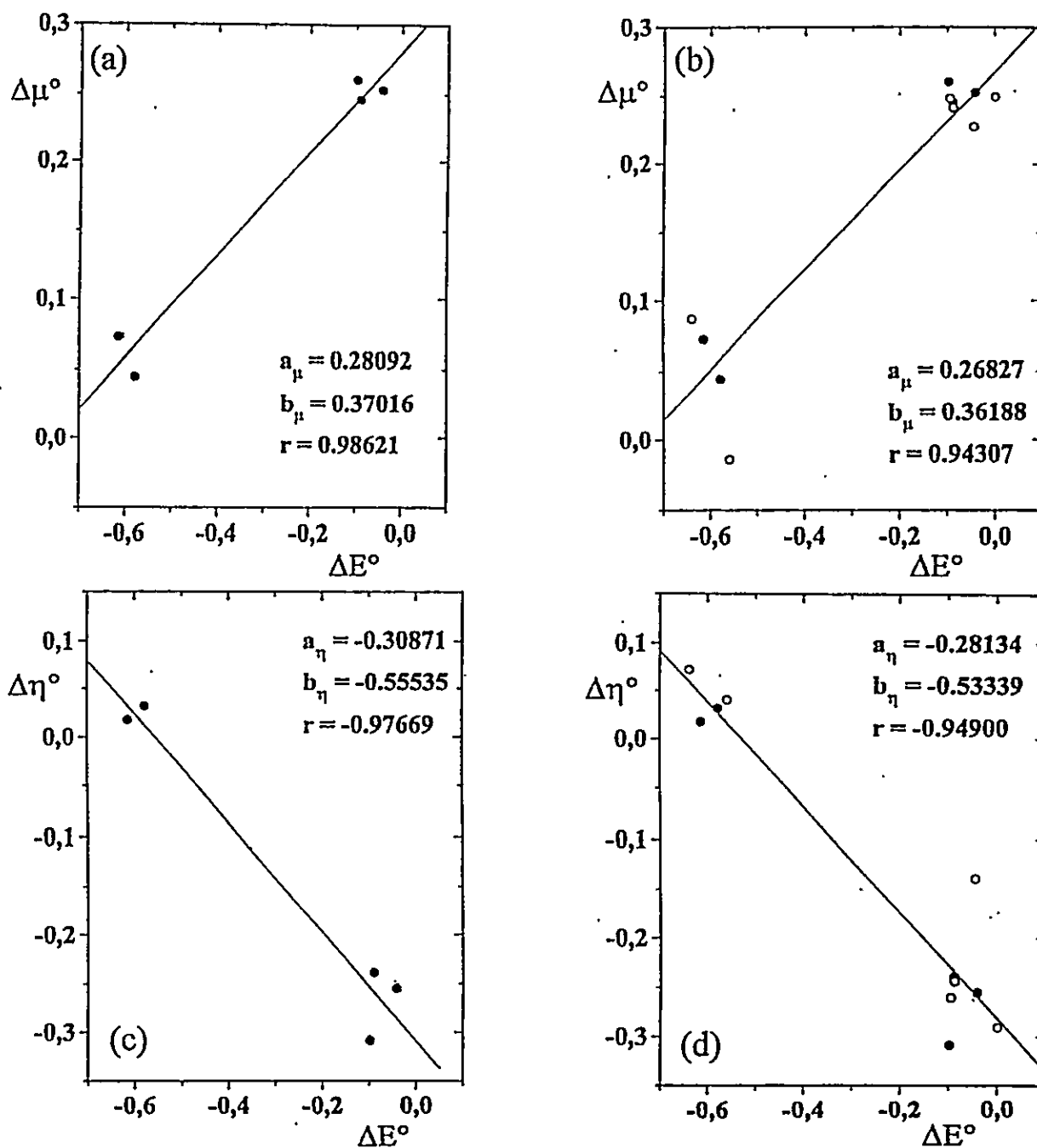


Fig. 3. Dependence of chemical potential and hardness on the energy change of various formation reactions: (a, c) Processes 1–5 (●); (b, d) including formation of HOOH and HSSH (○). The parameters displayed define the linear regressions  $\Delta p = \alpha_p + b_p \Delta E^\circ$  ( $p = \mu, \eta$ ), with regression coefficient  $r$ .

expression that showed opposite behavior of energy and hardness [11,12].

eqn (12) tells us that the energetics of a given chemical reaction can be obtained, at least qualitatively, from the change in the electronic chemical potential and hardness when going from reactant to product. However, it should be noted that the accuracy of the results is strongly dependent on the  $a$  and  $b$  parameters. An important feature of eqn (12) is that the first term might be seen as a reference energy which, to a good approximation, corresponds to the average of the energy change involved in the ionic reactions ( $\Delta E_{\text{ion}}^{\circ}$ ) considered in this paper. It is found that the energy of ionic reactions can be taken as a reference energy because for such processes the electronic density is distributed in only one fragment and therefore  $\Delta\mu^{\circ}, \Delta\eta^{\circ} \rightarrow 0$  as  $\mu_{\text{mol}} \approx \mu_{x-}$  and  $\eta_{\text{mol}} \approx \eta_{x-}$ . Therefore we can write

$$\Delta E^{\circ} \approx \Delta E_{\text{ion}}^{\circ} + \frac{1}{2b_{\mu}} \Delta\mu^{\circ} + \frac{1}{2b_{\eta}} \Delta\eta^{\circ} \quad (13)$$

eqn (12) and eqn (13) are general and might be used to estimate, at least qualitatively, the energy change in a series of parent reactions when the electronic properties as defined in eqn (2) and eqn (3) are available from theoretical computations or experimental data.

#### 4. Summary and conclusions

In this paper we have performed a complete theoretical study of the hydrogen thioperoxide molecule. On one hand, we were interested in characterizing the internal rotation by monitoring the energy, chemical potential and hardness evolution along the torsional angle to characterize barrier heights, activation chemical potential and activation hardness. We have found that hydrogen thioperoxide in its electronic singlet state is a *gauche* molecule, the internal rotation is accompanied by little intramolecular charge transfer and the principle of maximum hardness is verified. On the other hand, the characterization of the properties of this *gauche* molecule, in terms of the properties of free constituent fragments, was also performed. We have followed a procedure to characterize, at least qualitatively, the thermochemistry of a chemical reaction from the electronic properties associated with the free constituent fragments. It has been shown that the

procedure, which involves the use of Sanderson's rule to estimate chemical potentials and hardnesses, is promising and opens the possibility of rationalizing the behavior of other series of reactions.

The use of Sanderson's rule to determine chemical potentials and hardness seems to be adequate. This allows us to obtain rapid and reliable estimations of electronic molecular properties from the corresponding fragment properties. From a theoretical viewpoint, numerical results might be improved by describing more correctly the HOMO and LUMO energies. The use of ionization potentials and electron affinities instead of these energies should improve the regressions among electronic properties and energy.

Experimental  $\Delta E^{\circ}$  values for any series of chemical reactions can be estimated by using eqn (13). We have shown that estimations of chemical potentials and hardness through eqn (10) and eqn (11) should give a good starting point for thermochemical studies.

#### Acknowledgements

The authors wish to acknowledge financial support from Projects 2950029/1995 (FONDECYT) and PG-026/1995 (Universidad de Chile). G.I.C.-J. holds a CONICYT fellowship. A.T.L. thanks Ministerio de Educación y Ciencia (Spain) for an Academic Fellowship (Reference SAB95-0018) at CSIC (Madrid), where part of this work was performed. The kind hospitality of Professor Yves G. Smeyers (CSIC, Madrid) and helpful discussions with him are gratefully acknowledged.

#### References

- [1] R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 2nd edn., Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [2] N. Balucani, L. Beneventi, P. Casavecchia, D. Stranges and G.G. Volpi, *J. Chem. Phys.*, 94 (1991) 8611; N. Balucani, P. Casavecchia, D. Stranges and G.G. Volpi, *Chem. Phys. Lett.*, 211 (1993) 469.
- [3] M. Iraqi and H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.*, 221 (1994) 359.
- [4] R.R. Smardzewski and M.C. Lin, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 3197.
- [5] B.T. Luke and A.D. McLean, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 4592.
- [6] S.S. Xantheas and T.H. Dunning, Jr., *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 18.

- [7] R.A.J. O'Hair, C.H. DePuy and V.M. Bierbaum, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 7955.
- [8] A. Goumri, J.D.R. Rocha, D. Laakso, C.E. Smith and P. Marshall, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 9405.
- [9] G.I. Cárdenas-Jirón, C. Cárdenas-Lailhacac and A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 182 (1993) 113.
- [10] G.I. Cárdenas-Jirón, A. Toro-Labbé, C.H.W. Bock and J. Maruani, in: Y.G. Smeyers (Ed.), *Structure and Dynamics of Non-Rigid Molecular Systems*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1995, pp. 97–120.
- [11] G.I. Cárdenas-Jirón, J. Lahsen and A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 5325.
- [12] G.I. Cárdenas-Jirón and A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 12730.
- [13] R.G. Parr and R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7512.
- [14] R.C. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [15] R.C. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 64 (1987) 561.
- [16] R.G. Parr and P.K. Chattaraj, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 1854.
- [17] K.L. Sebastian, *Chem. Phys. Lett.*, 231 (1994) 40.
- [18] N.K. Ray, L. Samuels and R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 3680.
- [19] J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy and J.L. Balduz, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1982) 1691.
- [20] R.F. Nalewajski, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 2837.
- [21] W. Yang, C. Lee and S.K. Ghosh, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 5412.
- [22] L. Komorowski, *Chem. Phys.*, 114 (1987) 55.
- [23] R.T. Sanderson, *Science*, 121 (1955) 207.
- [24] R.G. Parr and L.J. Bartolotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3801.
- [25] M.J. Frisch, G.W. Trucks, M. Head-Gordon, P.M.W. Gill, M.W. Wong, J.B. Foresman, B.G. Johnson, H.B. Schlegel, M.A. Robb, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. González, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. DeFrees, J. Baker, J.J.P. Stewart and J.A. Pople, *GAUSSIAN92*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- [26] G. Peiz, K.M.T. Yamada and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.*, 159 (1993) 507.
- [27] J.L. Gázquez, A. Martínez and F. Méndez, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 4059.