

4. PARTE EXPERIMENTAL

“Evans boldly put 50 atm. of ethylene in a cell with 25 atm. of oxygen. The apparatus subsequently blew up, but luckily not before he had obtained the spectra shown in Figure 8...”

Merer, A. J.; Mulliken, R. S., *Chem. Rev.* 69(5), 639 (1969)

4.1 Procedimientos generales

La mayoría de las sustancias reportadas en el presente trabajo de tesis doctoral son especies que a temperatura ambiente son vapores o bien se presentan en estado líquido con presiones de vapor por encima de 10 mbar ($1013,25 \text{ mbar} = 760 \text{ Torr}$). Así, con estas sustancias puede trabajarse con comodidad en líneas de vacío de uso convencional en cualquier laboratorio de química inorgánica especializado en el estudio de moléculas gaseosas. Esta posibilidad de trabajar en líneas de vacío tiene aparejada una serie de ventajas, entre las que se puede mencionar:

1. En todo momento es posible evitar el contacto de las sustancias con el aire, por lo que pueden manipularse sin inconvenientes sustancias higroscópicas y/o sensibles al oxígeno atmosférico.
2. Es posible la purificación de las sustancias en la misma línea de vacío utilizando técnicas de condensaciones múltiples por el método de destilación “trampa a trampa”
3. Se disminuyen considerablemente los riesgos de intoxicación asociados con la manipulación de sustancias tóxicas.
4. Se evita la emisión de olores desagradables al ambiente del laboratorio, cuestión no menor para las moléculas en estudio.

Se utilizaron líneas de vacío de vidrio equipadas con válvulas con sistema PTFE (Young, Londres, Reino Unido), y manómetros de capacitancia para el monitoreo de la presión (221 AHS-1000 y 221 AHS-10, MKS Baratron, Burlington, MA). La línea de vacío utilizada en el laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad Gerhard Mercator (Duisburg, Alemania) estuvo conectada a una celda de infrarrojo (camino óptico de 200 mm y ventanas de Si de 0,5 mm de espesor) ubicada en el compartimiento de medida de un espectrómetro FTIR Nicolet Impact 400D. Este arreglo permitió observar con comodidad el curso de reacciones de síntesis con el tiempo, como así también el avance en los procesos de purificación con las sucesivas destilaciones.

Las sustancias sólidas fueron manipuladas en una caja seca Braum Unilab, mantenida en una atmósfera de nitrógeno y conteniendo menos que 1 ppm de agua y oxígeno (Duisburg, Alemania) o bien en una bolsa seca, bajo atmósfera de nitrógeno seco (La Plata). Como procedimiento estándar, las sustancias sólidas que fueron

utilizadas como reactivos se secaron en vacío durante algunas horas mientras el recipiente que las contenía era calentado en baño de aceite.

Los productos puros fueron almacenados en contenedores del tipo Dewar enfriados con nitrógeno líquido, dentro de tubos de 6 mm de espesor de diámetro externo, cerrados en vacío mediante la fusión del vidrio a la llama. Oportunamente, estos tubos se abrieron en la línea de vacío utilizando un dispositivo que permite repetir el procedimiento de apertura y cierre varias veces, asegurando el estado de pureza de la muestra en estudio [1].

4.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para las medidas de RMN realizadas en La Plata se utilizó un equipo Bruker AC 250 disponible en el Laboratorio de Servicios a la Industria y al Sistema Científico (LaSeISiC) que permite la medición de espectros de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P RMN. Por otro lado, en las experiencias realizadas en la Universidad Gerhard Mercator (Duisburg, Alemania), se utilizó un equipo Bruker MSL 200 que posee un cabezal dual para las medidas de los espectros de ^1H y ^{19}F RMN y otro cabezal de prueba multinuclear para las medidas de los espectros de ^{13}C , y que opera a valores de frecuencia de respectivamente 188,31 y 50,33 MHz para los cabezales arriba mencionados de ^{19}F y ^{13}C RMN, respectivamente. Típicamente, para cada espectro de ^1H o ^{19}F RMN se acumularon 4 barridos con un tiempo de retardo de 2,2 segundos entre ellos. Para el espectro de ^{13}C RMN se acumularon 132 barridos con tiempos de retardo de 60 segundos entre barrido y barrido. Este equipo posee un sistema de control de temperaturas que permite la medida de espectros a baja temperatura, que fue utilizado en casos en que la muestra podía descomponerse a temperatura ambiente, o por cuestiones de seguridad cuando se midieron muestras de presión de vapor muy elevada.

A fin de evitar el contacto de las sustancias con la humedad y el oxígeno del ambiente, la mayoría de las muestras se midieron como películas utilizando referencias y look externos. Para esto, se condensó la cantidad de sustancia necesaria para la medida en un tubo de 4 mm de diámetro externo, el cual se cerró al vacío y se introdujo en tubos especiales de RMN conteniendo una mezcla de la sustancia

utilizada como look; normalmente CD_3CN (Merck) o CDCl_3 (Merck) y el estándar interno; usualmente CFCl_3 (Merck) ó $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (Merck).

4.3 Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo de transformadas de Fourier, FTIR, fueron obtenidos en los laboratorios del LANAIS-EFO (La Plata) y de Química Inorgánica de la Universidad Gerhard Mercator (Duisburg, Alemania), con un equipo marca Bruker, modelos IFS 66 y IFS 66v, respectivamente. Típicamente el rango de números de onda estudiado fue desde 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 1 cm^{-1} .

El interferómetro de Michelson constituye el corazón de los espectrómetros FTIR, y sustituye a la red de difracción como elemento seleccionador de frecuencias. Un interferómetro de Michelson está constituido por un divisor de haz (beamsplitter), un espejo fijo y un espejo móvil. El divisor de haz (normalmente se trata de una película delgada de germanio) genera dos ondas en fase viajando en direcciones diferentes, hacia los espejos. Una vez reflejados en éstos, las dos ondas se recombinan nuevamente en el divisor de haz, produciéndose una interferencia entre ambas. Una vez recombinadas, el detector registrará una intensidad que dependerá de la diferencia de camino impuesta por la posición de los espejos. La señal que recibe el detector en el interferómetro de Michelson corresponde a la transformada de Fourier de la distribución espectral de la fuente infrarroja en estudio. Esta señal recibe el nombre de interferograma. Una vez que se conoce el interferograma por medida directa, se obtiene la distribución espectral de irradiancia de la fuente infrarroja sin más dificultad que la realización del cálculo de la transformada de Fourier inversa. Similarmente, si en el camino óptico de la señal se coloca una muestra, se obtendrá la distribución espectral correspondiente.

Para la medida de los espectros en fase gaseosa se emplearon celdas para gases con ventanas de KBr o de silicio, con un camino óptico de típicamente 10 o 20 cm.

4.4 Espectroscopia infrarroja de matrices a temperaturas criogénicas

La técnica de aislamiento de moléculas en matrices a temperaturas criogénicas fue desarrollada a comienzos de los años 1950 en forma independiente por los grupos

de trabajo de Porter [2] (galardonado con el premio Nóbel de Química en el año 1967 por sus trabajos concernientes a estudios de reacciones químicas extremadamente rápidas) y Pimentel [3]. La técnica perseguía el estudio de intermediarios de reacción y compuestos inestables en condiciones normales. La idea básica del método consiste en “congelar” estas especies a temperaturas comprendidas entre 10 y 40 K, formando una matriz rígida de una sustancia químicamente inerte, como gases nobles o nitrógeno. Asimismo, se suprimen las reacciones entre partículas aisladas debido a la alta dilución de la muestra (típicamente 1 parte de la sustancia en estudio en 1000 partes del gas soporte). Por otra parte, a 10 K las velocidades de reacciones intramoleculares son despreciables para barreras de reacción suficientemente altas. De esta manera, es posible investigar especies muy inestables utilizando técnicas espectroscópicas (IR, UV-Visible, EPR).

La utilización de espectroscopia infrarroja como herramienta de estudio asociada con la técnica de aislamiento de matrices ofrece otra ventaja, dada por la ausencia de estructura rotacional de las bandas de especies atrapadas en la matriz rígida. Por tanto, las bandas de absorción de un espectro infrarrojo de matrices a temperaturas criogénicas son generalmente muy estrechas, posibilitando la resolución de bandas que en otras condiciones de muestra (gas o líquida) resultan superpuestas. Así, la técnica resulta sumamente pertinente para el estudio vibracional de especies estables, con especial hincapié en análisis de equilibrios conformacionales.

La representación esquemática del equipo utilizado para las medidas de espectros de infrarrojo de la sustancia aislada en una matriz de gases nobles a temperaturas criogénicas se muestra en la Figura 4.1. En la imagen izquierda se muestra el soporte de la matriz y el dispositivo de inserción de muestra (tubo de cuarzo de dimensiones 6×1 mm, con un diámetro interno en el extremo de 1 mm), que permite su calentamiento mediante un sistema de resistencias. El soporte de la matriz consiste en un bloque de cobre con dos caras espejadas. Este bloque es enfriado mediante un intercambiador de calor que funciona con flujo continuo de helio líquido. El soporte está rodeado por un escudo metálico enfriado con nitrógeno líquido que previene la incidencia de radiación sobre la matriz. El sistema completo está contenido en una cámara de alto vacío ($P < 10^{-7}$ mbar) y el soporte puede rotarse 180° de manera de colocar la matriz frente a las diferentes ventanas (KBr, cuarzo, PE) que posee el equipo, manteniendo en todo momento el vacío de la cámara [5]. Se realizaron

medidas de espectros FTIR en el rango $\tilde{\nu} = 4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, resolución típica de 1 cm^{-1} , con un espectrofotómetro Bruker IFS 66v/S (Karlsruhe, Alemania), en el modo reflectancia, utilizando un separador de haz (beam splitter) de KBr/Ge.

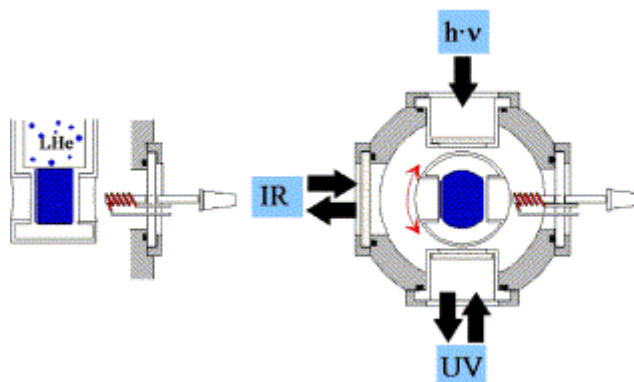


Figura 4.1. Representación esquemática de cortes seccionales del equipo de matrices a temperaturas criogénicas utilizado en el laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad Gerhard Mercator, Duisburg, a cargo del Dr. H. Willner (imagen tomada de la referencia [4]). Sistema de inserción de muestra (izquierda) y vista superior de la cámara de muestra (derecha)

Los experimentos de fotólisis de matrices se llevaron a cabo en la región UV-Visible utilizando una lámpara de mercurio de alta presión TQ 150, Hereaus (Hanau, Alemania), en combinación con un filtro de agua a fin de eliminar radiación infrarroja.

Para la deposición de la muestra se utilizaron los sistemas conocidos como “deposición continua” y “deposición por arrastre”. En el primero de ellos, previamente a la deposición, se prepara la mezcla de la muestra con argón (relación típica muestra:argón utilizada fue 1:1000) en un recipiente de acero inoxidable de 1,1 L de capacidad, utilizando una línea de vacío *ad hoc* con bomba difusora de aceite. Subsecuentemente se deposita la cantidad de muestra requerida, típicamente 0,6 mmoles de mezcla, haciéndola pasar a través de un capilar de acero inoxidable que conecta el recipiente de mezcla con el dispositivo de deposición.

Para el caso de sustancias que pueden reaccionar o descomponerse en contacto con las paredes del recipiente de mezcla (en el presente trabajo el $\text{FC}(\text{O})\text{OOCF}_3$), se utilizó el segundo método de deposición. Se coloca la muestra en una trampa con forma de “U” conectada en serie al sistema de entrada de gases y la cámara de la

matriz, en una posición cercana a la entrada de muestra. La muestra se refrigera con un baño de acetona e hielo seco y se hace pasar el argón a una velocidad de flujo controlada. Mediante ajuste de la temperatura del baño, la sustancia presentará la presión de vapor adecuada para que sea arrastrada por la corriente de argón y depositada en el soporte de la matriz, reduciendo al mínimo el tiempo de contacto con superficies metálicas.

Como se mencionó, el sistema de inserción de muestra permite el calentamiento de la mezcla previo a su deposición como una matriz a temperaturas criogénicas. Este dispositivo resultó sumamente útil para la determinación de equilibrios conformacionales de un importante número de moléculas estudiadas en este trabajo. Para la determinación de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas y la derivación de otras propiedades termodinámicas, se asume que el equilibrio conformacional existente en la fase gaseosa previo a la deposición de la muestra no se altera por el proceso de formación de la matriz. El estudio termodinámico del equilibrio conformacional requiere la identificación y asignación de bandas del espectro infrarrojo correspondientes a los dos conformeros en equilibrio. La absorbancia integrada (A) de las áreas del espectro infrarrojo está relacionada con la concentración de la especie (C) y el coeficiente de extinción del modo de vibración (ϵ) mediante la Ley de Lambert y Beer $A = \epsilon \times C \times l$, donde l es el camino óptico (en el presente caso el espesor de la matriz formada). La condición de equilibrio establece que:

$$\ln \frac{A_{\text{anti}}}{A_{\text{syn}}} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} + \ln \frac{\epsilon_{\text{anti}}}{\epsilon_{\text{syn}}}$$

A partir de la integración del área de las bandas de absorción para los dos conformeros a diferentes temperaturas, puede obtenerse el llamado gráfico de van't Hoff que da cuenta de la variación de $\ln \frac{A_{\text{anti}}}{A_{\text{syn}}}$ vs $1/T$ (T en grados Kelvin). En las condiciones establecidas, este gráfico es una recta a partir de cuya pendiente puede conocerse el valor de ΔH^0 .

El conocimiento de la constante de equilibrio del sistema (o del valor de ΔG^0) requiere la determinación de relación entre los coeficientes de extinción (ϵ) de las bandas en estudio. En el caso que la cantidad total de la especie permanezca constante

durante la experiencia ($C = C_{\text{anti}} + C_{\text{syn}} = \text{constante}$), se obtiene fácilmente la siguiente expresión:

$$A_{\text{anti}} = \varepsilon_{\text{anti}} \times l \times C - \frac{\varepsilon_{\text{anti}}}{\varepsilon_{\text{syn}}} A_{\text{syn}}$$

Por consiguiente, la representación de la absorbancia integrada del confórmero anti en función de la absorbancia integrada de la forma syn conduce a una recta, de cuya pendiente es posible conocer la relación $\frac{\varepsilon_{\text{anti}}}{\varepsilon_{\text{syn}}}$. A partir de este valor y la ordenada al origen del gráfico de van't Hoff, es posible obtener el ΔS^0 , completando el análisis termodinámico del sistema.

Sin embargo, la metodología experimental utilizada impide asegurar que la condición anterior ($C = \text{constante}$) se mantenga a lo largo de las experiencias utilizando distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra (inclusive el espesor l de la matriz formada puede variar entre una y otra deposición), por lo que no es factible determinar con precisión el valor experimental de la relación $\frac{\varepsilon_{\text{anti}}}{\varepsilon_{\text{syn}}}$.

A fin de salvar esta dificultad, se utiliza en el análisis pares de bandas que pertenezcan a un mismo modo de vibración para ambos confórmeros, de manera que los valores de ε de las bandas analizadas sean similares. Finalmente, se recurre a la ayuda de cálculos químico cuánticos a fin de calcular el valor de ΔS^0 y obtener el ΔG^0 entre ambas formas a partir del valor de ΔH^0 hallado experimentalmente. Puede ser también necesario el empleo de las relaciones de los valores de ε calculadas mediante cálculos teóricos toda vez que los coeficientes de extinción pueden mostrar diferencias de valores apreciables para el mismo modo vibracional proveniente de diferentes confórmeros.

La confiabilidad, reproducibilidad y sensibilidad hacia este tipo de estudios del equipo utilizado puede encontrarse en el artículo de Willner y colaboradores relativo al equilibrio conformacional de CH_3ONO [6].

4.5 Espectroscopia Raman

Se utilizó un espectrómetro Raman marca Bruker modelo RFS 100/S FT-Raman que utiliza una fuente de excitación láser de Nd:YAG, marca ADLAS, DPY

301 (Lübeck, Alemania) con emisión de radiación de longitud de onda de 1064 nm, con potencia variable, con un máximo de 500 mW. Se midieron las muestras en estado líquido, contenidas en tubos de vidrio de 4 ó 6 mm de espesor de diámetro externo, con una resolución típica de 4 cm^{-1} .

Para las medidas del espectro Raman de $\text{CH}_3\text{OC(O)SCl}$ se utilizó un espectrómetro Yobin-Yvon modelo U-1000, provisto de un láser de argón Spectra-Physics modelo 165 disponible en el Laboratorio de Espectroscopia Molecular (LEM) de la Universidad de San Pablo, con la colaboración del Prof. Dr. Osvaldo Sala. Se midió la muestra en estado líquido contenida en un tubo de 6 mm de diámetro externo. Se utilizó la radiación de 514,5 nm y se realizaron medidas con polarización paralela y perpendicular.

4.6 Espectroscopia UV-Visible

Se registraron espectros de absorción UV-Visible en el rango espectral 190 y 600 nm utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer (Norwalk, Connecticut) modelo Lambda 900 con un sistema de detección de arreglo de diodos (Duisburg, Alemania). Se midieron las sustancias en fase gaseosa contenida en celdas con ventanas de cuarzo de 10 cm de camino óptico. Típicamente el tiempo de integración utilizado fue de 0,5 seg y se utilizó una resolución de 1 nm.

Se registró el espectro de absorción UV-Visible de $\text{CH}_3\text{OC(O)SCl}$ en fase gaseosa con un espectrofotómetro con detección de arreglo de diodos Hewlett-Packard HP 8452A entre 190 y 500 nm disponible en el CEQUINOR. Se empleó una celda con ventanas de cuarzo de 10 cm de camino óptico.

4.7 Difracción de electrones en fase gaseosa

Para las experiencias de medidas de difracción de electrones en fase gaseosa se utilizó un equipo Gasdiffraktograph KD-G2 de la firma Balzers A. G. disponible a través de convenios de cooperación que nuestro grupo de trabajo mantiene con el Prof. Dr. Heinz Oberhammer de la Universidad de Tübingen (Tübingen, Alemania). Sucintamente, el equipo está conformado por tres partes: una fuente de electrones, un sistema óptico para la focalización del haz de electrones y una cámara de difracción

[7]. El haz de electrones es producido por un cátodo caliente y se acelera mediante la aplicación de un voltaje de aceleración. Este haz se focaliza utilizando un sistema de lentes y rendijas sobre el área de difracción, donde se encuentra con la muestra de la sustancia gaseosa que se pretende medir. La cámara de difracción propiamente dicha consiste de un cilindro vertical de acero, montado sobre un dispositivo que permite variar la distancia entre el área de difracción de muestra y el plato fotográfico. La cámara se encuentra en condiciones de alto vacío (aproximadamente 10^{-6} mbar), mediante bombeo con una bomba difusora. El sistema de entrada de gas permite variar la temperatura de entrada de muestra.

Para la detección de la señal difractada se utilizaron platos fotográficos Kodak Electron Plates, de 13×18 cm. La medida de la distribución de la densidad óptica de los platos fotográficos se realizó mediante un sistema digital que básicamente reconoce escalas de grises y la evaluación de los datos experimentales se llevó a cabo mediante la utilización de distintos programas computacionales desarrollados en la Universidad de Tübingen [8].

El recipiente de entrada de muestras para las sustancias medidas en la presente tesis de doctorado se mantuvo a las temperaturas dadas a continuación:

$\text{CH}_3\text{OC(O)SCl}$	20 °C
FC(O)OOCF_3	-80 °C
ClC(O)OCF_3	-60 °C
$\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$	-40 °C
FC(O)SSC(O)CF_3	0 °C

4.8 Difracción de rayos X a bajas temperaturas

La determinación de las estructuras cristalinas de sustancias que son líquidas o gaseosas a temperatura ambiente requiere un procedimiento que permita la cristalización de la sustancia y la medida del patrón de difracción a bajas temperaturas [9]. El equipo utilizado en este trabajo de tesis doctoral cuenta con un sistema de cristalización *in situ* a bajas temperaturas [10]. La muestra se coloca en un capilar de vidrio de 0,2-0,3 mm de diámetro que se encuentra cerrado en ambos extremos. Sucintamente, el procedimiento consiste en disminuir la temperatura de la muestra mediante el pasaje de una corriente de gas enfriado. Se utiliza un microscopio

acoplado y solidario al difractor con el cual se observa la aparición de microcristales (policristalinos) con la disminución de la temperatura de la corriente de gas. Se enfría la muestra aproximadamente a 15 K por debajo de su punto de fusión y se recurre a un procedimiento de fusión por zonas y subsiguiente recristalización mediante la utilización de un láser de luz infrarroja que se focaliza sobre una zona muy pequeña de la muestra, permitiendo el crecimiento de un monocristal adecuado para la medida de difracción de rayos X. La descripción detallada de esta técnica está reportada en la literatura [9]. Se utilizó un difractor de cuatro ciclos Nicolet R3m/V que opera con radiación proveniente de una fuente de molibdeno Mo K α ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$). Las estructuras fueron resueltas por el método de Patterson y refinadas con el programa SHELXTL-Plus Versión SGI IRIS Indigo (Siemens, Alemania, 1991) [11]. Estas medidas fueron posibles gracias a convenios de cooperación que nuestro grupo de trabajo mantiene con el Prof. Dr. Ronald Boese de la Universidad de Essen (Essen, Alemania).

Los datos cristalográficos de las estructuras obtenidas fueron depositados en el Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) y pueden ser requeridos gratuitamente dirigiéndose directamente a este centro vía correo postal a la siguiente dirección: 12 Union Road, Cambridge, U.K. CB2 1EZ, o por correo electrónico a la siguiente dirección: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Seguidamente se listan los números de referencia asignados a cada sustancia que se requiere consignar para la realización de dichas requisitorias.

CH ₃ OC(O)SCl	163674
ClC(O)OCF ₃	219229
ClC(O)CF ₃	220881
CF ₃ OSO ₂ Cl	206367
FC(O)SSC(O)CF ₃	pendiente de registro

Asimismo en el Apéndice II se muestran en formato de tablas las condiciones de medida particulares de cada sustancia y los métodos de refinamiento estructural utilizado.

4.9 Química computacional

La química computacional ha adquirido en los últimos años una importancia creciente en diversos campos de la química. Tal vez el mejor testimonio de esta importancia esté reflejado en el hecho que el premio Nobel de Química del año 1998 fuera otorgado a los doctores W. Kohn y J. A. Pople, por el “desarrollo de la teoría de los funcionales de la densidad” y de los “métodos computacionales en química cuántica”, respectivamente. Otro ejemplo de la importancia de esta disciplina consiste en la diversidad de programas de cálculo disponibles (de uso gratuito y comercial) y la cantidad de referencias que reciben dichos programas. La descripción de los fundamentos de la mecánica cuántica puede encontrarse tratada en excelentes libros, ya sea de texto [12] ó especializados [13], y no será discutida aquí.

La elección de un método de cálculo y un conjunto de funciones base define un modelo de cálculo. El modelo será más sofisticado cuanto mejor sea el método teórico y más completo sea el conjunto de funciones base empleado. La disponibilidad computacional y el tamaño del sistema en estudio constituyen factores fundamentales al momento de seleccionar un modelo. Estos dos aspectos, conjuntamente con la capacidad de un modelo para reproducir resultados experimentales de una manera confiable, son los factores que intervienen en la elección del modelo de cálculo utilizado para el estudio teórico de un sistema.

Cabe destacar que desde un punto de vista puramente teórico, un modelo se perfecciona tanto por el aumento del método de cálculo como del conjunto de funciones base utilizado. Por tanto la mejor elección sería utilizar -en todos los casos- el modelo más sofisticado accesible con los recursos computacional disponibles. Sin embargo, un aumento en la sofisticación del modelo no necesariamente conduce a una mejor descripción del sistema en estudio. Lejos de ser paradójico, esta situación se explica por el hecho que los modelos son aproximaciones teóricas que pueden conducir a diferentes tipos de cancelación de errores [12]. Por tanto, si se juzga un modelo teórico por la capacidad para reproducir un conjunto de parámetros experimentales, la elección de un modelo de cálculo no es tan simple. Por ejemplo, si se quiere mejorar un modelo no basta con mejorar el método teórico o el conjunto de funciones bases de manera independiente, sino que se deben mejorar ambos de manera simultánea.

Por lo expuesto anteriormente, es habitual realizar el análisis teórico utilizando distintos modelos y comparar los resultados obtenidos con valores experimentales. Teniendo en cuenta los estudios teóricos llevados a cabo previamente en nuestro grupo de trabajo [14, 15] y los resultados reportados para el estudio de estructuras moleculares, equilibrios conformacionales y análisis vibracional de moléculas relacionadas, se eligieron un conjunto de modelos teóricos de acuerdo a la molécula en estudio.

Así, las aproximaciones de cálculo comúnmente utilizadas fueron: el método autoconsistente de Hartree-Fock (HF), los métodos provenientes de la teoría de los funcionales de la densidad B3LYP y B3PW91 y la teoría de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset (MP2). Los conjuntos de funciones base empleados más frecuentemente en estos cálculos fueron las llamadas funciones de Pople. La función más extendida que se utilizó fue la denominada 6-311++G(2p,3df), que corresponde a una base tipo triple zeta, con funciones difusas y de polarización en todos los átomos de la molécula en estudio (incluso hidrógeno).

El esquema de cálculo típico consistió en la consecución de los siguientes pasos:

1. Se obtuvo la curva de energía potencial para la variación del ángulo diedro en estudio, optimizando el resto de los parámetros geométricos.
2. Una vez encontradas las estructuras correspondientes a los mínimos de dichas curvas, se realizó la optimización de la geometría molecular relajando la totalidad de los parámetros.
3. Se calcularon las frecuencias normales de vibración y las correcciones termodinámicas necesarias para el cálculo de energía. Estos cálculos sirven para la confirmación del estatus de estado estacionario y mínimo de la superficie de energía potencial de la estructura en estudio, caracterizado porque los autovalores de la matriz Hessiana son todos positivos.
4. Se calcularon los estados de transición de primer orden o de ensilladura que unen conformaciones estables. Estas estructuras se caracterizan por ser estados estacionarios de la superficie de energía potencial, pero a diferencia de los mínimos posee un autovalor negativo en la matriz Hessiana.

5. Se realizaron análisis de población de Orbitales Naturales de Enlace (NBO) para las conformaciones estables.

Usualmente los puntos 2 y 3 se repitieron utilizando diferentes niveles de aproximación de cálculo.

El estudio de la molécula modelo FONF₂ (Capítulo 13) requirió la utilización de un modelo de cálculo a un nivel de sofisticación muy alto. En efecto, para la descripción de este sistema se utilizó el método de Cluster Acoplados con sustituciones del determinante de Hartree-Fock simples, dobles y triples (estas últimas de una manera no iterativa) [16], conjuntamente con el conjunto de funciones base desarrollado por Dunning, con correlación consistente del tipo doble zeta y con el agregado de funciones difusas [17]. Este método se representa como CCSD(T)/cc-aug-pVDZ. Los cálculos para FONF₂ se realizaron en colaboración y utilizando los recursos computacionales del grupo de trabajo del Dr. Pis Diez (CEQUINOR).

Los resultados de cálculos químico cuánticos mostrados en la presente tesis doctoral fueron llevados a cabo utilizando el programa Gaussian 98 [18] bajo distintas configuraciones. La más utilizada consistió en un arreglo de “clusters” de cuatro procesadores Pentium II funcionando en paralelo mediante el programa Linda, bajo sistema operativo Unix.

Se realizaron simulaciones de los espectros infrarrojos utilizando los resultados provenientes de los cálculos químico cuánticos (números de onda e intensidades relativas) según el método recomendado por Francisco y colaboradores [19]. El espectro simulado se generó usando las frecuencias calculadas como el máximo de una distribución Lorentziana con un ancho total a media altura (FWHM Half Width–Half Maximum) de 16 cm⁻¹ ú 8 cm⁻¹. Para la optimización de este procedimiento se desarrolló un pequeño programa de cálculo con la ayuda del Ing. Daniel Turne (CEQUINOR).

Asimismo, los resultados provenientes del cálculo de frecuencias normales de vibración; especialmente la animación de sus vectores desplazamiento, fueron visualizados utilizando el entorno gráfico del programa HyperChem™ 7.01 (Hypercube Inc., 2002).

4.10 Referencias

- [1] Gombler, W.; Willner, H., Method for opening and resealing glass ampoules several times under sustained vacuum. *J. Phys. E* **1987**, 20, (10), 1286-1288.
- [2] Norman, I.; Porter, G., *Nature* **1954**, 174, 508.
- [3] Dows, D. A.; Pimentel, G. C.; Whittle, E., Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, (11), 1943.
- [4] von Ahsen, S.; Willner, H.; Argüello, G. A., Fluorocarbon oxy and peroxy radicals. *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, (7), 1057-1070.
- [5] Schnöckel, H.; Willner, H., *Matrix-isolated molecules*. VCH: Weinheim, Germany, 1995; pp 297.
- [6] Bodenbinder, M.; Ulic, S. E.; Willner, H., A Gas-Phase and Matrix Isolation Study of the Equilibrium $\text{CH}_3\text{ONO (cis)} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{ONO (trans)}$ by FTIR Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (26), 6441-6444.
- [7] Oberhammer, H., *Molecular Structure by Diffraction Methods*, The Chemical Society: London, 1976; Volumen 4.
- [8] Oberhammer, H.; Gombler, W.; Willner, H., On the geometry and internal rotation of XSCF_3 compounds ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ and CF_3). *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 273-286.
- [9] Brodalla, D.; Mootz, D.; Boese, R.; Oßwald, W., Programmed Crystal Growth on the Diffractometer with Focused Heat Radiation. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 316-319.
- [10] Boese, R.; Nussbaumer, M., *In situ* Crystallisation Techniques. In *Organic Crystal Chemistry*, Jones, D. W., Oxford University: Oxford, 1994; pp. 20-37.
- [11] Siemens *SHELTX-Plus Version SGI IRIS Indigo, a Complex Software Package for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures*, Germany, 1991.
- [12] Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*. First Edition Revised; McGraw Hill: New York, 1989, pp 466.
- [13] Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., *Reviews in Computational Chemistry*; VCH Publishers: New York, 1993.
- [14] Romano, R. M. Preparación, estudios estructurales y espectroscópicos en compuestos N-sulfinilimínicos (R-NSO). Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1998.

-
- [15] Gobbato, K. I. Estudios estructurales y conformacionales de moléculas en fase gaseosa. Difracción de electrones y cálculos químico-cuánticos. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1997.
- [16] Bartlett, R. J.; Stanton, J. F., Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial. In *Reviews in Computational Chemistry*, Editores: Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., VCH Publishers: New York, 1994; Volumen 5, pp 65–169.
- [17] Dunning, T. H. J., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, (2), 1007-1023.
- [18] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratman, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslovski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzales, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzales, C.; Head-Gordon, M.; Replogle; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.7; Pittsburgh PA, 1998.
- [19] Good, D. A.; Kamboures, M.; Santiago, R.; Francisco, J. S., Atmospheric Oxidation of Fluorinated Ethers, E143a (CF₃OCH₃), E134 (CHF₂OCHF₂), and E125 (CHF₂OCF₃). *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, (46), 9230-9240.