

### 5-Química computacional-Estudio vibracional teórico

#### 5.1-Introducción

La confrontación simultánea de la información experimental con aquella predicha según modelos químico-computacionales conduce a un proceso muy potente y creativo de intercambio entre la información experimental y las presunciones teóricas propuestas. Esta metodología asegura la confiabilidad de los resultados experimentales. La información teórica no solo es un complemento a los datos experimentales, sino que también es una fuente independiente de información acerca de estructuras moleculares, información vibracional y propiedades experimentales del estado basal electrónico y de los estados excitados.

La química cuántica es la aplicación de la mecánica cuántica a problemas de química, entre otros, al estudio del comportamiento de átomos y moléculas, en cuanto a su geometría y a sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas, y también a su reactividad química.

En 1927 los científicos Walter Heitler y Fritz London realizaron el primer cálculo de química cuántica sobre la molécula de hidrógeno ( $H_2$ ). Posteriormente los químicos John C. Slater y Linus Pauling perfeccionan el método de Heitler y London, para convertirlo en el método de enlace de valencia (o Heitler-London-Slater-Pauling (HLSP)). Este método se relaciona con los esquemas clásicos de enlaces atómicos ya que se centra en las interacciones entre pares de átomos. Un método alternativo fue desarrollado por Friedrich Hund y Robert S. Mulliken: el de orbitales moleculares. En él los electrones se describen por funciones matemáticas deslocalizadas por toda la molécula. A lo largo de los años este método ha mostrado ser superior en la predicción de propiedades que el método de enlace de valencia.

La química computacional es una rama de la química teórica y de la química cuántica. El objetivo de la química computacional es producir y utilizar programas informáticos, los cuales se basan en algoritmos y teorías desarrollados en química teórica y permiten predicciones precisas de propiedades atómicas y moleculares (energía, momento dipolar, frecuencias vibracionales, etc.) así como del desarrollo de reacciones químicas.

Hay varias áreas en este campo: la representación computacional de átomos y moléculas, almacenamiento, organización y búsqueda de datos sobre entidades químicas (Bases de datos),

identificación de patrones, tendencias y correlaciones entre estructuras químicas y sus propiedades (QSPR), elucidación de estructuras basadas en la simulación de campos de fuerzas, modelos de síntesis de compuestos, diseño de moléculas que interactúen con otras de forma efectiva, especialmente en diseño de fármacos.

Los programas usados en química computacional se basan en diferentes métodos mecanocuánticos que resuelven la ecuación de Schrödinger molecular. Los métodos que no incluyen parámetros empíricos ni semi-empíricos en sus ecuaciones se denominan métodos *ab initio* ("a partir de primeros principios") ya que sólo asumen leyes básicas y bien establecidas, excluyendo parámetros externos o modelos simplificadores. Las clases más populares de métodos *ab initio* son: Hartree-Fock, teoría de perturbaciones de Moller-Plesset, interacción de configuraciones, *coupled cluster*, matrices de densidad reducidas y teoría del funcional de la densidad. Cada método contiene diferentes variantes de la teoría orientadas a una propiedad molecular concreta, o a un conjunto especial de moléculas. La abundancia de estos métodos es una prueba de que no hay un método único que sea adecuado para todos los propósitos.

En principio, sería posible usar un método "exacto" (interacción completa de configuraciones con una base lo suficientemente grande) y aplicarlo a todas las moléculas. Sin embargo, el "costo computacional" crece exponencialmente con el número de electrones de la molécula. Por este motivo, hay un gran número de métodos aproximados que buscan el mejor compromiso en cada caso entre exactitud y costo computacional. El tratamiento de moléculas que contienen unas pocas docenas de electrones sólo es abordable, en la práctica, por métodos aproximados. Los sistemas mayores, como moléculas con varios metales pesados, sistemas tridimensionales o enzimas, sólo se pueden tratar de forma heterogénea, focalizando el interés en una zona del espacio o en algunos de los electrones, y reproduciendo el resto de la molécula por pseudopotenciales, cargas eléctricas puntuales, o campos de fuerzas clásicos: los llamados métodos híbridos QM/MM (Quantum Mechanics / Molecular Mechanics,). El límite clásico es conocido como dinámica molecular. En este caso, el cálculo cuántico está representado por un campo de fuerza puramente clásico.

Desde hace algunos años, la química computacional ha sido una de las áreas de mayor importancia en nuestro grupo. Esto es debido a la disminución del costo de las plataformas informáticas y la eficiencia de los algoritmos computacionales de alta eficacia, desarrollados bajo LINDA. Más aun, la eficacia de una estación de trabajo sofisticada fue lograda mediante la conexión en paralelo de varias PC.

Una aproximación aceptable de la estructura molecular de diversos compuestos puede ser estimada mediante la interpretación de espectros vibracionales, entre ellos, el espectro IR.

La estructura geométrica de una molécula afecta sus propiedades físicas y químicas. Esta estructura es caracterizada por la distancia de enlace, el ángulo de enlace y el ángulo de torsión de dicha molécula. Las propiedades conformacionales de las moléculas dependen principalmente de los ángulos de torsión. Tanto la distancia de enlace como los ángulos de enlace pueden ser estimados fácilmente usando modelos simples como el modelo de radio covalente, hibridación y VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*). Sin embargo, para la determinación de los ángulos de torsión se requiere la aplicación de la química computacional. A temperatura ambiente, las moléculas requieren una determinada energía para la rotación interna alrededor de un enlace simple. Las barreras rotacionales son el resultado de una combinación de varios efectos como la interacción de átomos o grupos atómicos, interacción entre enlaces, momentos dipolares o efectos esteroelectrónicos con átomos que poseen pares de electrones libres. La rotación interna alrededor de un enlace simple en una molécula posibilita la existencia de confórmeros (isómeros con distinta orientación espacial) a una temperatura dada.

Las propiedades conformacionales son de gran interés tanto para las biomoléculas como para las macromoléculas. Sus propiedades dependen de la energía potencial relacionada a la rotación interna de cada enlace simple. En la familia de moléculas tales como los compuestos vinil éteres ( $C=C-O-R$ ), varios factores pueden estabilizar una determinada conformación respecto de otras. De esta manera, interacciones entre enlaces simples, dobles y pares de electrones libres, efectos estéricos, mesoméricos, inductimétricos y esteroelectrónicos y los momentos dipolares determinan la conformación. En el caso de los ángulos de torsión, en general A-B-C-D, la conformación depende de varias interacciones, como por ejemplo, si uno de los átomos centrales posee uno o más pares de electrones libres, el efecto anomérico generalizado puede tener una gran influencia en el valor del ángulo de torsión.

## **5.2-Sección experimental**

En esta sección se predicen mediante cálculos teóricos, las conformaciones más estables de vinil éteres. Se presentan las curvas de energía potencial en función de la variación de ángulos de torsión y los parámetros geométricos moleculares optimizados de las estructuras correspondientes a mínimos sobre la curva. Se calculan las energías potenciales relativas con respecto a la conformación de mínima energía. Los espectros IR teóricos serán comparados con las medidas

experimentales presentadas en el Capítulo 4 a fin de identificar y asignar las bandas observadas con los modos vibracionales correspondientes.

Todos los cálculos teóricos fueron efectuados con el programa Gaussian 03, bajo entorno Windows. Para el análisis conformacional de los compuestos de la familia de los vinil éteres, las geometrías se optimizaron mediante el método de Hartree-Fock (HF) en combinación con la base 6-31+G\* a lo largo de la curva de energía potencial variando alternativamente los ángulo de torsión  $\theta$  (C=C-O-C) y  $\phi$  (C-O-C-C) desde  $0^\circ$  a  $360^\circ$  en intervalos de  $10^\circ$ . Las optimizaciones de las geometrías fueron llevadas a cabo mediante relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Las frecuencias vibracionales teóricas corresponden en todos los casos a mínimos de energía para los cuales no existen frecuencias imaginarias.

## 5.3-Resultados

### 5.3.1-Análisis conformacional

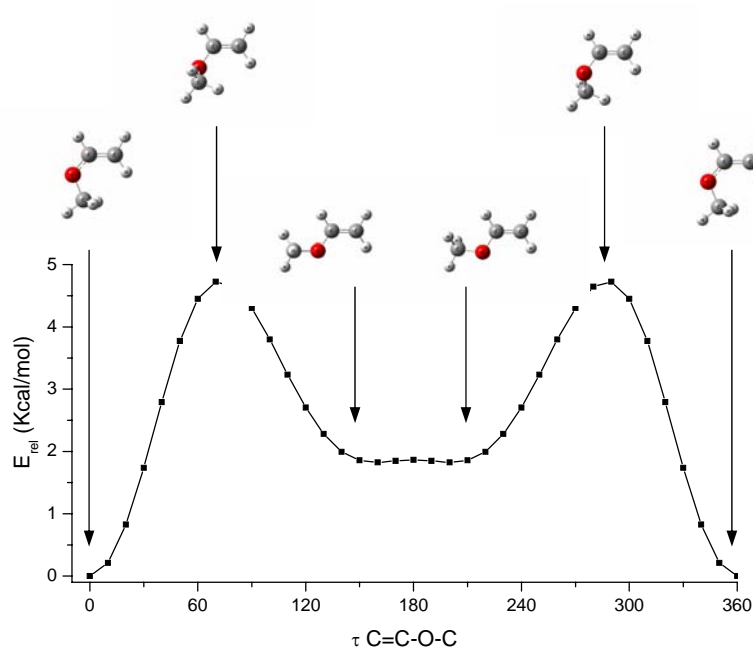
Las propiedades conformacionales de varias de las especies de menor tamaño del grupo de vinil éteres han sido ya estudiados (ver Leibold et al. (1998) como *review*). Basados en estos resultados se realizaron cálculos teóricos sobre los compuestos vinil éteres más pequeños de la serie de vinil éteres seleccionados en este trabajo a fin de definir la conformación más estable y el espectro vibracional teórico. La molécula de ODVE, seleccionada como compuesto modelo de los vinil éteres para los estudios espectroscópicos infrarrojos, consiste en un grupo vinoxil terminal unido a una larga cadena hidrocarbonada de 18 átomos de C. Según estudios teóricos previos (Lii, 1989; MacPhail, 1984; Maroncelli, 1982; Zerbi, 1987) sobre diversos *n*-alcanos y ácidos grasos de cadenas largas (16 a 22 átomos de C), se concluye que la estructura del esqueleto carbonado de estas moléculas en estado sólido adopta la conformación *anti* o *trans*-planar. Los espectros IR de esta serie de compuestos han sido bien descritos, así como el efecto de la presencia de grupos carboxílicos sobre la posición e intensidad de las bandas asignadas a las vibraciones de balanceo y deformación de los grupos metilenos.

**Metil vinil éter:** Es el compuesto de la familia de los vinil éteres más pequeño. Fue seleccionado como primer compuesto a estudiar para optimizar la conformación.

Con el objeto de encontrar las diferentes conformaciones correspondientes a mínimos de energía, se realizó un barrido de energía potencial en torno a la rotación alrededor del enlace C-O. Para ello se calculó la curva de energía potencial al variar el ángulo de torsión  $\theta$  desde  $0,0^\circ$  a  $360,0^\circ$  en intervalos de  $10^\circ$  usando el modelo HF/6-31+G\* (Figura 5-1). El ángulo de torsión  $\theta$  queda definido por el grupo C=C-O-C (C1-C4-O6-C7 en la Figura 5-2). En la curva de energía potencial de la Figura 5-1 se observan dos conformaciones que corresponden a mínimos de energía. Una forma *syn* de menor energía y una segunda conformación cercana a *anti*, que como puede observarse en la figura tiene multiplicidad 2. La forma *gauche* corresponde a un estado de transición.

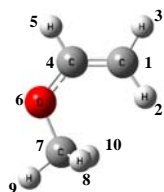
Las estructuras encontradas como mínimos de energía en la curva de energía potencial fueron posteriormente optimizadas por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. En la Tabla 5-1 se presentan los parámetros geométricos de las estructuras moleculares optimizadas de

los conforméros encontrados para la molécula de metil vinil éter: I- *syn* y II- cercana a *anti*. (Figura 5-2).

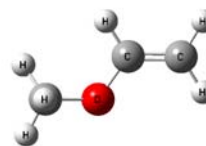


**Figura 5-1:** Curva de energía potencial de la molécula de metil vinil éter en función del ángulo de torsión C=C-O-C.

Estructura I: *syn*



Estructura II (multiplicidad 2):  
cercana a *anti*



**Figura 5-2:** Conformaciones de la molécula de metil vinil éter asociadas a mínimos de energía potencial. Conformación *syn* (estructura I), conformación cercana a *anti* (estructuras II).

En la Tabla 5-2 se listan las energías potenciales calculadas usando los métodos *ab initio* y de la teoría de funcionales de la densidad y la diferencia de energías de las conformaciones I y II presentadas en la Figura 5-2.

La estructura *syn* para el metil vinil éter calculada en este trabajo está en completo acuerdo con la determinada en estudios experimentales previos basados en espectroscopia de microondas (MW) así como en difracción de electrones en fase gaseosa (GED). A su vez, la estructura II ha sido también confirmada por estudios de espectroscopia Raman (estructura anticlinal de  $\theta = 138,0^\circ$ ) y por GED, en donde se observó un conformero de  $\theta > 150^\circ$ . Según la curva de energía potencial calculada en este trabajo (Figura 5-1), la molécula de metil vinil éter adopta la conformación II de mayor energía para los ángulos  $\theta = 160,0^\circ$  y  $200,0^\circ$ . Estos mínimos locales dobles están separados por una barrera de energía potencial muy baja, de  $0,04 \text{ Kcal mol}^{-1}$  a  $180,0^\circ$ . Este resultado está de acuerdo con estudios infrarrojos de alta resolución, que predicen la existencia de un potencial mínimo doble a  $\theta = \pm 160^\circ$  separados por una barrera de baja energía ( $0,03\text{-}0,17 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ). La diferencia de energía ( $\Delta E$ ) predicha en este trabajo entre las formas I y II es de  $1,83 \text{ Kcal mol}^{-1}$  para el nivel de teoría HF/6-31+G\*, en muy buen acuerdo con los valores experimentales de  $\Delta E$  derivados de estudios vibracionales:  $1,70$  y  $1,15 \text{ Kcal mol}^{-1}$  (Leibold, 1998).

**Etil vinil éter.** Es el segundo compuesto en orden de tamaño creciente de la serie de vinil éteres. La presencia del segundo grupo metilo en el sustituyente R define un nuevo ángulo de torsión ( $\phi$ ) del grupo C-O-C-C (Figura 5-3). Con el objeto de predecir las conformaciones correspondientes a mínimos de energía, se debe considerar no solo la variación de energía potencial en torno al ángulo de torsión ( $\theta$ ) del grupo C=C-O-C, sino también se debe tener en cuenta el ángulo de torsión  $\phi$ . Para ello se realizaron tres curvas diferentes de energía potencial, para cada una de las cuales el valor inicial de  $\theta$  ( $\theta_{\text{inicial}}$ ) correspondió a las conformaciones *anti*, *syn* y *gauche*, respectivamente. En cada una de las tres curvas, se varió el ángulo de torsión  $\phi$  desde  $0,0$  a  $180,0^\circ$  en intervalos de  $10^\circ$  usando nuevamente el modelo HF/6-31+G\*.

**Tabla 5-1:** Parámetros geométricos optimizados para los conformeros I y II de la molécula de metil vinil éter utilizando dos modelos teóricos diferentes.

estructura <sup>a</sup>	I-syn		II-cercana a anti	
	HF/6-31+G*	B3LYP/6-311++G**	HF/6-31+G*	B3LYP/6-311++G**
Longitudes de enlace <sup>b</sup>				
C1-H2	1,0733	1,0813	1,0745	1,0827
C1-H3	1,0733	1,0814	1,0733	1,0810
C1-C4	1,3244	1,3351	1,3194	1,3308
C4-H5	1,0738	1,0843	1,0785	1,0888
C4-O6	1,3398	1,3557	1,3472	1,3608
O6-C7	1,4009	1,4225	1,4013	1,4233
C7-H8	1,0848	1,0955	1,0863	1,0961
C7-H9	1,0793	1,0886	1,0795	1,0889
C7-H10	1,0848	1,0955	1,0857	1,0958
Ángulos de enlace <sup>c</sup>				
H2-C1-H3	117,3	117,5	118,6	118,8
H2-C1-C4	123,9	123,8	121,5	121,5
H3-C1-C4	118,8	118,7	119,9	119,7
C1-C4-H5	121,4	122,0	121,9	122,1
C1-C4-O6	128,4	128,3	122,9	122,6
H5-C4-O6	110,2	109,7	115,2	115,3
C4-O6-C7	118,6	117,2	116,3	115,6
O6-C7-H8	110,9	110,9	111,0	111,2
O6-C7-H9	106,5	106,2	106,9	106,5
O6-C7-H10	110,9	110,9	111,0	111,2
H8-C7-H9	109,5	109,7	109,2	109,2
H8-C7-H10	109,5	109,3	109,3	109,5
H9-C7-H10	109,5	109,7	109,3	109,2
Ángulos dihedros <sup>c</sup>				
H2-C1-C4-H5	180,0	180,0	179,9	179,9
H2-C1-C4-O6	0,0	0,0	-1,7	-0,9
H3-C1-C4-H5	0,0	0,0	-1,0	-0,5
H3-C1-C4-O6	180,0	180,0	177,4	178,7
H5-C4-O6-C7	180,0	180,0	-22,8	-7,7
C4-O6-C7-H8	60,9	60,8	57,7	57,8
C4-O6-C7-H9	-180,0	-180,0	176,6	176,6
C4-O6-C7-H10	-60,9	-60,8	-64,2	-64,5
$\theta$ (C1-C4-O6-C7)	0,0	0,0	158,7	173,0

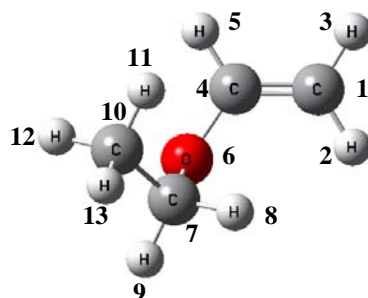
<sup>a</sup> Numeración de átomos de acuerdo con la Figura 5-2, <sup>b</sup> longitudes de enlaces en angstroms, <sup>c</sup> ángulos de enlace y dihedros en grados.



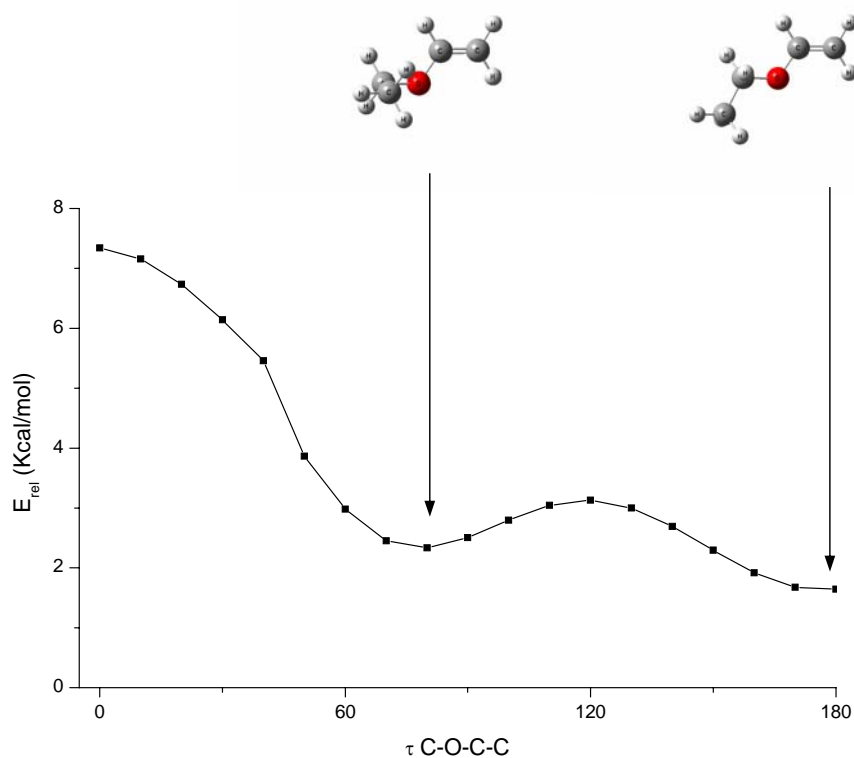
**Tabla 5-2:** Energías potenciales calculadas y diferencias de energías para las formas I y II de la molécula de metil vinil éter.

estructura	HF/6-31+G*			B3LYP/6-311++G**		
	E (Hartree)	$\Delta E$ (Kcal/mol)	$\theta$ C=C-O-C	E (Hartree)	$\Delta E$ (Kcal/mol)	$\theta$ C=C-O-C
I <i>syn</i>	-191,922601785	0,00	0,0	-193,176799223	0,00	0,0
II cercana a <i>anti</i>	-191,919691664	1,83	158,7	-193,173676373	1,96	173,0

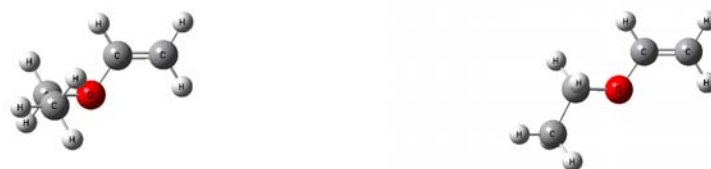
En el primer barrido de energía potencial (Figura 5-4) se partió de la conformación cercana a *anti* para la torsión C=C-O-C ( $\theta_{\text{inicial}}=160,0^\circ$ ). Se obtuvieron así dos conformaciones asociadas a los mínimos de energía potencial: la estructura I presenta una conformación cercana a *anti* para la torsión C=C-O-C y *gauche* para la torsión del grupo C-O-C-C. Se denomina entonces *anti-gauche* ( $\theta=-160,1^\circ$  y  $\phi=78,4^\circ$ ). La segunda estructura (II) es, de la misma manera, *anti-anti* ( $\theta=158,3^\circ$  y  $\phi=176,4^\circ$ ) (Figura 5-5).



**Figura 5-3:** Numeración de los átomos en la molécula de etil vinil éter en la conformación *gauche-gauche*



**Figura 5-4:** Curva de energía potencial de la molécula de etil vinil éter en función del ángulo de torsión  $\phi$  del grupo C-O-C-C partiendo de la conformación cercana a *anti* para la torsión del ángulo  $\theta$  del grupo C=C-O-C.

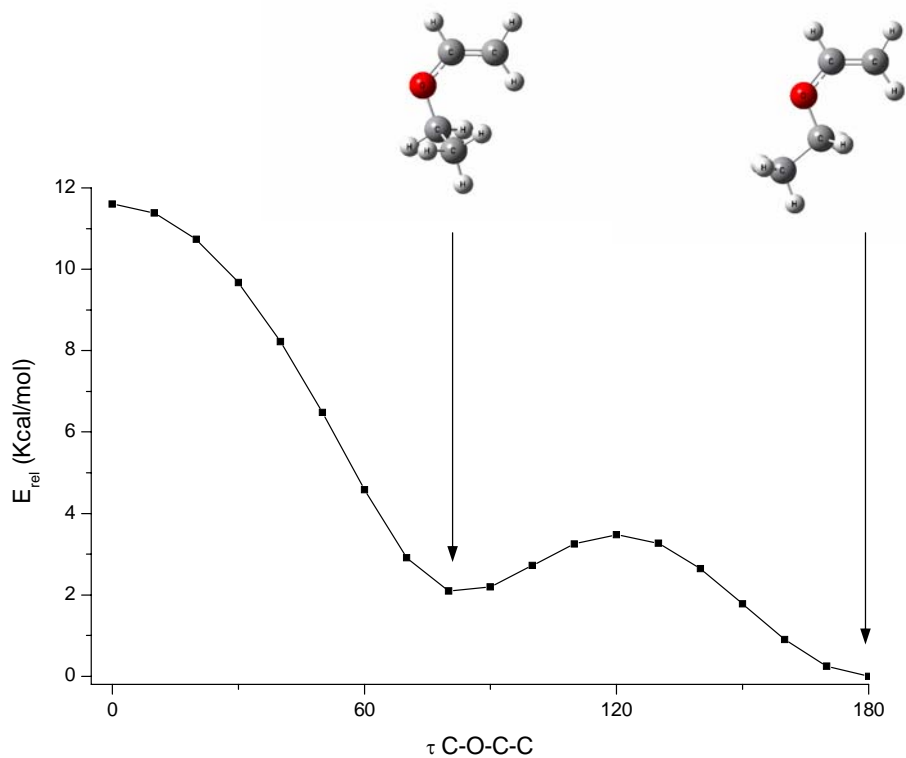


Estructura I (*anti-gauche*)

Estructura II (*anti-anti*)

**Figura 5-5:** Estructuras de la molécula de etil vinil éter correspondientes a mínimos de energía potencial partiendo de la conformación cercana a *anti* para la torsión C=C-O-C.

La Figura 5-6 muestra la curva de energía potencial en un barrido del ángulo torsión  $\phi$  del grupo C-O-C-C partiendo de la conformación *syn* para la torsión C=C-O-C ( $\theta_{inicial}=0,0^\circ$ ). En la Figura 5-7 se representan las estructuras conformacionales asociadas a los mínimos de energía potencial de dicho barrido.



**Figura 5-6:** Curva de energía potencial de la molécula de etil vinil éter en función del ángulo de torsión C-O-C-C partiendo de la conformación *syn* para la torsión del ángulo C=C-O-C.



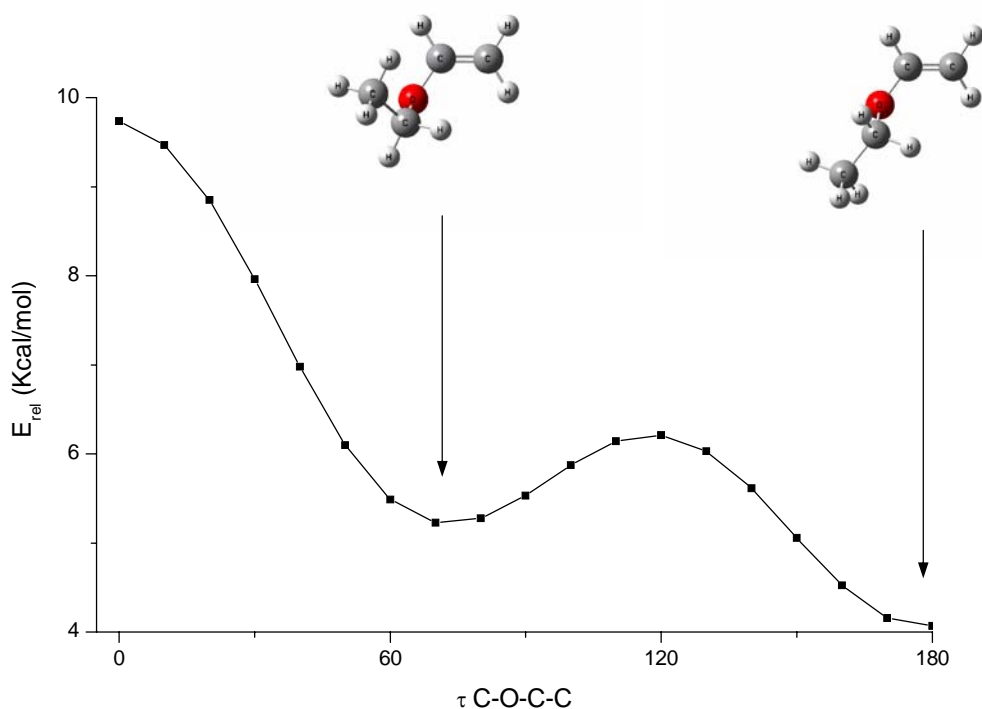
Estructura III (*syn-gauche*)

Estructura IV (*syn-anti*)

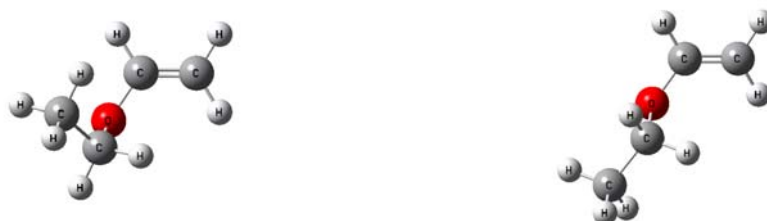
**Figura 5-7:** Estructuras de la molécula de etil vinil éter correspondientes a mínimos de energía potencial partiendo de la conformación *syn* para el ángulo de torsión C=C-O-C.

Las dos conformaciones, III y IV, asociadas a los mínimos de energía potencial corresponden a las geometrías *syn-gauche* ( $\theta=-0,9^\circ$  y  $\phi=83,9^\circ$ ) y *syn-anti* ( $\theta=0,0^\circ$  y  $\phi=180,0^\circ$ ).

Las Figuras 5-8 y 5-9 muestran los resultados de los cálculos de energía potencial aplicados a la molécula de etil vinil éter pero partiendo de la conformación *gauche* para la torsión C=C-O-C ( $\theta_{\text{inicial}}=90,0^\circ$ ).



**Figura 5-8:** Curva de energía potencial de la molécula de etil vinil éter en función del ángulo de torsión C-O-C-C partiendo de la conformación *gauche* para la torsión del ángulo C=C-O-C.



Estructura V (*gauche-gauche*)

Estructura IV (*gauche-anti*)

**Figura 5-9:** Estructuras de la molécula de etil vinil éter correspondientes a mínimos de energía potencial partiendo de la conformación *gauche* para la torsión C=C-O-C.

Las estructuras correspondientes a los mínimos en los barridos de energía potencial fueron posteriormente optimizadas por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. En la Tabla 5-3 se presentan los parámetros geométricos de las estructuras moleculares optimizadas de los conformeros encontrados para la molécula de etil vinil éter de acuerdo a la numeración de los átomos mostrada en la Figura 5-3. Las dos conformaciones, V y VI, asociadas a los mínimos de energía potencial y correspondientes a las geometrías *gauche-gauche* y *gauche-anti* convergen a las conformaciones I (*anti-gauche*) y II (*anti-anti*), respectivamente.

**Tabla 5-3:** Parámetros geométricos optimizados para los conformeros encontrados de la molécula de etil vinil éter usando la aproximación HF/6-31+G\*.

Estructura <sup>a</sup>	I-cercana a <i>anti-gauche</i>	II-cercana a <i>anti-anti</i>	III- <i>syn-gauche</i>	IV- <i>syn-anti</i>
Longitudes de enlace <sup>b</sup>				
C1-H2	1,0745	1,0745	1,0732	1,0732
C1-H3	1,0734	1,0734	1,0734	1,0734
C1-C4	1,3197	1,3197	1,3244	1,3247
C4-H5	1,0786	1,0784	1,0741	1,0741
C4-O6	1,3460	1,3463	1,3403	1,3394
O6-C7	1,4088	1,4081	1,4108	1,4073
C7-H8	1,0810	1,0868	1,0842	1,0858
C7-H9	1,0874	1,0874	1,0813	1,0858
C7-C10	1,5199	1,5142	1,5206	1,5147
C10-H11	1,0852	1,0842	1,0833	1,0842
C10-H12	1,0844	1,0840	1,0845	1,0842
C10-H13	1,0864	1,0859	1,0864	1,0860
Ángulos de enlace <sup>c</sup>				
H2-C1-H3	118,6	118,6	117,2	117,3
H2-C1-C4	121,6	121,5	124,2	123,9
H3-C1-C4	119,9	119,9	118,6	118,7
C1-C4-H5	121,7	121,8	120,9	121,3
C1-C4-O6	123,1	122,9	129,4	128,6
H5-C4-O6	115,2	115,3	109,8	110,2
C4-O6-C7	117,4	116,6	120,6	119,1
O6-C7-H8	105,4	109,5	109,8	109,4
O6-C7-H9	109,5	109,5	104,8	109,4
O6-C7-C10	112,3	108,4	112,3	108,0
H8-C7-H9	107,8	108,1	107,8	108,2
H8-C7-C10	110,6	110,8	111,7	110,9
H9-C7-C10	110,9	110,7	110,1	110,9
C7-C10-H11	111,5	110,6	111,9	110,7
C7-C10-H12	110,4	110,6	110,2	110,7
C7-C10-H13	110,1	110,1	109,8	110,1
H11-C10-H12	108,2	108,4	108,3	108,4
H11-C10-H13	108,1	108,6	108,3	108,5
H12-C10-H13	108,5	108,5	108,3	108,5
Ángulos dihedros <sup>c</sup>				
H2-C1-C4-H5	-179,9	179,9	179,3	-180,0
H2-C1-C4-O6	2,1	-1,7	-1,1	0,0
H3-C1-C4-H5	1,0	-1,0	-0,5	0,0
H3-C1-C4-O6	-177,0	177,4	179,0	-180,0
H5-C4-O6-C7	21,8	-23,2	178,7	180,0
C4-O6-C7-H8	-161,1	-62,7	-41,0	59,2
C4-O6-C7-H9	-45,4	55,6	-156,6	-59,2
O6-C7-C10-H11	-62,7	-60,1	-62,4	-60,1
O6-C7-C10-H12	57,6	59,9	58,2	60,1
O6-C7-C10-H13	177,4	179,9	177,4	180,1
H8-C7-C10-H11	179,9	179,8	61,5	59,8
H8-C7-C10-H12	-59,9	-60,2	-178,0	180,0
H8-C7-C10-H13	59,9	59,7	-58,8	-60,1
H9-C7-C10-H11	60,3	59,9	-178,8	-179,9
H9-C7-C10-H12	-179,5	180,0	-58,3	-59,7
H9-C7-C10-H13	-59,7	-60,1	61,0	60,2
θC=C-O-C (C1-C4-O6-7)	-160,1	158,3	-0,9	0,0
ΦC-O-C-C (C4-O6-C7-10)	78,4	176,4	83,9	180,0

<sup>a</sup> Numeración de átomos de acuerdo con la Figura 5-3, <sup>b</sup> longitudes de enlaces en angstroms, <sup>c</sup> ángulos de enlace y dihedros en grados.

En la Tabla 5-4 se presentan las energías potenciales calculadas utilizando la aproximación HF/6-31+G\* y las diferencias de energía potencial en relación al conformero de mínima energía de todos los conformeros presentados en las Figuras 5-5, 5-7 y 5-9.

**Tabla 5-4:** Energías potenciales calculadas y diferencias de energías para todas las conformaciones de la molécula de etil vinil éter.

HF/6-31+G*					
	Estructura	E	$\Delta E$	$\theta$	$\phi$
	( $\theta-\phi$ )	(Hartree)	(Kcal/mol)	C=C-O-C	C-O-C-C
I	anti-gauche	-230,95912705	2,33	160,1	78,4
II	anti-anti	-230,96023924	1,63	158,3	176,4
III	syn-gauche	-230,95957224	2,05	-0,9	83,9
IV	syn-anti	-230,96283741	0,00	0,0	180,0
V	gauche-gauche	converge a la estructura I			
VI	gauche -anti	converge a la estructura II			

Estudios de MW (Owen, 1979) sobre la molécula de etil vinil éter fueron interpretados en términos del conformero *syn* planar ( $\theta = 0,0^\circ$  para el grupo C=C-O-C) únicamente. En la comparación realizada por Leibold (1998) sobre los parámetros geométricos de metil, etil, propenil y *ter*-butil vinil éteres, se presenta la preferencia de los primeros congéneres (metil y etil vinil éter) por la conformación *syn* sobre la *anti*. Los posibles factores que dirigen esta tendencia serán discutidos más adelante (Sección 5.4).

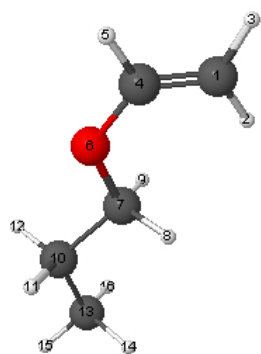
**Propil vinil éter.** Es el tercer compuesto en orden de tamaño creciente de la serie de vinil éteres. La presencia de un tercer grupo metilo en el sustituyente R agrega un tercer ángulo de torsión  $\tau$  O-C-C-C al análisis conformacional. Siguiendo el criterio adoptado para la optimización de las geometrías moleculares de los dos congéneres precedentes, se realizaron barridos de energía potencial para las distintas conformaciones posibles del propil vinil éter. Se consideraron los siguientes valores para el ángulo de torsión  $\theta$  (C=C-O-C):  $0,0^\circ$  (*syn*),  $180,0^\circ$  (*anti*) y  $160,0^\circ$  (cercana a *anti*) y para el ángulo de torsión  $\phi$  (C-O-C-C):  $180,0^\circ$  (*anti*) y  $60,0^\circ$  (*gauche*) partiendo de los conformeros más estables de la molécula de etil vinil éter. Para cada conformación asociada a la combinación de los valores seleccionados para los ángulos  $\theta-\phi$ , se llevó a cabo un barrido de energía potencial del tercer ángulo de torsión  $\tau$  (O-C-C-C) de  $0,0^\circ$  a  $180,0^\circ$  en intervalos de  $10^\circ$ . Se hallaron 4 estructuras asociadas a los mínimos de energía en las curvas de energía potencial, las cuales fueron posteriormente optimizadas por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos (Figura 5-10). En la Tabla 5-5 se presentan las energías

potenciales, la diferencia de energía potencial y los valores ángulos de torsión de las geometrías moleculares optimizadas de los conformeros de mínima energía encontrados para la molécula de propil vinil éter.

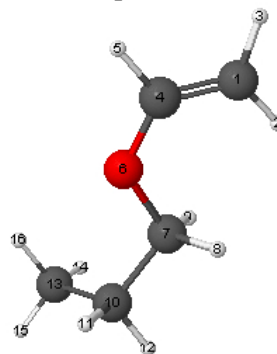
**Tabla 5-5:** Energías potenciales calculadas, diferencias de energías y ángulos de torsión en grados para todas las conformaciones de la molécula de propil vinil éter.

HF/6-31+G*						
Estructura	E	$\Delta E$	$\theta$	$\phi$	$\tau$	
( $\theta-\phi-\tau$ )	(Hartree)	(Kcal/mol)	C=C-O-C	C-O-C-C	O-C-C-C	
I <i>syn-anti-anti</i>	-269,99777528	0,00	0,0	180,0	180,0	
II <i>syn-anti-gauche</i>	-269,99768366	0,06	-0,1	-179,7	63,8	
III cercana a <i>anti-anti-anti</i>	-269,99520090	1,61	158,2	176,0	180,0	
IV cercana a <i>anti-anti-gauche</i>	-269,99511153	1,67	160,0	177,0	63,6	

Estructura I: *syn-anti-anti*

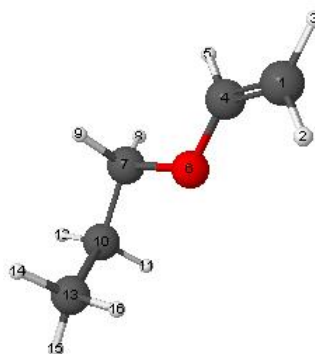
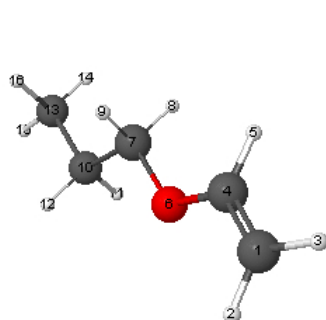


Estructura II: *syn-anti-gauche*  
(multiplicidad 2)



Estructura III: cercana a *anti-anti-anti*

Estructura IV: cercana a *anti-anti-gauche*



**Figura 5-10:** Conformaciones de la molécula de propil vinil éter asociadas a los mínimos en la curvas de energía potencial utilizando el modelo teórico HF/6-31+G\*

**Octadecil vinil éter.** Es el congéner vinil éter seleccionado para el estudio de reacciones con ozono en fase heterogénea. El gran número de átomos de la molécula de ODVE impide en la práctica el análisis teórico de todas las conformaciones posibles, debido al excesivo costo

computacional y de tiempo. Para reducir esta limitación, el estudio conformacional para el grupo vinoxi se acotó a la optimización de todas las conformaciones posibles derivadas de los parámetros geométricos obtenidos de los congéneres anteriores. Así, se optimizaron todas las conformaciones producto de las combinaciones de los siguientes valores para los ángulos de torsión:  $\theta$  (C=C-O-C):  $0,0^\circ$  (*syn*),  $180,0^\circ$  (*anti*) y  $160,0^\circ$  (cerca a *anti*);  $\phi$  (C-O-C-C):  $180,0^\circ$  (*anti*) y  $90,0^\circ$  (*gauche*) y  $\tau$  (O-C-C-C):  $180,0^\circ$  (*anti*),  $90,0^\circ$  (*gauche*) y  $60,0^\circ$ . Para la cadena hidrocarbonada de 18 átomos de C se consideró únicamente la conformación *anti* (*trans-planar*) para todos los ángulos de torsión C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>). La aproximación seleccionada para este estudio fue RHF/3-21G. Los dos conformeros más estables (estructuras I y II, tabla 5-6) hallados por el método anterior fueron posteriormente optimizados utilizando el modelo HF/6-31+G\* a fin de comparar los parámetros geométricos del grupo vinoxi con los ya calculados para los congéneres menores (Tabla 5-10). La optimización de la geometría se llevó a cabo por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Las energías potenciales, las diferencias de energía potencial y los valores de ángulos de torsión para las conformaciones optimizadas se presentan en la Tabla 5-6. Las estructuras moleculares optimizadas se presentan en la Figura 5-11.

**Tabla 5-6:** Energías potenciales calculadas y diferencias de energías para todas las conformaciones optimizadas de la molécula de octadecil vinil éter usando la aproximación RHF/3-21G.

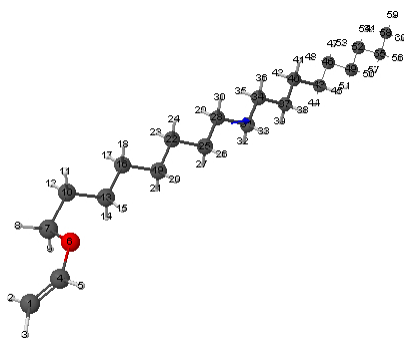
RHF/3-21G						
Estructura	E	$\Delta E$	$\theta$	$\phi$	$\tau$	
( $\theta$ - $\phi$ - $\tau$ )	(Hartree)	(Kcal/mol)	C=C-O-C	C-O-C-C	O-C-C-C	
I <i>syn-anti-63°</i>	-850,78708581	0,00	-0,5	-178,7	61,2	
II <i>syn-anti-anti</i>	-850,78609100	0,62	0,0	180,0	180,0	
III <i>syn-gauche-60°</i>	-850,78508021	1,26	0,9	82,4	58,0	
IV <i>syn-gauche-anti</i>	-850,78420645	1,81	0,8	82,6	177,8	
V <i>150°-gauche-60°</i>	-850,78221014	3,06	152,8	78,2	57,7	
VI <i>150°-anti-60°</i>	-850,78215673	3,09	148,6	174,4	60,9	
VII <i>150°-gauche-anti</i>	-850,78117336	3,71	-154,9	79,2	177,5	
VIII <i>150°-anti-anti</i>	-850,78112884	3,74	149,4	171,4	179,6	

De acuerdo a los resultados de los cálculos realizados, existen varios conformeros de energía similar. Esto nos indica que la molécula presentaría flexibilidad conformacional alrededor del grupo vinoxi. El término “flexibilidad conformacional” es usado ampliamente en química biológica para describir la posibilidad de las grandes moléculas, como proteínas y ácidos grasos, de adoptar varias conformaciones a una temperatura dada. Esta propiedad juega un rol importante

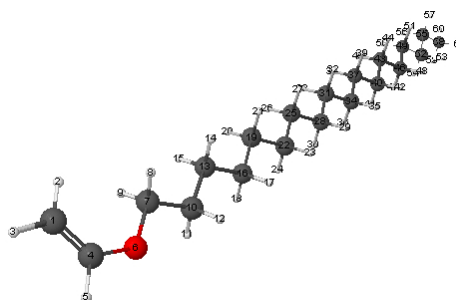


en la definición de la reactividad biológica y funcionalidad de estas moléculas (Feller, 2001; Pogocki, 2001; Thompson, 1997).

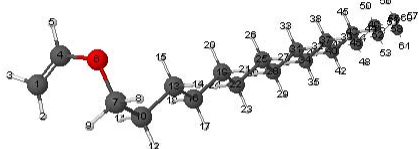
Estructura I: *syn-anti-63°*



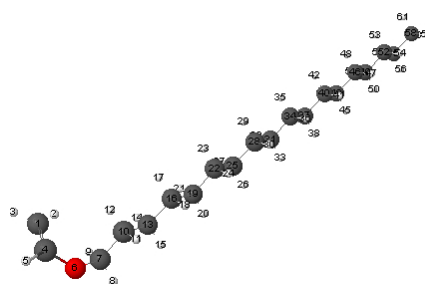
Estructura II: *syn-anti-anti*



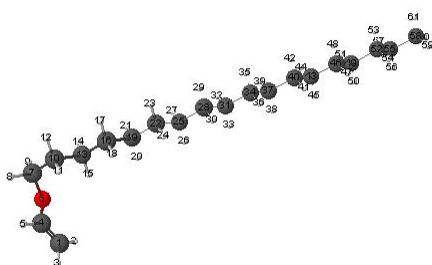
Estructura III: *syn-gauche-60°*



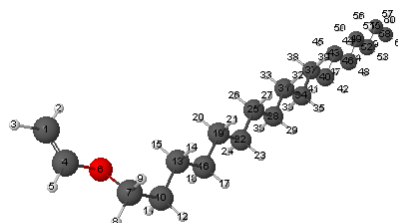
Estructura IV: *syn-gauche-anti*



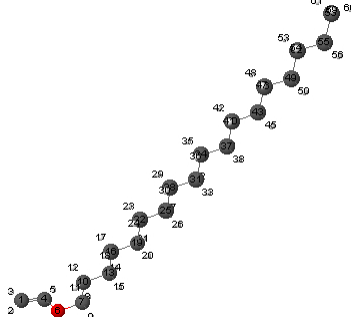
Estructura V: *150°-gauche-60°*



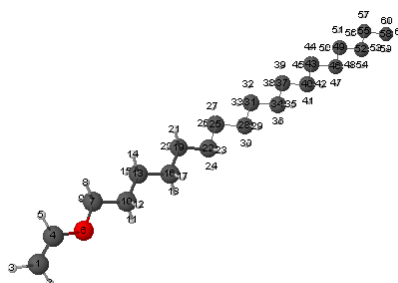
Estructura VI: *150°-anti-60°*



Estructura VII: *150°-gauche-anti*



Estructura VIII: *150°-anti-anti*



**Figura 5-11:** Conformaciones del grupo vinoxí de la molécula de octadecil vinil éter correspondientes a los mínimos de energía potencial usando la aproximación RHF/3-21+G. La configuración de la cadena hidrocarbonada de 18 átomos de C es *anti*.

### 5.3.1.1-Análisis de la abundancia relativa de los conformeros de ODVE- Distribución de Boltzmann

La distribución de Boltzmann es la estadística que rige la distribución de un conjunto de partículas en función de los posibles valores de energía, bajo el supuesto no-cuántico de que los números de ocupación de cada estado disponible son pequeños comparados con el número máximo de ocupación.

Sea un sistema formado por  $N$  partículas, las cuales pueden ocupar un conjunto de niveles discretos de energía  $E_0, E_1, E_2, \dots$ , y sean  $n_0, n_1, n_2, \dots$  el número de partículas en cada nivel a una temperatura dada  $T$ . La relación entre los números de partículas  $n_i$  en cada nivel de energía y la energía  $E_i$  de ese nivel, se expresa por la fórmula de la estadística clásica (ecuación 32):

$$\frac{n_i}{N} = c \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (32)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann  $1,3806 \cdot 10^{-23}$  J/K.

El valor de la constante  $c$  se determina a partir de la condición de que la suma de todos los números  $n_i/N$  debe ser igual a la unidad: La energía media  $\langle E \rangle$  del sistema se expresa como (ecuación 33):

$$\langle E \rangle = \sum_0^{N-1} n_i E_i \quad (33)$$

Por lo tanto, el valor de  $n_i/N$  queda expresado como (ecuación 34):

$$\frac{n_i}{N} = \frac{\exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}{\sum_0^{N-1} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)} \quad (34)$$

donde:

$n_i$  = Número de partículas en el estado  $i$ -ésimo (número de ocupación).

$N$  = Número total de partículas del sistema.

$E_i$  = Energía del estado  $i$ -ésimo [J].

$T$  = Temperatura [K]

Si se consideran la existencia de estados degenerados (degeneración), o sea diferentes estados con la misma energía, que por lo tanto, contribuirán en la misma magnitud a la energía media total, entonces la distribución de Boltzmann se escribe como sigue (ecuación 35):

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)}{\sum_0^{N-1} g_i \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)} \quad (35)$$

donde  $g_i$  = Número de ocupación máximo del estado  $i$ -ésimo.

En la Tabla 5-7 se presentan los resultados del análisis según la distribución de Boltzmann de los conformeros de ODVE en fase gaseosa.

**Tabla 5-7:** Abundancias relativas calculadas para los conformeros en fase gaseosa de octadecil vinil éter a 298,15K.  $E_i$  en J.

	Estructura	$\exp(-E_i/kT)$	multiplicidad	$n_i/N$
I	syn-anti-63°	1,000	1	0,653
II	syn-anti-anti	0,349	1	0,228
III	syn-gauche-60°	0,120	1	0,078
IV	syn-gauche-anti	0,047	1	0,031
V	150°-gauche-60°	0,006	1	0,004
VI	150°-anti-60°	0,005	1	0,004
VII	150°-gauche-anti	0,002	1	0,001
VIII	150°-anti-anti	0,002	1	0,001

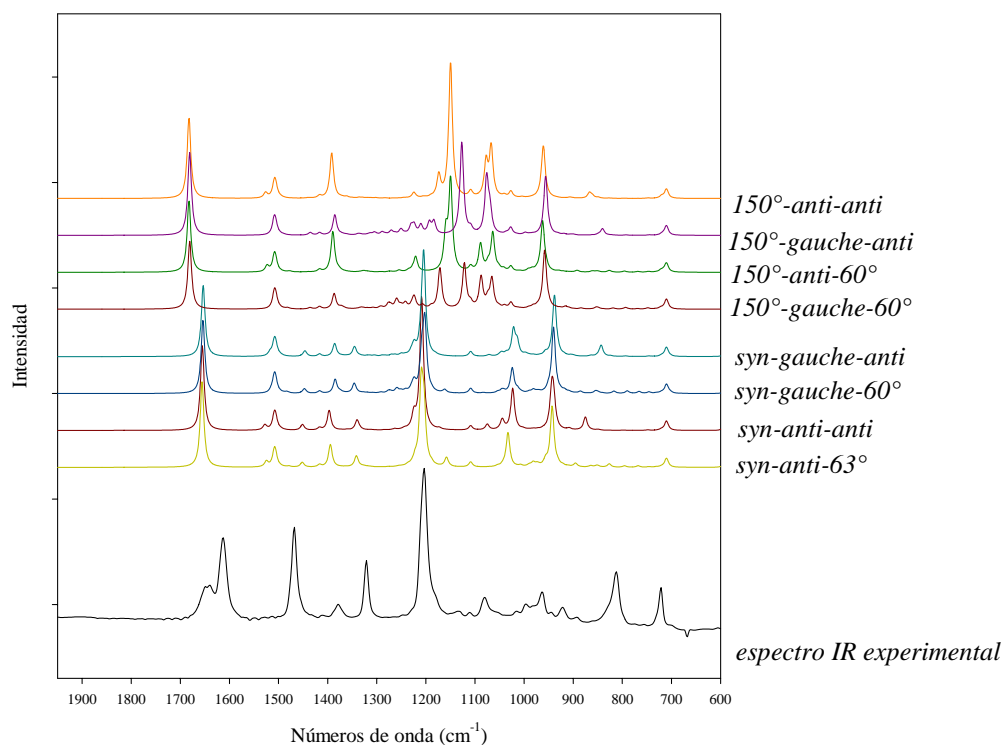
Del análisis de los cálculos teóricos de los congéneres vinil éteres aquí estudiados, se desprende que la conformación *syn* para el ángulo  $\theta$  (C=C-O-C) es la más estable en fase gaseosa. La conformación de preferencia para el ángulo  $\phi$  del grupo C-O-C-C es *anti*. El valor del ángulo O-C-C-C en el conformero más estable es de 63° y a partir de este punto, la cadena hidrocarbonada adopta una conformación trans-planar.

### 5.3.2-Análisis vibracional teórico

En esta sección se comparan los resultados de los espectros vibracionales experimentales de ODVE presentados en el Capítulo 4 de este trabajo con los obtenidos a partir de los cálculos computacionales y se asignan a los números de onda observados, los modos vibracionales correspondientes.

En la Figura 5-13 se presentan los espectros vibracionales teóricos de los conformeros correspondientes a mínimos de energía de la molécula de ODVE junto con el espectro de absorción IR experimental en fase sólida. Para realizar la asignación de las bandas de absorción a los modos vibracionales se debe considerar que, debido a la flexibilidad conformacional de la

molécula de ODVE, el espectro vibracional experimental será una sumatoria ponderada de los espectros vibracionales de cada uno de los conforméromos que co-existen a una temperatura dada.

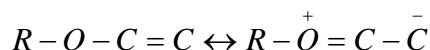


**Figura 5-13:** Espectro IR experimental de ODVE en fase sólida y espectros vibracionales teóricos calculados a nivel de teoría RHF/3-21G para las conformaciones correspondientes a los mínimos de energía. Los espectros teóricos fueron multiplicados por 0,9.

La abundancia relativa de cada conformero en fase gaseosa quedará expresada por la distribución de Boltzman, que describe la dependencia exponencial entre la energía de un nivel determinado y el número de partículas de cada conformero que poseen esa energía potencial determinada a una temperatura dada (Sección 5.3.1.1).

## 5.4-Discusión

Al revisar la literatura presentada a lo largo de este capítulo sobre la conformación molecular de los congéneres de menor tamaño de los vinil éteres, se encuentra que la conformación más estable depende directamente de la naturaleza del sustituyente R unido al átomo de O. Como fue mencionado en el Capítulo 2 de este trabajo, la conjugación del par de electrones libres del átomo de O con el doble enlace  $\pi$  (conjugación p- $\pi$  efectiva en el sistema vinoxi) determina en gran medida la conformación de los alquil vinil éteres. Esta interacción puede ser también representada por el equilibrio de resonancia:



A primera vista, esta interacción debería favorecer de igual manera a ambas formas, *syn* y *anti*, de C=C-O-C. Una posible explicación de la preferencia observada de la forma *syn* sobre la *anti* podría residir en la interacción positiva entre los orbitales de los H del sustituyente R con el sistema  $\pi$  (Bernardi, 1976).

**Tabla 5-9:** Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignaciones de las bandas de absorción IR de los espectros vibracionales experimental y teóricos de la molécula de ODVE.

Experimental	RHF/3-21G		Modo vibracional
	$\theta$ (C=C-O-C)		
	<i>syn</i> *	<i>150</i> °*	
3119	3088	3090	$\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>terminal</sub>
2956	2951	2953	} $\nu_{as/s}$ (CH <sub>2</sub> ) $\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>terminal</sub>
2913	2933	2931	
2872	2912	2904	
2850	2880	2880	
1640		1681	} $\nu$ (C=C)
1609	1656		
1468	1508	1508	$\delta_{as/s}$ (CH <sub>2</sub> ) y $\delta_{as/s}$ (C=C-H) <sub>vinoxi</sub>
1378	1394		
1321	1342	1390	
1204	1210	1150	$\nu_{as}$ (C-O-C)
1080		1087	} <i>twisting</i> (CH <sub>2</sub> ) $\delta_{out\ of\ plane}$ (C=C-H) <sub>vinil</sub> $\nu$ (C-O-C) y $\nu_s$ (C-C-C) <i>rocking</i> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> (n>3)
996	1033	1066	
963			
922			
812	943	958	$\delta_{out\ of\ plane}$ (C=C-H) <sub>vinil</sub>
721	710	710	<i>rocking</i> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> (n>3)

\*Los valores de números de ondas calculados por el método HF fueron multiplicados por un factor de 0,9.

Los resultados del análisis de átomos en moléculas por teoría cuántica realizados por Vila y Mosquera (2005) confirman que la conformación *syn* en el metil vinil éter se ve favorecida sobre la *anti* debido a una mayor localización de la población electrónica sobre el átomo de O en la estructura *syn*, consecuencia de las repulsiones estéricas entre los H del grupo metilo y del C(sp<sup>2</sup>). Leibold y Oberhammer (1998) mencionan el efecto anomérico generalizado como un factor

adicional sobre la estabilización de la forma *syn*. La interacción  $n_{\sigma}(\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$  en la forma *syn* debido al efecto anomérico confiere una estabilización de  $1,4 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  en comparación con la interacción  $n_{\sigma}(\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{C}-\text{H})$  en la forma *anti*. A su vez, según el análisis de orbitales de enlace naturales (Reed, 1988), la conjugación  $n_{\pi}(\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$  confiere una energía de estabilización a la forma *syn*  $3,3 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  mayor que a la forma *anti*. Por otro lado, los autores concluyen también que en los congéneres de vinil éteres con sustituyentes R voluminosos (p.e. *ter*-butilo), el efecto de repulsión entre los enlaces O-R y C-H del grupo vinilo en la forma eclipsada favorece las estructuras no planares. La forma *syn* en estos confórmeros se ve desfavorecida con respecto a la cercana a *anti*, anticlinal o ligeramente no planar. Bond y Schleyer (1990) concluyen que el efecto de hiperconjugación  $n \rightarrow \sigma^*$  y  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  carece de importancia en la determinación de la estructura en los compuestos vinoxi y afirman que el aumento del ángulo de enlace C=C-O observado en el confórmero *syn* con respecto al *anti* favorece la conjugación entre el par de electrones libres del O y el doble enlace. La diferencia de energía de conjugación del par de electrones libres del O con el doble enlace del metil vinil éter calculada por estos autores es de  $6,1 \text{ Kcal mol}^{-1}$  entre las formas *syn* y la *anti*. Sus estudios de orbitales naturales de enlace (*Natural Bond Orbital-NBO*) determinan finalmente que son las interacciones electrostáticas intramoleculares el factor determinante de la conformación en los compuestos vinoxi. Es, entonces, la combinación de los efectos estéricos, anoméricos y de conjugación, lo que finalmente estabiliza una conformación más que la otra en los vinil éteres. La diferencia de energía ( $\Delta E$ ) predicha en este trabajo entre las formas *syn* y casi-*anti* del metil vinil éter es de  $1,83 \text{ Kcal mol}^{-1}$  para el nivel de teoría HF/6-31+G\*. Para la molécula de etil vinil éter, el confórmero *syn-anti* presenta la conformación más estable, seguido por el confórmero *anti-anti* ( $\Delta E = 1,63 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ), el cual es más estable que el *syn-gauche* ( $\Delta E = 2,05 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ). Probablemente son las interacciones repulsivas de origen estérico entre los H del grupo etilo con aquellos del grupo vinilo en la configuración *gauche* para el ángulo  $\phi$ , el origen del aumento de energía para esta conformación. Finalmente se predice para el confórmero *anti-gauche* una  $\Delta E$  de  $2,33 \text{ Kcal mol}^{-1}$ .

La tabla 5-10 presenta una comparación de los parámetros geométricos involucrados en la conformación del grupo vinoxi para algunos de los vinil éteres. Los confórmeros *syn* muestran una configuración planar ( $\theta = 0,0^\circ$ ) para el grupo C=C-O-C, mientras que para el caso de los confórmeros que fueron inicialmente estudiados como *anti*, los cálculos predicen un estructura final que converge a anticlinal (o cercana a *anti*), con valores para el ángulo de torsión C=C-O-C,  $\theta$ , de  $158,7^\circ$  a  $160,1^\circ$ . Se observa una diferencia sistemática en los valores calculados del ángulo

de enlace C=C-O. Mientras que en los conformeros *syn* este valor es alrededor de 128°, en los conformeros con estructura cercana a *anti* cae a 122°-123°. Las distancias de enlace C=C predichas son ligeramente más cortas en las formas casi-*anti* que en las formas *syn*. La situación inversa se observa para los enlaces C(sp<sup>2</sup>)-O. Las longitudes predichas para los enlaces C(sp<sup>3</sup>)-O son similares para ambos casos (1,41Å) y en concordancia con la literatura (Leibold, 1998). Las diferencias geométricas, así como la preferencia de la forma *syn* sobre la forma cercana a *anti*, tendrían su base en los efectos conjugativos ( $n_{\pi}(\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$ ) y anoméricos ( $n_{\sigma}(\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{C}-\text{H})$ ) explicados anteriormente (Reed, 1988).

Los cálculos teóricos para la molécula de propilvinil éter predicen la existencia de dos conformeros: I (*syn-anti-anti*) y II (*syn-anti-gauche*), de aproximadamente la misma energía potencial ( $\Delta E_{\text{I-II}} = 0,06 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ) (Tabla 5-5). En estos conformeros, la diferencia estructural se encuentra en la posición relativa del tercer grupo metilo en el sustituyente propilo, que cambia con respecto al plano del resto de la molécula C=C-O-C-C. En la estructura I, todos los átomos de C yacen en un único plano molecular, mientras que en la estructura II, el enlace C-C terminal del grupo propilo se encuentra a 63,85° del plano molecular. En ambos casos, los cálculos teóricos predicen los valores similares de los parámetros geométricos del grupo vinoxí para ambas estructuras, I y II (Tabla 5-10). La misma situación se aprecia entre las estructuras III (cercana a *anti-anti-anti*) y IV (cercana a *anti-anti-gauche*). Esto indica que, al nivel de teoría utilizado en estos cálculos, la posición del tercer grupo metilo tiene mínima influencia en la geometría del grupo vinoxí, como también en la energía potencial de la molécula. De ahí, se concluye que, para los mismos valores de ángulos de torsión  $\theta$  y  $\phi$ , o sea, la misma conformación, las intensidades de los efectos conjugativos y anoméricos descritos para el grupo C=C-O no se verán afectadas en gran medida por la posición espacial del CH<sub>3</sub> terminal del grupo propilo.

Finalmente, y dado que el conformero II de la molécula de propilvinil éter presenta una multiplicidad 2, será el más abundante en fase gaseosa (61,7%), pero seguido de una proporción no despreciable del conformero I (34%), según lo predicho por la ecuación de Boltzman a 298,15K (Sección 5.3.1.1.1).

Para la molécula de ODVE, los cálculos teóricos predicen varios conformeros estables. Esta situación se origina en la flexibilidad conformacional de esta molécula alrededor del grupo vinoxí. Como consecuencia de esto último, se debe considerar la distribución estadística de los posibles conformeros a la hora de analizar el espectro vibracional, ya que el espectro experimental será una sumatoria ponderada de los espectros de todos los conformeros sobre su abundancia relativa.

**Tabla 5-10:** Comparación de los parámetros geométricos del grupo vinoxil de las conformaciones de mínima energía de algunos vinil éteres.

	C=C	C(sp <sup>2</sup> )-O	O-C(sp <sup>3</sup> )	C=C-O	C-O-C	C=C-O-C
<b>MeOC(H)=CH<sub>2</sub></b>						
<i>syn</i> <sup>a</sup>	1,3244	1,3398	1,4009	128,4	118,6	0,0
<i>syn</i> <sup>c</sup>	1,3391	1,3501	1,4201	128,0	116,1	0,0
cercana a- <i>anti</i> <sup>a</sup>	1,3194	1,3472	1,4013	122,9	116,3	158,7
<b>EtOC(H)=CH<sub>2</sub></b>						
<i>syn-anti</i> <sup>a</sup>	1,3247	1,3394	1,4073	128,6	119,1	0,0
<i>syn-gauche</i> <sup>a</sup>	1,3244	1,3403	1,4108	129,4	120,6	-0,9
<i>syn</i> <sup>c</sup>	1,3434	1,3486	1,4154	128,3	115,6	0,0
cercana a <i>anti-anti</i> <sup>a</sup>	1,3197	1,3463	1,4081	122,9	116,6	158,3
cercana a <i>anti-gauche</i> <sup>a</sup>	1,3197	1,3460	1,4088	123,1	117,4	-160,1
<b>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)OC(H)=CH<sub>2</sub></b>						
<i>syn-anti-anti</i> <sup>a</sup>	1,3247	1,3393	1,4066	128,6	119,1	0,0
<i>syn-anti-gauche</i> <sup>a</sup>	1,3247	1,3390	1,4076	128,6	119,1	-0,1
cercana a <i>anti-anti-anti</i> <sup>a</sup>	1,3198	1,3463	1,4075	123,0	116,6	158,2
cercana a <i>anti-anti-gauche</i> <sup>a</sup>	1,3198	1,3459	1,4086	123,0	116,6	160,0
<b>(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)OC(H)=CH<sub>2</sub></b>						
<i>syn-anti-63</i> <sup>o</sup>	1,3159 <sup>b</sup>	1,3694 <sup>b</sup>	1,4433 <sup>b</sup>	128,1 <sup>b</sup>	120,0 <sup>b</sup>	-0,5 <sup>b</sup>
	1,3248 <sup>a</sup>	1,3389 <sup>a</sup>	1,4080 <sup>a</sup>	128,6 <sup>a</sup>	119,1 <sup>a</sup>	-0,1 <sup>a</sup>
<i>syn-anti-anti</i>	1,3160 <sup>b</sup>	1,3692 <sup>b</sup>	1,4419	128,1 <sup>b</sup>	120,0 <sup>b</sup>	0,0 <sup>b</sup>
	1,3248 <sup>a</sup>	1,3391 <sup>a</sup>	1,4072 <sup>a</sup>	128,6 <sup>a</sup>	119,1 <sup>a</sup>	0,0 <sup>a</sup>
<i>syn-gauche-60</i> <sup>o b</sup>	1,3160 <sup>b</sup>	1,3709 <sup>b</sup>	1,4454 <sup>b</sup>	129,0	120,9	0,9
<i>syn-gauche-anti</i> <sup>b</sup>	1,3161 <sup>b</sup>	1,3702 <sup>b</sup>	1,4441 <sup>b</sup>	128,9	121,0	0,8
<i>150</i> <sup>o</sup> - <i>gauche-60</i> <sup>o b</sup>	1,3118 <sup>b</sup>	1,3803 <sup>b</sup>	1,4466 <sup>b</sup>	122,5	117,4	152,8
<i>150</i> <sup>o</sup> - <i>anti-60</i> <sup>o b</sup>	1,3117 <sup>b</sup>	1,3800 <sup>b</sup>	1,4469 <sup>b</sup>	122,4	117,6	148,6
<i>150</i> <sup>o</sup> - <i>gauche-anti</i> <sup>b</sup>	1,3119 <sup>b</sup>	1,3793 <sup>b</sup>	1,4445 <sup>b</sup>	122,5	117,7	-154,9
<i>150</i> <sup>o</sup> - <i>anti-anti</i> <sup>b</sup>	1,3118 <sup>b</sup>	1,3798 <sup>b</sup>	1,4452 <sup>b</sup>	122,4	117,7	149,4

<sup>a</sup> Modelo HF/6-31+G\*, <sup>b</sup> modelo RHF/3-21G, <sup>c</sup> espectroscopía de microondas (MW) (Leibold, 1998).

De la comparación del espectro IR experimental de ODVE con los obtenidos por química computacional (Figura 5-13), se advierte claramente que el espectro experimental no se corresponde a un solo espectro teórico, si no que es, efectivamente, un mezcla de conformeros. Definir la contribución exacta de cada conformero a partir de los datos experimentales no es en principio posible debido a la gran superposición de las bandas de absorción en la región de 1400-1000 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a modos vibracionales solapados tanto de la cadena hidrocarbonada



(balanceos, *twisting* y deformaciones) como del grupo vinoxi (grupo de bandas a 1080, 995 y 963  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5-13 y Tabla 5-9)).

Sí es factible distinguir la co-existencia de los conformeros *syn* y  $150^\circ$  para el ángulo de torsión C=C-O-C. A partir de la relación entre los modos vibracionales a  $1640 \text{ cm}^{-1}$  y  $1613 \text{ cm}^{-1}$  de los espectros experimentales, ambas bandas asignadas al estiramiento del doble enlace C=C (Tabla 5-9), es posible calcular la contribución de cada uno de los conformeros *syn* y  $150^\circ$  (cercana a *anti*). En los espectros teóricos de los conformeros  $150^\circ$  este modo vibracional se asocia a la banda a  $1868 \text{ cm}^{-1}$  y en los conformeros *syn* se encuentra a  $1840 \text{ cm}^{-1}$ . Se registra un corrimiento experimental de  $27 \text{ cm}^{-1}$  hacia mayores números de onda para el estiramiento del doble enlace C=C en los conformeros  $150^\circ$  en comparación con los *syn*, en acuerdo con el valor de corrimiento observado a partir de los espectros teóricos de  $28 \text{ cm}^{-1}$ .

Aunque los cálculos derivados de la distribución de Boltzmann predicen la existencia casi exclusiva de los conformeros *syn* para el ángulo de torsión C=C-O-C en fase gaseosa (99%, Tabla 5-7), en fase sólida se observa una contribución importante de los conformeros con ángulo de torsión C=C-O-C alrededor de  $150^\circ$ . Esta contribución puede ser cuantificada a partir de la relación de intensidades entre las bandas a  $1613 \text{ cm}^{-1}$  y a  $1640 \text{ cm}^{-1}$  de los espectros experimentales y refiriéndolas a la relación de intensidades teóricas de los picos a  $1868 \text{ cm}^{-1}$  (conformeros  $150^\circ$ ) y  $1840 \text{ cm}^{-1}$  (conformeros *syn*). Así se obtiene que la contribución de los conformeros  $150^\circ$  en el espectro experimental de ODVE en fase sólida sea de 30%.

De acuerdo a los estudios del efecto de la estructura molecular de vinil éteres sobre la cinética de hidrogenación competitiva realizados por Kacer et al. (2003), la interacción entre compuestos vinoxi con superficies catalíticas estabiliza conformaciones con ángulos de torsión C=C-O-C diferente de *syn*, en donde el sustituyente alquilo se ubica sobre el plano del doble enlace. En esta configuración se minimiza la repulsión entre la cadena hidrocarbonada y la superficie de interacción.