

**PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y VIBRACIONALES
DEL DISELENIURO DE DIACETILO, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SeSeC}(\text{O})\text{CH}_3$: UN ESTUDIO
COMBINADO TEORICO-EXPERIMENTAL**

ANA ROCIO SALAMANCA RINCON

COD. 201324588

UNIVERSIDAD PEDAGOGICA Y TECNOLOGICA DE COLOMBIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE POSGRADOS

MAESTRIA EN QUIMICA

2017

**PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y VIBRACIONALES DEL
DISELENIURO DE DIACETILO, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SeSeC}(\text{O})\text{CH}_3$: UN ESTUDIO
COMBINADO TEORICO EXPERIMENTAL**

ANA ROCIO SALAMANCA RINCON

COD. 201324588

DIRECTOR: Prof. Dr. JOVANNY ARLES GÓMEZ CASTAÑO

UNIVERSIDAD PEDAGOGICA Y TECNOLOGICA DE COLOMBIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE POSGRADOS

MAESTRIA EN QUIMICA

2017

DEDICATORIA

*Este logro lo dedico de manera especial a mis
hijos Emanuel Alejandro y Mariana Lucia.
Ustedes son la fuente de mi motivación, son la
fuerza para levantarme todos los días, son el
motivo para luchar por un futuro mejor.*

AGRADECIMIENTOS

A DIOS, por haberme permitido llegar hasta este punto, por brindarme la sabiduría y la salud para lograr mis objetivos.

Debo agradecer de manera especial y sincera al Dr. Jovanny Arles Gómez Castaño, mi director, por su apoyo y confianza en mi trabajo; su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de este trabajo de maestría, sino también en mi formación como investigadora. Las ideas propias, siempre enmarcadas en su orientación y rigurosidad han sido la clave del buen trabajo que hemos realizado juntos, el cual no se puede concebir sin su siempre oportuna participación. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de este trabajo. Por permitirme ser parte de su equipo de trabajo, por brindarme su amistad en los momentos difíciles. Gracias profe.

A mis hijos Emanuel Alejandro y Mariana Lucia, los pilares de mi vida, a Mi esposo por ser ese apoyo incondicional, por cubrir mis espacios, por alentarme en momentos difíciles, mientras cumplíamos esta meta. A mis padres y hermanos, este nuevo logro es en gran parte gracias a ustedes, he logrado concluir con éxito un proyecto que en un principio podría parecer tarea titánica e interminable, gracias a todo lo que me han enseñado estoy donde estoy. A mi abuelita, y toda la familia que de una forma u otra estuvieron ahí para ayudarme en este nuevo logro.

Al profe Wilson, Marcela, Diana... por tener siempre la palabra apropiada para levantarme y no dejarme abandonar el barco.

A mis amigos. Eliana, Rafael, Miguel, Darío, Maritza, por dedicarme parte de su tiempo para escucharme y darme una voz de “*tu puedes*”.

A todas las personas que de una u otra manera me han colaborado para cumplir con este objetivo.

Rocío, 03 de abril de 2017

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	11
LISTA DE FIGURAS.....	13
PRESENTACIÓN.....	15
INTRODUCCION	17
DISELENIUROS DE DIACETILO	22
TÉCNICA DE AISLAMIENTO POR MATRICES A BAJAS TEMPERATURAS	27
FOTOQUÍMICA DE MATRICES	29
CÁLCULOS QUÍMICOS MECANO-CUÁNTICOS	30
TEORÍA DE HARTREE–FOCK	33
TEORÍA DE PERTURBACIÓN MØLLER-PLESSET	35
TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (DFT)	35
CONJUNTOS BASE	37
ANÁLISIS NBO.....	39
TEORÍA CUÁNTICA DE ÁTOMOS EN MOLÉCULAS (QTAIM).....	41
METODOLOGIA.....	46
PREPARACIÓN E IDENTIFICACIÓN DEL DISELENIURO DE DIACETILO	46
CARACTERIZACIÓN VIBRACIONAL Y FOTODESCOMPOSICIÓN DEL [CH ₃ C(O)SE] ₂	47
MÉTODOS COMPUTACIONALES MECANO-CUANTICOS	48
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
ESPECTRO DE MASAS DEL [CH ₃ C(O)SE] ₂	51
ENERGÍAS Y ESTRUCTURAS EN EQUILIBRIO	52
ANÁLISIS NBO.....	58
ANÁLISIS VIBRACIONAL	63
FOTOQUÍMICA EN MATRIZ DE ARGÓN	68
QTAIM.....	73
CONCLUSION	78
REFERENCIAS.....	81
PRODUCTOS DERIVADOS	85

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Descripción de puntos críticos según QTAIM.	45
Tabla 2. Parámetros geométricos seleccionados para los tres conformeros de la molécula [CH ₃ COSe] ₂ optimizados con la aproximación teórica MP2/aug-cc-pVDZ	55
Tabla 3. Población teórica relativa (%Pob.) a 25°C para los conformeros a , b y c del [CH ₃ COSe] ₂ en fase gaseosa usando diferentes aproximaciones teóricas	56
Tabla 4. Energías localizadas (L) y deslocalizadas (NL) para los tres conformeros del [CH ₃ COSe] ₂ calculadas por supresión de orbitales NBO tipo No-Lewis con la aproximación HF/6-31+G*. Entre paréntesis valores en kcal/mol.	59
Tabla 5. Energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$)(Kcal/mol) por deslocalización electrónica de conformeros a , b y c del [CH ₃ COSe] ₂ calculadas con diferentes niveles de aproximación.	60
Tabla 6. Principales interacciones de deslocalización para los conformeros a , b , y c del [CH ₃ COSe] ₂ calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G(3df,3dp).	61
Tabla 7. Frecuencias vibracionales (en cm ⁻¹) experimentales (IR, Raman, matrix de argón) y teóricas (MP2/aug-cc-pVDZ) del diseleniuro de diacetilo. Intensidades relativas son presentadas entre paréntesis.	64
Tabla 8. Posición de las bandas (en cm ⁻¹) y asignaciones de las absorciones producidas después de irradiar con luz Uv-visible de amplio espectro una matriz de [CH ₃ COSe] ₂ aislado en argón a 10 K.	72
Tabla 9. Puntos críticos, conformeros a , b y c del [CH ₃ COSe] ₂	74
Tabla 10. Densidad de las superficies para los conformeros a , b , c respectivamente	76
Tabla 11. Energía cinética del hamiltoniano, y laplaciano para los conformeros a , b , c	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación bidimensional de las moléculas de los ácidos monocalcogenocarboxílicos (forma ceto).....	17
Figura 2. Equilibrio tautomérico en las moléculas RC(O)EH (E = O, S, Se, Te) ...	17
Figura 3. Equilibrio rotacional entre las forma <i>syn</i> y <i>anti</i> en moléculas RC(O)EH (E = O, S, Se, Te)	18
Figura 4. Representación bidimensional de los dímeros cíclicos de los ácidos monocalcogenocarboxílicos.	18
Figura 5. Fotólisis del ácido selenoacético aislado en argón sólido.	20
Figura 6. Reacciones de compuestos órgano-selenados a partir de diseleniuros.	22
Figura 7. Rotación conformacional en diseleniuros de bis(carbonil) alquilo.	23
Figura 8. Distribución espacial y efecto anomérico en los diseleniuros.....	24
Figura 9. Obtención de diseleniuros de fórmula [R-C ₆ H ₄ -C(O)Se] ₂	25
Figura 10. Preparación de diseleniuros de ferroceno de carbonilo [FcC(O)Se] ₂ a partir del correspondiente ácido FcC(O)SeH. a) por intermedio del compuesto FcC(O)Cl y b) por oxidación.	25
Figura 11. Obtención de diseleniuros de diacetilo por oxidación de ácidos Se-carboxílicos.....	25
Figura 12. Reacción de amidación entre el diseleniuro de difenil carbonilo con azidas aromáticas.....	26
Figura 13. Representación del aislamiento de moléculas por la técnica de matrices de gases inertes a bajas temperaturas.	27
Figura 14. Esquematización de la fotólisis de una muestra aislada en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.....	29
Figura 15. Mapas del campo vectorial gradiente de la densidad electrónica para el plano molecular del etileno. a) Representación de las trayectorias $\nabla\rho(r)$ terminando en cada núcleo y b) contorno de $\rho(r)$ sobrepuesta con caminos de enlace.	42
Figura 16. Reacción de oxidación con oxígeno del ácido selenoacético.....	46

Figura 17. Espectro de masas del $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$	51
Figura 18. Superficie de energía potencial de la molécula $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$ obtenida por variación simultánea de los ángulos diedros $[\text{O}(9)\text{-C}(3)\text{-Se}(4)\text{-Se}(5)]$ y $[\text{O}(10)\text{-C}(6)\text{-Se}(5)\text{-Se}(4)]$, coordenadas 1 y 2 respectivamente, empleando la aproximación B3LYP/6-31G(d).....	53
Figura 19. Modelos moleculares optimizados con la aproximación teórica MP2/aug-cc-pVDZ de los tres conformeros estables de la molécula $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$	54
Figura 20. Ilustración de la relación de estabildades por deslocalización electrónica con las estructuras calculadas de los tres conformeros del $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$	62
Figura 21. Espectros FTIR (parte superior, resolución = 2 cm^{-1}) y FT-Raman (parte inferior , potencia = 150mW y resolución de 4cm^{-1}) del líquido de $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$ medidos a temperatura ambiente.....	63
Figura 22. Ampliación de la zona del estiramiento C=O en los espectros FT-Raman (trazo inferior), FTIR (trazo medio) del líquido puro y en matriz de argón (trazo superior) del diseleniuro de diacetilo.....	65
Figura 23. Comparación entre el espectro experimental FTIR en matriz de Ar (superior) y el espectro IR teórico (MP2/aug-cc-pvdz) para una mezcla 71/29 de conformero <i>a</i> /conformero <i>b</i> (medio) del diseleniuro de diasetil. (Asterisco corresponde a una impureza de ácido acético en matriz de Ar)	66
Figura 24. Absorciones IR para $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (gráficos a, b y c), OCSe (gráfico d), y CH_3SeH (gráficos e y f) formados a partir de la fotólisis de $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$ aislado en matriz de argón.	69
Figura 25. Intensidad de las bandas que aparecen durante la fotólisis del diseleniuro de diacetilo aislado en matriz de argón en función del tiempo de irradiación.....	70
Figura 26. Mecanismo de fotólisis propuesto para el diseleniuro de diacetyl aislado en argón sólido.....	73
Figura 27. Gradientes de la densidad ρ para los conformeros <i>a</i> , <i>b</i> y <i>c</i> del $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$	74
Figura 28. Gráficos moleculares para los conformeros <i>a</i> , <i>b</i> y <i>c</i> del $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$..	75

PRESENTACIÓN

El presente trabajo abarca la preparación, el aislamiento y el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales y fotoquímicas del diseleniuro de diacetilo, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SeSeC}(\text{O})\text{CH}_3$. Este compuesto corresponde al diseleniuro bis(carbonilo) alifático, $[\text{RC}(\text{O})\text{SeR}]_2$ R = grupo alifático, más “simple” obtenido y estudiado hasta el momento. Su preparación fue posible por medio de la oxidación del ácido selenoacético, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SeH}$; este último, un compuesto preparado y caracterizado recientemente por miembros de nuestro grupo. El estudio fisicoquímico del diseleniuro de diacetilo fue abordado de forma detallada mediante una combinación de técnicas espectroscópicas – FTIR, FTRaman, FTIR y fotoquímica en matriz de argón a temperaturas criogénicas – y métodos avanzados de cálculo computacional mecano-cuántico – *ab-initio*, DFT (por sus siglas en inglés: Density Functional Theory), NBO (por sus siglas en inglés: Natural Bonding Orbital) y QTAIM (por sus siglas en inglés: Quantum Theory of Atoms in Molecules). Esta investigación fue desarrollada al interior del grupo de investigación Química-Física Molecular y Modelamiento Computacional (QUIMOL) de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC) y contó con el apoyo del Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR) de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) de Argentina y del Anorganische Chemie Institute de la Bergische Wuppertal Universität en Alemania.

El contenido del documento se encuentra distribuido como se describe a continuación. Inicia con una Introducción, donde se resalta la importancia química y algunas propiedades fisicoquímicas moleculares de los ácidos

monocalcogenocarboxílicos, $RC(O)EH$ ($E = \text{calcógeno}$), así como los motivos que condujeron a preparar el diseleniuro de diacetilo a partir del ácido selenoacético, $CH_3C(O)SeH$, y el por qué de las técnicas experimentales y computacionales seleccionadas para su estudio. En la introducción se incluye además una breve mención sobre las ventajas de caracterización vibracional-molecular y de foto-síntesis ofrecidas por la técnica de aislamiento de matrices a bajas temperaturas. El segundo capítulo, denominado “Diseleniuros de diacetilo”, contiene una descripción de las generalidades químicas y estructurales de esta familia de compuestos de selenio; así como un estado del arte particular de los diseleniuros de (bis)R-carbonilo, $RC(O)SeSeC(O)R$. Dada la relevancia instrumental que representó para este trabajo la técnica de aislamiento por matrices a bajas temperaturas, el capítulo tercero es dedicado a dar una introducción general acerca de sus fundamentos y aplicaciones. Del mismo modo, los cálculos computacionales constituyeron un componente fundamental de este trabajo, razón por la cual el capítulo cuarto (Cálculos químico mecano-cuánticos) ha sido destinado a dar una breve introducción acerca de los métodos teóricos empleados. El siguiente capítulo (Metodología) – como en todo trabajo de esta naturaleza – incluye una descripción de los detalles experimentales y computacionales utilizados para el desarrollo y cumplimiento de los objetivos del trabajo. El documento continúa con la parte central, es decir, los Resultados y su Discusión, para luego culminar con la sección de Conclusiones.

Este documento es presentado como requisito para optar por el Título de *Magister en Química* del programa de Maestría en Química de la UPTC.

INTRODUCCION

Una de las familias de compuestos más importantes de la química la constituye los ácidos mono-calcofenocarboxílicos, $RC(O)EH$ ($E =$ átomo calcógeno), ver Figura 1. Este tipo de compuestos presenta innumerables aplicaciones en síntesis química (orgánica, inorgánica, organo-metálica), y se encuentran involucrados en múltiples procesos fundamentales de índole bioquímica e industrial. [1] Sus moléculas presentan interesantes propiedades estructurales, entre las que se destacan: equilibrios tautoméricos (entre sus formas enol y ceto, ver Figura 2) y conformacionales (Figura 3); así como la capacidad de agruparse formando dímeros supramoleculares cíclicos, $[RC(O)EH]_2$, ver Figura 4. Representación bidimensional de los dímeros cíclicos de los ácidos monocalcofenocarboxílicos. [2] Igualmente exhiben propiedades fotoquímicas significativas, como mostraremos más adelante.

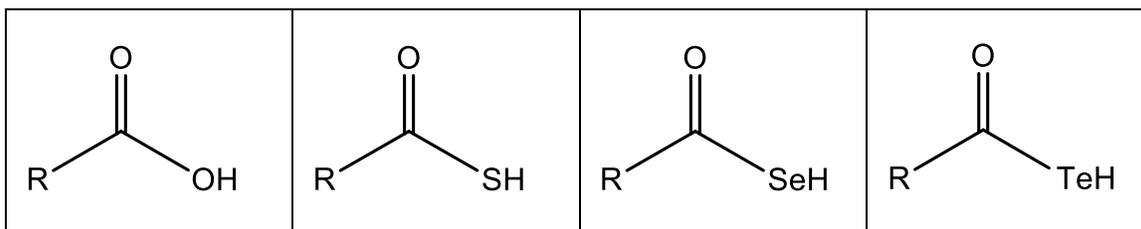


Figura 1. Representación bidimensional de las moléculas de los ácidos monocalcofenocarboxílicos (forma ceto)

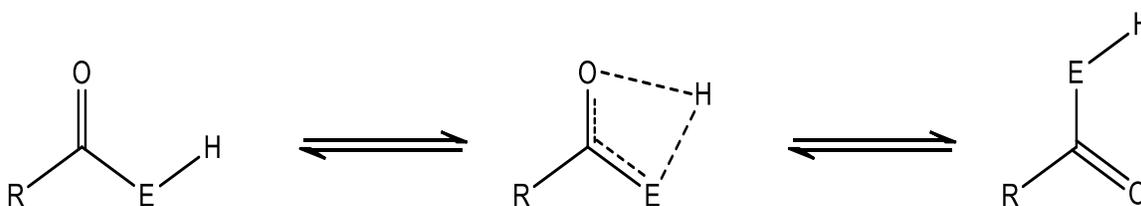


Figura 2. Equilibrio tautomérico en las moléculas $RC(O)EH$ ($E = O, S, Se, Te$)

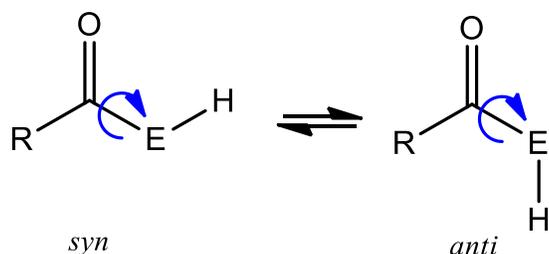


Figura 3. Equilibrio rotacional entre las forma *syn* y *anti* en moléculas $RC(O)EH$ ($E = O, S, Se, Te$)

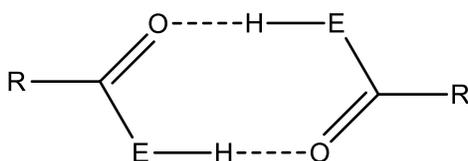


Figura 4. Representación bidimensional de los dímeros cíclicos de los ácidos monocalcogenocarboxílicos.

Entre las moléculas $RC(O)EH$ más representativas se encuentran el ácido acético, $CH_3C(O)OH$, y el ácido tioacético, $CH_3C(O)SH$. El primero, un compuesto de origen natural conocido y utilizado por siglos por la humanidad, empleado hoy en día en múltiples procesos químicos dentro del laboratorio, gracias a sus propiedades particulares como solvente y reactivas; y en la industria, como precursor de materiales tan importantes como el acetato de celulosa y acetato de polivinilo. [3] Así mismo, el ácido acético es un compuesto esencial para el metabolismo de los organismos, por cuanto constituye una parte central de la acetil-coenzima A. [4, 5] El segundo compuesto, es considerado como el primer ácido monocalcogenocarboxílico sintetizado, reportado por Kekulé en 1854, [6] y actualmente es utilizado en síntesis orgánica para la introducción del grupo tiol ($-SH$). [7] El ácido tioacético existe normalmente en su forma tautomérica ceto

[CH₃C(O)SH], aunque existen evidencias experimentales que indican que el tautómero enol [CH₃C(S)OH] es la forma predominante en solventes polares a bajas temperaturas. [7]

Las propiedades conformacionales y fotoquímicas de los ácidos acético y tioacético han sido igualmente estudiadas. Ambos compuestos existen en fase gaseosa y a temperatura ambiente como una mezcla entre las conformaciones *syn* y *anti* (según el valor del ángulo diedro H-E-C=O sea de 0 o 180 grados respectivamente). [8] La descomposición fotoquímica del CH₃C(O)OH conlleva a la formación de CH₄ y CO₂, [9] mientras que la del ácido CH₃C(O)SH (200 nm ≤ λ ≤ 800 nm) conduce a la producción de cetena (H₂CC=O), sulfuro de hidrógeno (SH₂), mercaptano (CH₃SH), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) y sulfuro de carbonilo (OCS). [9] Dentro la fotoquímica del ácido tioacético estudiada en matriz de argón se encontró además que la forma menos estable *anti* puede ser originada a partir de la forma *syn*, esto atribuido a un proceso de randomización. [9]

Por su parte el ácido selenoacético, CH₃C(O)SeH, fue sintetizado recientemente por miembros de nuestro grupo, a través de una reacción de selenación efectuada sobre el ácido acético por el reactivo de Woollings [C₁₂H₁₀P₂Se₄]. [3] La estructura molecular del CH₃C(O)SeH fue caracterizada empleando un conjunto de varias técnicas espectroscópicas y fisicoquímicas, en combinación con la ejecución de cálculos mecano-cuánticos *ab-initio*. Dicho trabajo condujo a la identificación experimental a temperatura ambiente y en fase gaseosa de un equilibrio conformacional entre las formas *syn* y *anti* de la molécula; un resultado análogo a

los equilibrios rotacionales reportados previamente para los ácidos acético y tioacético. [10] Asimismo, la fotodescomposición de la molécula de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SeH}$ fue monitoreada mediante su aislamiento en una matriz de argón a temperaturas criogénicas, proceso durante el cual fue posible la detección de las moléculas de $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ (cetena), H_2Se , OCSe , CH_4 , CH_3SeH y CO . Estos fotoproductos fueron justificados a través de un mecanismo de tres canales, tal como se ilustra en la Figura 5. [7]

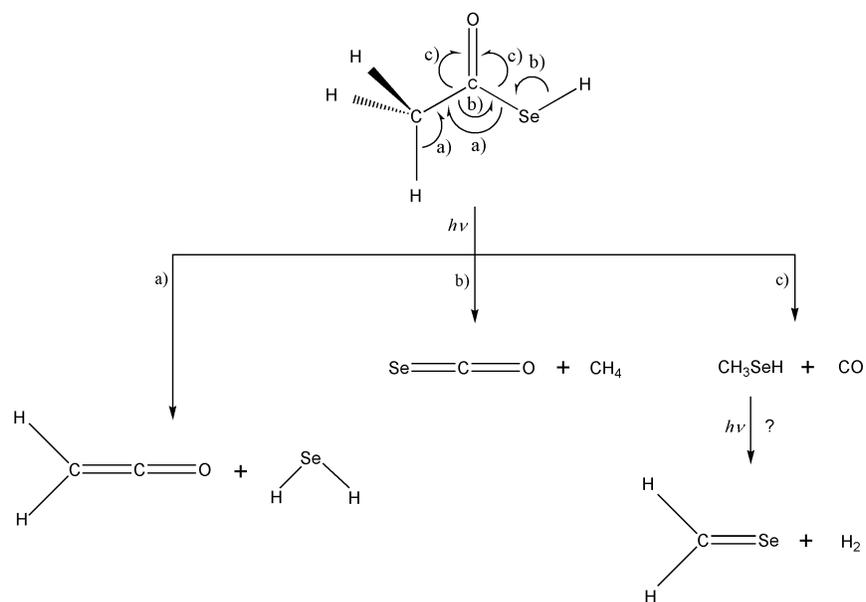


Figura 5. Fotólisis del ácido selenoacético aislado en argón sólido.

Durante la preparación del ácido selenoacético, se obtuvieron algunos indicios experimentales (no reportados) que sugerían la formación del diseleniuro de diacetilo, $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$, un compuesto desconocido hasta el momento con potenciales aplicaciones en síntesis orgánica y organo-metálica. Dichas evidencias fueron la fuente que motivaron la realización del presente trabajo. Así se dio paso al estudio detallado y por separado del producto de reacción de

oxidación del ácido selenoacético, que conllevó no solo a confirmar su identidad, efectivamente, como diseleniuro de diacetilo, sino que demandó además la implementación de técnicas avanzadas de análisis vibracional (como la técnica de aislamiento de matrices de gases inertes a bajas temperaturas) y mecanocuántico para elucidar el equilibrio conformacional detectado durante sus medidas espectroscópicas FTIR y Raman. La implementación de la técnica de matrices a bajas temperaturas permitió además tomar provecho del aislamiento – en principio de las moléculas individuales del $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$ – para estudiar su fotodescomposición unimolecularmente.

Por su parte, las moléculas de los diseleniuros de bis(carbonil) alquilo, RC(O)SeSeC(O)R , han sido mucho menos estudiadas. Estas presentan varios ejes de rotación sobre enlaces covalentes sencillos (Figura 7), lo que posibilita la coexistencia de varias formas rotacionales estables (conformeros) a temperatura ambiente. Tales conformeros (o rotámeros) pueden ser identificados a través del análisis detallado de los corrimientos en los espectros vibracionales (IR y Raman) y en matrices de gases inertes a bajas temperaturas. Durante esta clase de análisis resulta de valiosa ayuda la comparación de los desplazamientos vibracionales experimentales con los valores numéricos de frecuencias obtenidos a partir de cálculos termodinámicos computacionales, efectuados para las estructuras de equilibrio ubicadas sobre la correspondiente Superficie de Energía Potencial (SEP).

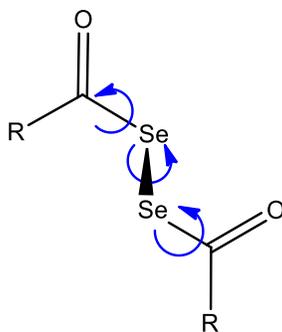


Figura 7. Rotación conformacional en diseleniuros de bis(carbonil) alquilo.

Al igual que los peróxidos, ROOR , los diseleniuros RSeSeR adoptan una simetría C_2 alrededor del enlace dicalcogeno (R-E-E-R , $\text{E} = \text{calcógeno}$) que les confiere una geometría tipo “libro abierto”. Dicha configuración molecular es atribuida a una estabilidad energética combinada proveniente de efectos electrostáticos – por

repulsión de los pares libres – y un efecto *gauche* (efecto anomérico) entre los pares libres del calcógeno y el enlace antienlazante E-R (ver Figura 8).

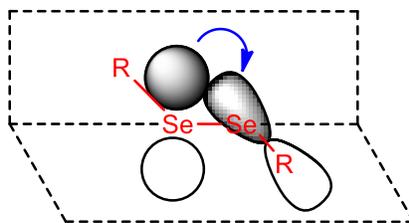


Figura 8. Distribución espacial y efecto anomérico en los diseleniuros

En particular, los diseleniuros de R-carbonilo, RC(O)SeSeC(O)R , son sustancias que han sido objeto de algunas investigaciones, principalmente dirigidas a la preparación y estudio de nuevas estructuras [15, 9] y a su utilización como reactivos de partida en la síntesis de compuestos órgano-selenados desconocidos. [16, 17] Por ejemplo, en el año 2000 Wang y colaboradores presentaron la síntesis de una serie de nuevos diseleniuros de fórmula general $[\text{RC(O)Se}]_2$ con R = grupos aromáticos, a través de un método simple y rápido que parte del correspondiente cloruro de carbonil benzoilo, Figura 9 [15]. Cuatro años más tarde Kumar utilizó un procedimiento similar para preparar el primer diseleniuro de ferrocenocarbonilo, $[\text{FcC(O)Se}]_2$ (Fc = Ferroceno), utilizando como reactivo de partida el ácido ferrocenocarboxílico FcC(O)SeH (Figura 10-a). [18]. Casi una década después Takahashi publicó la síntesis del mismo diseleniuro sintetizado por Kumar, pero en esta ocasión por una ruta más rápida a través de la oxidación directa del ácido FcC(O)SeH , ver Figura 10-b. [19]. Esta última reacción resulta análoga a la obtenida en nuestro grupo de investigación para la obtención de moléculas $\text{RC(O)Se}_2\text{C(O)R}$ (Figura 11).

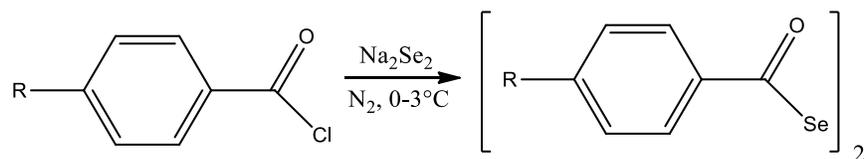


Figura 9. Obtención de diseleniuros de fórmula $[\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)Se}]_2$

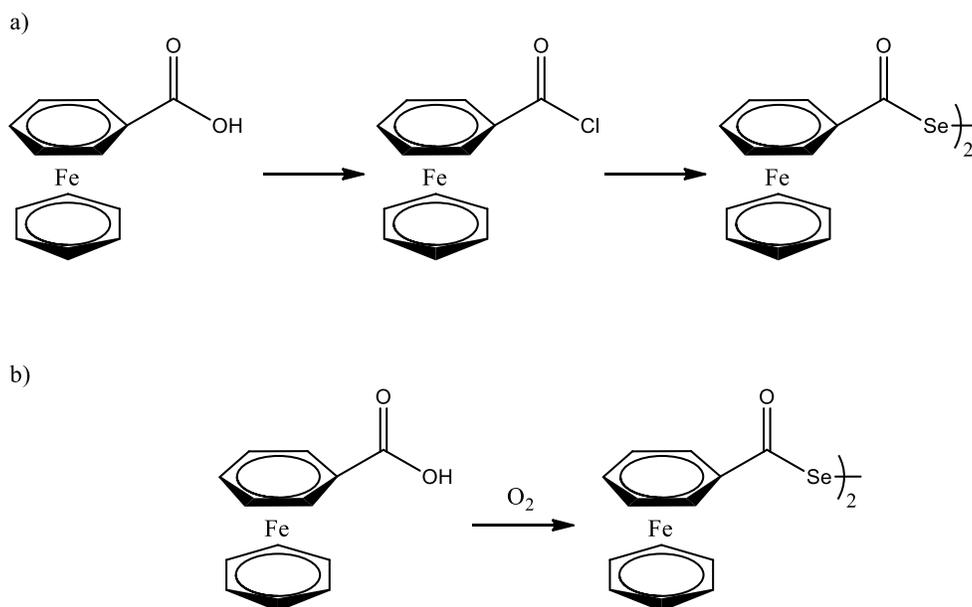


Figura 10. Preparación de diseleniuros de ferroceno de carbonilo $[\text{FcC(O)Se}]_2$ a partir del correspondiente ácido FcC(O)SeH . a) por intermedio del compuesto FcC(O)Cl y b) por oxidación.

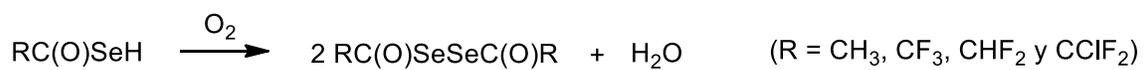


Figura 11. Obtención de diseleniuros de diacetilo por oxidación de ácidos Se-carboxílicos.

Por su parte, Surabhi y colaboradores, [17] reportaron una nueva ruta de síntesis de amidas de fórmula R-Ph-NHC(O)-Ph a través de la reacción entre el diseleniuro de difenil carbonilo [Ph-C(O)Se]₂ con azidas de fenilo N₃-Ph-R (ver reacción en Figura 12).

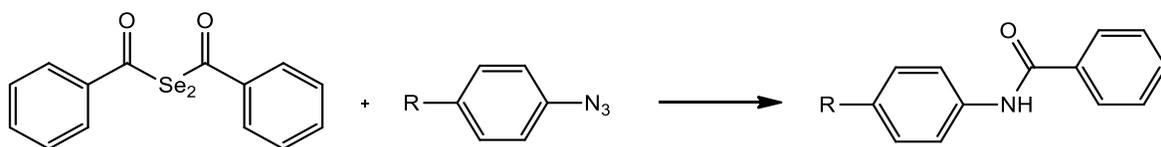


Figura 12. Reacción de amidación entre el diseleniuro de difenil carbonilo con azidas aromáticas.

Hasta donde sabemos no se han llevado a cabo estudios tendientes a la exploración del espacio conformacional ni tampoco acerca de las reacciones de fotodescomposición de los diseleniuros de bis carbonil acilo. A este respecto, la técnica de aislamiento por matrices de gases inertes a bajas temperaturas a demostrado ser una de las mejores herramientas para el estudio espectroscópico y fotoquímico de especies reactivas como la contemplada en el presente trabajo.

TÉCNICA DE AISLAMIENTO POR MATRICES A BAJAS TEMPERATURAS

Los sistemas químicos aislados en matrices de gases inertes (en inglés: *Matrix Isolation Technique*) datan de los años 50, cuando fueron propuestos por George Pimentel para el estudio de radicales libres. Esta técnica se fundamenta en la captura de especies, tanto atómicas como moleculares, dentro de un material rígido constituido por un gas (o una mezcla de gases) a temperaturas criogénicas (ver Figura 13). Dadas las altas diluciones de la especie soluto comparadas con el gas (comúnmente en el rango 1/1000 a 1/10000) y las bajas temperaturas empleadas ($T < 10$ K), la difusión de las especies queda restringida, así como la formación de interacciones enlazantes entre estas. Tales condiciones permiten el estudio detallado de las propiedades estructurales y electrónicas de las sustancias atrapadas cuando el equipo de matrices es acoplado a una técnica espectroscópica, comúnmente IR, Raman o UV-vis, dando paso así a la técnica conocida como *Espectroscopia por Aislamiento de Matrices* (en inglés: *Matrix Isolation Spectroscopy*, de forma abreviada MIS) [20, 21]

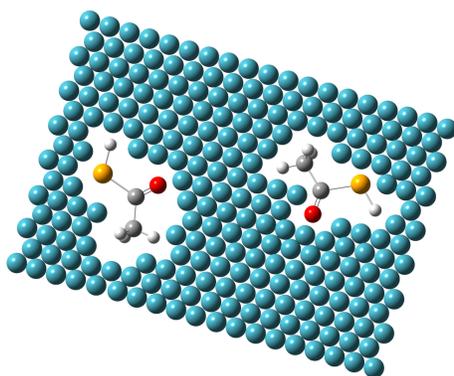


Figura 13. Representación del aislamiento de moléculas por la técnica de matrices de gases inertes a bajas temperaturas.

Dentro de las ventajas ofrecidas por la técnica de matrices se destacan la captura y estudio de especies que son de existencia fugas o inestables termodinámicamente; así como el mejoramiento de la resolución de los espectros y la obtención de espectros de especies complicadas de detectar en otras condiciones.

Un equipo básico de MIS consiste en un sistema de enfriamiento de la matriz (generalmente un criostato de helio de ciclo cerrado o abierto), un sistema de alto vacío (compuesto habitualmente por una bomba rotatoria y una bomba turbomolecular o difusora), una ventana o soporte metálico para depositar la muestra y finalmente el sistema de generación y análisis de los datos. Para el manejo de los gases se hace necesario contar además con una línea de vacío dotada con un manómetro que permita conocer la composición de la mezcla de gases. Para la deposición de las mezclas gaseosas en la matriz se utilizan principalmente dos técnicas: la técnica de deposición por pulsos y la técnica de deposición continua. La primera se basa en una serie de condensaciones rápidas sobre la ventana fría, producidas a partir de la deposición de la mezcla gaseosa desde el balón que la contiene hacia el segmento de vacío. Cada condensación (o pulso) es controlada a través de la apertura de una llave de vacío que permite el paso de la mezcla contenida en el balón hacia la ventana fría. Esta técnica es empleada cuando se prepara la mezcla gaseosa con anterioridad. Por su parte, la técnica de deposición continua consiste en la adición lenta pero ininterrumpida de los componentes de la matriz sobre la ventana fría. En esta técnica se utiliza una válvula de aguja que regula el flujo de gas permitiendo el paso lento de este,

siendo un procedimiento ventajoso cuando se emplean especies muy reactivas. [22].

Fotoquímica de matrices

El aislamiento de una especie química en una matriz a bajas temperaturas provee también un medio adecuado para la generación *in situ* de intermediarios reactivos y nuevas especies a partir de su exposición a *radiación electromagnética*. Usualmente esta radiación proviene de fuentes que emiten en la región del ultravioleta y visible (por ejemplo empleando lámparas de Xe, Hg o Xe/Hg), en cuyo caso se puede realizar el estudio fotoquímico de la especie inicialmente aislada en la matriz. Realizando mediciones periódicas espectroscópicas de la matriz de acuerdo a los distintos tiempos de exposición a la radiación se puede realizar un monitoreo de los intermediarios y productos fotoquímicos obtenidos a partir del precursor inicialmente aislado en matriz. En la Figura 14 se muestra la representación de la generación *in situ* de nuevas especies a partir de la exposición a radiación electromagnética de un compuesto aislado en matriz.

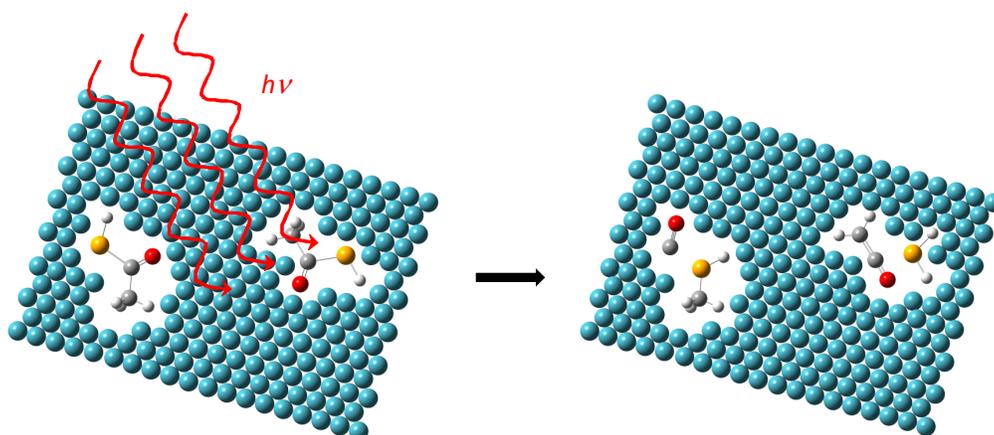


Figura 14. Esquematación de la fotólisis de una muestra aislada en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.

CÁLCULOS QUÍMICOS MECANO-CUÁNTICOS

Actualmente el modelamiento y calculo computacional molecular se ha convertido en un aliado fundamental de la química moderna. Los métodos de modelamiento y cálculo molecular se agrupan frecuentemente bajo la denominación de *Química Computacional*. Tales métodos son actualmente valiosas herramientas de análisis químico que permiten predecir y entender en detalle muchas propiedades moleculares, tales como la estructura (ordenamiento y posición esperada de los átomos constituyentes), las energías absolutas y relativas, las distribuciones de carga electrónica, los dipolos y momentos multipolares superiores, las frecuencias vibracionales, transiciones verticales electrónicas y fuerzas de oscilador, las reactividades químicas y fotoquímicas, entre muchas otras. Estos estudios teóricos pueden ser realizados además considerando la especie de interés en estado aislado (fase gaseosa), diluido (en solución) o condensado (sólido o líquido).

La Química Computacional comprende – entre otras – un grupo de técnicas de cálculo electrónico basadas en las leyes de la *Mecánica Cuántica*; las cuales se fundamentan en la resolución de la *Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo* (ver Ecuación 1)

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{Ecuación 1}$$

Esta ecuación contiene la información dinámica y energética del sistema desde una perspectiva probabilística, es decir, las posiciones y momentos esperados de los núcleos y electrones constituyentes y su correspondiente energía; ello dentro

de un contexto independiente del tiempo (energía total constante y energía potencial independiente del tiempo). Se trata de una ecuación de operadores, en otras palabras una *autoecuación* o *ecuación de valor propio*; donde el símbolo Ψ , corresponde a un *conjunto completo* de funciones, denominadas *funciones de onda*, las cuales son funciones dependientes de la posición de los electrones y núcleos de los átomos constituyentes del sistema (\vec{r} y \vec{R} respectivamente). El término \hat{H} es el denominado *operador Hamiltoniano*, cuyo correspondiente observable físico es la energía total asociada a cada estado estacionario del sistema; este último definido por la respectiva función de onda. La Ecuación 2 muestra la expresión independiente del tiempo para el operador Hamiltoniano. [23]

$$\hat{H} = - \sum_i^{\text{electrones}} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A^{\text{nucleos}} \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_i^{\text{electrones}} \sum_A^{\text{nucleos}} \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{\text{electrones}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{\text{nucleos}} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde r_{ln} representa la distancia entre l y n . Convencionalmente, i es el subíndice para los electrones y A es el subíndice para los núcleos. m_e y m_A son las masas del electrón y del núcleo respectivamente, y \hbar es la constante de Max Planck dividida entre 2π .

Los primeros dos términos de la Ecuación 2 representan la energía cinética de los electrones y núcleos, respectivamente. Los términos restantes comprenden la energía potencial debida a la atracción de los electrones por los núcleos, las

repulsiones interelectrónicas, y las repulsiones internucleares (términos tercero, cuarto y quinto, respectivamente).

Dado que los núcleos son mucho más pesados y lentos que los electrones, se suele congelar su posición y resolver la ecuación de Schrödinger considerando energías y funciones de onda que dependen solo de la posición de los electrones. Tal ajuste conlleva a predecir una energía para el sistema que será función de la configuración atómica espacial y que se conoce como la *aproximación de Born-Oppenheimer*.

La aproximación de Born-Oppenheimer ocasiona la modificación de la Ecuación 2 de la siguiente forma: a) el segundo término puede ser ignorado y b) el término final es trivial, dado que solo se requiere conocer las cargas sobre los núcleos y las distancias entre ellos. En consecuencia, la energía final se obtiene a partir de la sumatoria de los tres términos restantes (primero, tercero y cuarto) más el término trivial (constante) final E_{RN} .

Después de ajustar el Hamiltoniano (Ecuación 2) de acuerdo a la aproximación de Born-Oppenheimer y utilizar *unidades atómicas*, es decir, reducir a “uno” las constantes que siempre están presentes en los cálculos cuánticos – tales como la masa y carga del electrón, el término \hbar , y la distancia de Bohr ($a_0 = 5,291 \text{ pm}$) – la Ecuación de Schrodinger independiente del tiempo (Ecuación 1) se transforma en la expresión presentada en la Ecuación 3.

$$\hat{H}_{BO} \Psi(\vec{r}_e) = \left(\sum_i^{\text{electrones}} \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_i^{\text{electrones}} \sum_A^{\text{nucleos}} \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{\text{electrones}} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi(\vec{r}_e) = E_{BO} \Psi(\vec{r}_e) \quad \text{Ecuación 3}$$

De este modo, la energía total del sistema se expresa de acuerdo a la Ecuación 4.

$$E_{Total} = E_{BO} + E_{RN} \quad \text{Ecuación 4}$$

En espectroscopia en general y en el campo de la técnica de aislamiento por matrices en particular la química computacional es muy utilizada, dada la comparación y asistencia en la asignación de las señales que surge de la comparación de los datos numéricos calculados con las señales espectrales experimentales.

Así, durante esta investigación fueron empleados varios métodos mecano-cuánticos computacionales con la finalidad de apoyar y complementar los resultados experimentales derivados del análisis y caracterización espectroscópica realizados sobre el nuevo compuesto diseleniuro de diacetilo, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$. Por tal motivo, a continuación se hace una breve descripción de los métodos empleados.

Teoría de Hartree–Fock

La Teoría de Hartree-Fock (HF) es la base sobre la cual todos los cálculos de estructura electrónica se apoyan y es una de las aproximaciones más “simples” utilizadas para resolver el Hamiltoniano multi-electrónico (de muchos-cuerpos). Consiste en reducir el problema multielectrónico a un conjunto de problemas de un solo electrón. De acuerdo a esta teoría, cada electrón del sistema se encuentra afectado por la presencia de los núcleos y experimenta la influencia de todos los demás electrones solo de forma promediada.

Para resolver la Ecuación 3, la función de onda $\Psi(\vec{r}_e)$, se construye como una combinación de orbitales atómicos (hidrogenoides) que obedece al principio de exclusión de Pauli. Puesto en otros términos, las funciones de onda electrónicas-moleculares se aproximan por un producto antisimetrizado de funciones de onda monoeléctricas, es decir, la función de onda molecular debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de la posición de cualquier par de electrones. Cada función monoeléctrica es además el producto de un orbital espacial, $\phi_1(\vec{r}_1)$, y una función de spin (α o β), lo que se conoce como un spin-orbital. El problema se resuelve matemáticamente a través de un determinante de matriz conocido como el *Determinante de Slater*.

Para un sistema molecular de n electrones que son todos spin-apareados, la función de onda molecular se escribe de acuerdo a la Ecuación 5.

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\vec{r}_1)\beta(1) & \phi_2(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_2(\vec{r}_1)\beta(1) & \dots \\ \phi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_1(\vec{r}_2)\beta(2) & \phi_2(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_2(\vec{r}_2)\beta(2) & \dots \\ \phi_1(\vec{r}_3)\alpha(3) & \phi_1(\vec{r}_3)\beta(3) & \phi_2(\vec{r}_3)\alpha(3) & \phi_2(\vec{r}_3)\beta(3) & \dots \\ \phi_1(\vec{r}_4)\alpha(4) & \phi_1(\vec{r}_4)\beta(4) & \phi_2(\vec{r}_4)\alpha(4) & \phi_2(\vec{r}_4)\beta(4) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad \text{Ecuación 5}$$

En general, la energía del sistema estará dada por la Ecuación 6.

$$E_{HF} = \frac{\langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} \quad \text{Ecuación 6}$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano.

Teoría de perturbación Møller-Plesset

En términos generales, la teoría de perturbación puede ser descrita como un conjunto de métodos matemáticos usados con el fin de encontrar una solución aproximada a un sistema complejo, que no puede ser resuelto exactamente, a partir de la solución exacta de un sistema más simple relacionado. La teoría de perturbación de Møller-Plesset (MP) [24] comprende un esquema de aproximación usado para describir sistemas electrónicos complejos en términos del sistema más simple HF.

La metodología MP mejora el método HF adicionando efectos de correlación electrónica a través de la teoría perturbativa de Rayleigh-Schrödinger. Dentro del esquema MP, el Hamiltoniano es dividido como $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$, donde \hat{H}_0 es el Hamiltoniano HF sin perturbar, λ es un parámetro real y \hat{V} es la perturbación externa (potencial de correlación). Los métodos Møller-Plesset se representan típicamente por el acrónimo MP_n , donde la letra n indica el orden al cual la teoría de perturbación es truncada (MP2, MP3, MP4,...). Dado que HF es la energía corregida de primer orden, el método MP2 es el más usado para corregir la correlación electrónica.

Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)

La filosofía que soporta la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es que la energía – y las propiedades relacionadas a ésta – de un sistema molecular se obtiene a partir de la densidad electrónica, $\rho(\vec{r})$, en lugar de la función de onda (el Hamiltoniano depende del número total de electrones). Los

métodos DFT reemplazan la teoría HF, en vez de mejorarla como lo hacen los métodos MPn. Ofrecen además la ventaja de obtener resultados con un grado de confiabilidad cercana a la de los métodos MPn pero con un costo computacional mucho más bajo. En general, en la teoría de los funcionales de la densidad la energía del sistema se calcula como la sumatoria de seis componentes (Ecuación 7).

$$E_{DFT} = E_{NN} + E_T + E_V + E_{coul} + E_{exch} + E_{corr} \quad \text{Ecuación 7}$$

donde el término E_{NN} corresponde a la energía de repulsión entre núcleos, el término E_T , proviene de la energía cinética electrónica, el término E_V es la energía potencial de atracción núcleo-electrón, E_{coul} , es la energía coulombica de repulsión electrón-electrón, E_{exch} representa las energías de intercambio electrón-electrón, proveniente de la antisimetría de la función de onda y finalmente el término E_{corr} que depende del movimiento correlacionado de los electrones. Todos los términos de la Ecuación 7, exceptuando el término E_{NN} , dependen de la densidad electrónica.

En términos generales los métodos DFT pueden ser divididos en tres categorías. Los métodos de *Aproximación de la Densidad Local* (LDA, por sus siglas en inglés), donde se asume una distribución de la densidad electrónica uniforme sobre toda molécula, y por ende no son métodos DFT muy empleados. Los métodos del *Gradiente Corregido* (CG, por sus siglas en inglés), los cuales tienen en cuenta la no uniformidad de la densidad electrónica. Y los métodos *Híbridos*,

que, como su nombre lo indica, combinan algunas de las características más útiles de los métodos *ab-initio* con la matemática de los métodos DFT.

Por ejemplo, el método DFT puro BLYP combina el funcional de intercambio corregido por gradiente de Becke de 1988 (B88) con el funcional de correlación corregido por gradiente (LYP) de Lee, Yang y Parr. En este trabajo se utilizó el funcional híbrido B3LYP, que combina el funcional BLYP con el término de intercambio HF (E_{HF}^{exch}) según se muestra en la Ecuación 8.

$$E_{B3LYP} = E_{LDA}^{exch} + 0,20(E_{HF}^{exch} - E_{LDA}^{exch}) + 0,72\Delta E_{B88}^{exch} + E_{VWN3}^{corr} + 0,81(E_{LYP}^{corr} - E_{VWN3}^{corr}) \quad \text{Ecuación 8}$$

donde VWN3 es un funcional de correlación local.

Conjuntos base

Además del método (por ejemplo: HF, DFT, MP2,...) hace falta establecer un *conjunto de bases* para definir completamente un nivel teórico dentro de un cálculo de estructura electrónica. Por definición, un conjunto de bases es la representación matemática de los orbitales de un sistema. Comúnmente, los programas de cálculo de estructura electrónica usan combinaciones lineales de *funciones gaussianas* para formar los orbitales. Dentro de este esquema, los conjuntos base asignan un grupo de *funciones base* a cada átomo para aproximar sus orbitales. Estas funciones base (o *funciones contraídas*) son las entidades que están compuestas de combinaciones lineales de funciones gaussianas (o *funciones primitivas*).

Un conjunto base que contenga el número mínimo de funciones base necesarias para definir cada uno de los átomos del sistema se denomina *conjunto base mínimo*. Por ejemplo, en la molécula de metano, el conjunto mínimo asignará funciones base 1s a los átomos de hidrógeno y funciones base 1s, 2s, 2p_x, 2p_y y 2p_z al átomo de carbono. Sin embargo, en química computacional un conjunto mínimo representa una aproximación teórica muy baja, dada la alta localización de los electrones alrededor de los átomos. Para superar tal dificultad, es necesario adicionar nuevas funciones, por ejemplo funciones de polarización y/o funciones difusas, a las funciones base, de tal modo que se disminuya la restricción espacial de los electrones y se obtengan resultados numéricos de mayor rigurosidad.

Dos de los tipos de conjuntos base más usados en cálculos de estructura electrónica son los de Pople y Dunning. Ambos utilizados en este trabajo. Los conjuntos base de Pople más empleados son de valencia dividida (Split valence basis set), tal como los conjuntos 6-31G o 6-311G. Un conjunto base de Pople de valencia doblemente dividida se representa genéricamente por la fórmula X-YZG, donde X representa el número de funciones primitivas asignadas a cada orbital atómico del corozo y la letra G significa "Gaussiana". Los orbitales de valencia son divididos entre internos y externos, y cada uno de estos se representa por dos funciones base: Y y Z. La fórmula genérica Z-YZWG se emplea para designar los conjuntos base de Pople triplemente divididos.

Por su parte, los conjuntos base de Dunning utilizan el acrónimo cc-pVnZ, donde n representa el orden de división de los orbitales de valencia (n = D: doble, T: triple, Q: cuádruple...). Estos conjuntos base incluyen funciones de polarización (d, f, g,

etc.) que adicionan orbitales con momentos angulares mayores a los requeridos para la descripción del estado basal de cada átomo del sistema. Las funciones de polarización también pueden ser incluidas dentro de los conjuntos base de Pople mediante su descripción dentro de un paréntesis al final. Por ejemplo, el conjunto base 6-31G(d,p) adiciona orbitales d a los átomos más pesados y orbitales p a los átomos de hidrógeno.

Para el tratamiento de sistemas donde los electrones se encuentran relativamente lejos de los núcleos (aniones, estados excitados, interacciones intemoleculares) los conjuntos base deben ser complementados con funciones difusas. En el caso de los conjuntos base de Dunning, las funciones difusas son incluidas con el prefijo “aug”. Por ejemplo, el conjunto base aug-cc-pVDZ, utilizado en este trabajo, adiciona funciones difusas s, p, d y f a los átomos pesados y funciones difusas s, p y d a los átomos de hidrógeno. Mientras que para la familia de bases de Pople las funciones difusas se adicionan por medio del símbolo “+”.

Análisis NBO

Los Orbitales Naturales (NOs) corresponden a los únicos orbitales seleccionados por la misma función de onda (ψ) como óptimos para su propia descripción. Matemáticamente pueden ser definidos como los auto-orbitales (Θ_i) del operador molecular de densidad electrónica (Γ), Ecuación 9.

$$\Gamma\Theta_k = p_k\Theta_k \quad (k = 1, 2, \dots)$$

Ecuación 9

donde los autovalores p_k representan la *población* (ocupación) de la autofunción (Θ_k) para el operador (Γ) de ψ .

El operador de densidad puede ser interpretado como la proyección de un único electrón de la distribución de probabilidad multi-electrónica completa (dada por el cuadrado del valor absoluto de la función de onda $|\psi|^2$). Así ψ es la única cantidad que cabe dentro de la definición de NOs, y estos orbitales son realmente orbitales *proprios* de la función de onda, es decir, intrínsecos (“naturales”) a la descripción de la densidad electrónica y otras propiedades mono-electrónicas de ψ . [27]

Por su parte, los Orbitales Atómicos Naturales (NAOs), Θ_k^A , son orbitales localizados de un centro que pueden ser descritos como los orbitales naturales del átomo A en el entorno molecular. Este tipo de orbitales incorporan dos efectos físicos importantes que los distinguen de los orbitales naturales atómicos aislados:

a) La difusidad espacial de los NAOs es optimizada a través de la carga atómica efectiva en el entorno molecular, es decir, será más contraída si el átomo A es catiónico, o más difusa si el átomo A es más aniónico.

b) Las franjas más externas de los NAOs incorporan características nodales importantes debidas a confinamientos estéricos en el entorno molecular, en otras palabras, incorporan características energéticas cinéticas mayores cuando los orbitales NAOs vecinos empiezan a interpenetrarlos, preservando así la ortogonalidad interatómica requerida por el principio de exclusión de Pauli.

Finalmente, los orbitales de enlace natural (NBOs) son orbitales localizados de pocos centros (típicamente 1 o 2 centros, u ocasionalmente más) que describen el patrón de enlace molecular tipo Lewis de pares electrónicos (o de electrones individuales en el caso de sistemas de capa abierta, tales como algunos radicales en una forma compacta).

Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM)

La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM), desarrollada por Bader y colaboradores, [28] permite una descripción detallada de conceptos fundamentales en química – tales como átomo, enlace, molécula, grupo funcional, así como de sus aplicaciones – basada en observables mecano-cuánticos como la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y la densidad de energía.

La densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ ofrece información acerca de la distribución de los electrones entorno a un campo atractivo ejercido por los núcleos. En esta descripción, los núcleos actúan como puntos atractores inmersos en una nube de carga negativa, lo que conduce a la formación de máximos de densidad electrónica en la posición de cada núcleo. Estos máximos decaen rápidamente al alejarse de la posición central de cada núcleo.

Una descripción topológica de la densidad electrónica es posible siguiendo las trayectorias trazadas por los vectores gradiente de la densidad $\nabla\rho(\mathbf{r})$. El vector gradiente apunta siempre en la dirección de máximo incremento en la densidad empezando en cualquier punto. Así, si se calcula el gradiente en un punto determinado y se hace un paso infinitesimal en la dirección de máximo incremento

y se recalcula de nuevo $\nabla\rho(\mathbf{r})$ se obtendrán mapas de trayectorias de vectores gradientes como los que se muestran en la Figura 15. Teniendo en cuenta que la densidad presenta máximos en la posición de los núcleos y que los conjuntos de trayectoria terminan en cada núcleo, el espacio de una molécula será particionado en *cuencas*. De este modo, una cuenca es una región en el espacio atravesada por trayectorias que terminan en un núcleo (o atractor). Un átomo es definido en QTAIM como la unión de un atractor y su cuenca asociada.

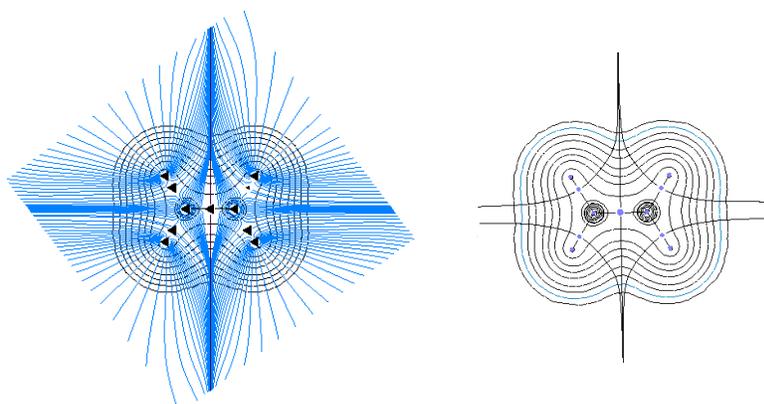


Figura 15. Mapas del campo vectorial gradiente de la densidad electrónica para el plano molecular del etileno. a) Representación de las trayectorias $\nabla\rho(r)$ terminando en cada núcleo y b) contorno de $\rho(r)$ sobrepuesta con caminos de enlace.

Un punto crítico (CP, por sus siglas en inglés) en la densidad electrónica corresponde a un punto en el espacio en el cual la primeras derivadas de la densidad electrónica se hacen cero, o en otras palabras, donde el gradiente de la función de densidad se anula ($\nabla\rho=0$), Ecuación 10.

$$\nabla\rho = \mathbf{i}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial\rho}{\partial z} \longrightarrow \begin{cases} = \bar{0} \text{ (en los puntos críticos y en el } \infty) \\ \text{generalmente } \neq \bar{0} \text{ (en los otros puntos)} \end{cases} \quad \text{Ecuación 10}$$

donde el vector cero ($\bar{0}$) significa que cada derivada individual del operador gradiente (∇) es cero y no solamente su sumatoria.

El vector gradiente es siempre perpendicular a una superficie de densidad constante y apunta hacia el valor más alto de la función. Cada vez que este vector se anula tenemos un punto crítico de la densidad electrónica. En un mapa de ρ aparecen puntos críticos en las zonas interatómicas (BCP) y en las posiciones de los núcleos (NCP).

La discriminación entre un mínimo local, un máximo local o un punto silla puede ser efectuada calculando la matriz de derivadas segundas de la densidad electrónica o matriz hessiana, Ecuación 11.

$$\nabla\nabla\rho = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 11}$$

Una propiedad importante de la matriz hessiana es que su traza es invariante a la rotación del sistema de coordenadas, lo que es conocido como el laplaciano de la densidad $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$.

Asociado a cada BCP existe un conjunto de trayectorias que empieza en el infinito y terminan en el punto crítico. Tales trayectorias definen lo que se conoce como una superficie interatómica, $S(\Omega)$, una superficie que delimita las cuencas de los átomos vecinos. Por lo tanto, un átomo en una molécula puede ser definido también como una región del espacio real delimitada por las superficies $S(\Omega)$, a través de las cuales hay un flujo igual a cero en el campo vectorial gradiente de $\rho(r)$. Tal condición implica que la superficie no puede ser atravesada por ningún vector gradiente, $\nabla\rho(r)$. En términos matemáticos se define según la Ecuación 12.

$$\nabla\rho(r_s) \cdot n(r_s) = 0 \quad \text{Ecuación 12}$$

donde r_s es el vector posición para cada punto perteneciente a la superficie $S(\Omega)$ y $n(r_s)$ es el vector unitario normal a dicha superficie.

Existe además, un único par de trayectorias que se originan en un mismo punto crítico y terminan, cada una, en núcleos vecinos. Estas definen una línea (camino de enlace) a través del espacio molecular donde la densidad electrónica es un máximo. En una geometría de equilibrio el conjunto de caminos de enlace forma el gráfico molecular que reproduce fielmente la red de los enlaces químicos.

Los puntos críticos se clasifican como (ω, σ) , donde ω es el rango, es decir el número de curvatura diferente de 0 de ρ en el punto crítico; y σ es la firma, que es igual a la sumatoria algebraica de los signos de las curvaturas. Generalmente ω es igual a 3, si es menor el punto crítico (CP) es matemáticamente inestable por lo

cual desaparecerá por causa de movimientos nucleares. En la Tabla 1 se definen los cuatro tipos de puntos críticos que pueden encontrarse en un análisis QTAIM [29]

Tabla 1. Descripción de puntos críticos según QTAIM.

Tipo de CP (ω, σ)	Signo de las curvaturas	Descripción	Elementos de la estructura molecular
(3, -3)	Tres curvaturas negativas	ρ es un máximo local	Punto crítico nuclear NCP
(3, -1)	Dos curvaturas negativas	ρ es un máximo en el plano definido por los correspondientes autovectores pero es un mínimo a lo largo del tercer eje que es perpendicular a este plano.	Punto crítico de enlace BCP
(3, +1)	Dos curvaturas positivas	ρ es un mínimo en el plano definido por los correspondientes autovectores y un máximo a lo largo del tercer eje que es perpendicular a este plano.	Punto crítico de anillo RCP
(3, +3)	Tres curvaturas positivas	ρ es un mínimo local	Punto crítico de jaula CCP

En una molécula aislada se puede demostrar que el conjunto de CP_s cumple la relación de poincaré – hopf (Ecuación 13).

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 1 \quad \text{Ecuación 13}$$

donde n denota el número de CP_s de cada tipo. Evidentemente, esta relación es una condición necesaria pero no suficiente para afirmar que se han encontrado todos los puntos críticos del campo de estudio, ver Ecuación 14.

$$(n_{NCP} - a) - (n_{BCP} - b) + (n_{RCP} - b) - (n_{CCP} - a) = 1 \quad \text{Ecuación 14}$$

Es decir, si la relación de poincaré – hopf no se cumple, significa que falta algún CP por obtener, y sin embargo si lo hace, no se obtiene la certeza de haber obtenido todos ellos.

METODOLOGIA

Preparación e identificación del diseleniuro de diacetilo

El diseleniuro de diacetilo, $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$, fue preparado por medio de la oxidación con aire seco de una muestra (200 mg) de ácido selenoacético puro, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SeH}$, de acuerdo a la reacción presentada en la Figura 16. La reacción se realizó a temperatura ambiente durante 5 minutos en un recipiente de vidrio cerrado, usando una atmosfera de aire seco. El rendimiento de la reacción es de aproximadamente 98%, indicando que transcurre estequiometricamente. Con la finalidad de evitar la posterior oxidación del producto, el exceso de aire, así como el agua formada (como subproducto) fueron eliminados con línea de vacío. El compuesto también se forma como un subproducto durante la preparación del ácido selenoacético $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SeH}$ [7]. El $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$ es un liquido pegajoso de baja volatilidad a temperatura ambiente de color naranja, con un olor fétido penetrante.

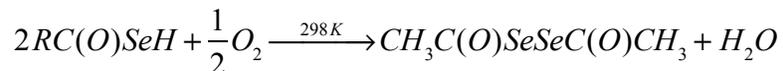


Figura 16. Reacción de oxidación con oxígeno del ácido selenoacético

Para su identificación, una pequeña muestra del compuesto fue diluida en tolueno seco bajo atmosfera de argón en bolsa seca y luego inyectada en un cromatografo de gases acoplado a un espectrómetro de masas de ionización por impacto electrónico (GC-MS Shimadzu modelo QP-2010).

Caracterización vibracional y fotodescomposición del $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$

Una mezcla gaseosa del compuesto con argón en proporción 1:1000 fue preparada en un balón de vidrio pyrex usando técnicas manométricas en línea de vacío. Esta mezcla fue posteriormente conectada a la recámara (enfriada a 10 K y en vacío) de un equipo de matrices (La Plata, Argentina) y depositada sobre una ventana de CsI usando la técnica de deposición por pulsos. [8] El enfriamiento previo de la recámara fue realizado mediante la operación de un criostato de helio de ciclo cerrado (SHI-ADP Cryogenics, modelo DE-202); mientras que el vacío fue realizado con la asistencia de una bomba difusora respaldada por una bomba rotatoria.

Los espectros FTIR de las matrices del compuesto en argón fueron medidos en un espectrofotómetro Nexus Nicolet equipado con un detector de mercurio-cadmio-teluro tipo B (MCTB), para el rango $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, y un detector criogénico de sulfato de triglicina deuterada (DTGS) para el rango $600 - 180 \text{ cm}^{-1}$. Las medidas Raman del compuesto fueron llevadas a cabo usando un espectrofotómetro Bruker-Equinox 55 FRA 106/S (Wuppertal, Alemania), equipado con un detector Raman-DTC. Como fuente de excitación se utilizó un laser de Nd:YAG, con emisión de radiación de longitud de onda de 1064 nm y una potencia variable hasta un máximo de 1550 mW. Para la medida de los espectros se utilizaron tubos de vidrio con diámetros de espesor externo de 4 o 6 mm, sellados a la llama y en vacío, conteniendo las muestras líquidas y puras del compuesto. Para evitar la posible foto-descomposición de la muestra, la potencia del láser fue ajustada a 150 mW. La resolución espectral usada durante las medidas fue de 4 cm^{-1} .

La fotólisis del compuesto aislado en matriz de argón fue realizada usando radiación UV-vis de amplio espectro ($200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) proveniente de una lámpara de arco de alta presión de mercurio-xenón marca Spectra-Physics operando a 800 W. La radiación proveniente de la lámpara fue acotada por medio de un filtro de agua, evitando así el posible calentamiento de la matriz por radiación infrarroja.

Métodos computacionales mecano-cuánticos

Los cálculos de estructura electrónica (*ab-initio* y DFT) fueron realizados empleando la versión UNIX de la suite informática Gaussian 09 (Rev. C01). [30] y ejecutados en el cluster computacional denominado “Atomicc” (**A** team of multiprocessor in support of chemical calculations) del grupo de investigación Química-Física Molecular y Modelamiento Computacional (QUIMOL) de la UPTC. Dicho equipo computacional se encuentra actualmente compuesto por veinte (20) procesadores Intel Xeon, distribuidos en cinco (5) estaciones de trabajo HP de alta eficiencia (una estación de trabajo de Z800 y 4 estaciones de trabajo Z600), configurados en un ambiente Linux (Suse Enterprise Server 11, SP2) bajo una topología plana-jerárquica y comunicados a través del protocolo SSH por cables LAN de par trenzado de alta velocidad (Gigabit Ethernet). La distribución de las tareas fue fijada y distribuida dentro del cluster por medio del sistema de paralelización TCP-LINDA, incluido en el paquete informático Gaussian 09. [30]

El protocolo computacional incluyó las siguientes etapas:

- Exploración de la superficie de energía potencial (SEP) del sistema

molecular en busca de mínimos correspondientes a estructuras estables. Para este procedimiento se estableció un barrido relajado (relaxed scan) bi-dimensional usando la aproximación B3LYP/6-31+G(d); durante el cual se varió simultáneamente (en pasos de a 10 grados) los dos ángulos diedros O=C-Se-Se del sistema $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$, y la consecuente optimización por relajamiento del resto de parámetros geométricos.

- Optimización geométrica de los mínimos locales y cálculo de frecuencias vibracionales armónicas. Las estructuras estables encontradas en el barrido de energía potencial fueron sometidas a optimización molecular por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos, empleando las aproximaciones B3LYP/6-311++G(3df,3dp) y MP2/aug-cc-pvDZ. Dentro del mismo cálculo se incluyó la sentencia “Freq”, que conllevó al cálculo de las frecuencias armónicas de vibración y las propiedades termodinámicas de los mínimos. Los cálculos de frecuencias permitieron las siguientes deducciones: a) la confirmación de las estructuras optimizadas como mínimos locales por la ausencia de frecuencias imaginarias, b) el análisis de los corrimientos vibracionales debidos a equilibrios conformacionales observados en los espectros FT-IR en matriz de argón del compuesto, y c) el cálculo de los porcentajes de distribución poblacional experimentales conformacionales en base a las absorbancias observadas en las zonas de vibración más intensas en los espectros de matrices a bajas.
- Análisis de población de Orbitales Naturales de Enlace (NBO) en cada uno de las estructuras estables. [27, 30] Este tipo de análisis resulta particularmente útil para la explicación de las estructuras geométricas

encontradas en los mínimos y su diferencia energética, esto en términos de un modelo de transferencia de carga electrónica tipo donante-aceptor. En dicho modelo, la energía de estabilización orbital (o donante-aceptor) viene dada según la Ecuación 15.

$$\Delta E_{\phi \rightarrow \phi^*}^{(2)} = -n_{\phi} \frac{\langle \phi / \widehat{F} / \phi^* \rangle^2}{\varepsilon_{\phi^*} - \varepsilon_{\phi}} \quad \text{Ecuación 15}$$

donde F es el operador de Fock, n_{ϕ} es la ocupación electrónica y ε_{ϕ} y ε_{ϕ^*} son las energías de los orbitales donante (ϕ) y aceptor (ϕ^*) respectivamente

Adicionalmente, se realizó el cálculo y estudio de la topología de la densidad electrónica en cada uno de las estructuras rotacionales estables del sistema $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$, empleando la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM). Estos cálculos fueron efectuados en un ordenador HP Core 7 de cuatro núcleos de 3,3 GHz de velocidad y 12 Gb de memoria RAM, empleando el software AIM2000. [28] Durante este procedimiento, las funciones de onda generadas en el programa Gaussian 09 en formato WFN o WFX (archivos de Fortran no formateados) se sometieron a análisis topológico punto a punto para localizar los puntos críticos (CP) en el programa AIM2000. [31] Para la generación de las funciones de onda se tubo presente la utilización de conjuntos de base flexibles que incluyeran funciones de polarización; de tal manera que las regiones de enlace correspondieran a representaciones lo suficientemente confiables de la densidad electrónica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectro de masas del $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$

Como puede observarse en la Figura 17 el espectro de masas del $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$ presenta un patrón de fragmentación relativamente simple. El pico más intenso corresponde a una relación $m/z = 43$ (CH_3CO^+ , 100%), seguido por picos a $m/z = 15$ (CH_3^+ , ~10%), $m/z = 28$ (CO^+ , <2%), $m/z = 80$ (Se^+ , <2%) y $m/z = 160$ (Se_2^+ , <2%). Los picos de las contribuciones isotópicas del selenio son también observados a relaciones m/z iguales a 76, 77, 78 y 82 para un átomo de selenio (Se^+) y a 152, 154, 156 y 164 m/z para dos átomos de selenio (Se_2^+). El ion molecular fue detectado a $m/z = 246$ (<2%), confirmando así la identidad del compuesto. El diseleniuro de diacetilo presenta un patrón de fragmentación similar al reportado para el disulfuro de diacetilo $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{S}]_2$, éste último con el ión principal a $m/z = 43$ (CH_3CO^+) y el ion molecular a $m/z = 150$ (<2%) [33]. La formación del fragmento Se_2^+ y la no detección del fragmento correspondiente a la división simétrica ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}^+$) en el espectro de masas del $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$, indica una estabilidad relativamente alta del enlace Se-Se.

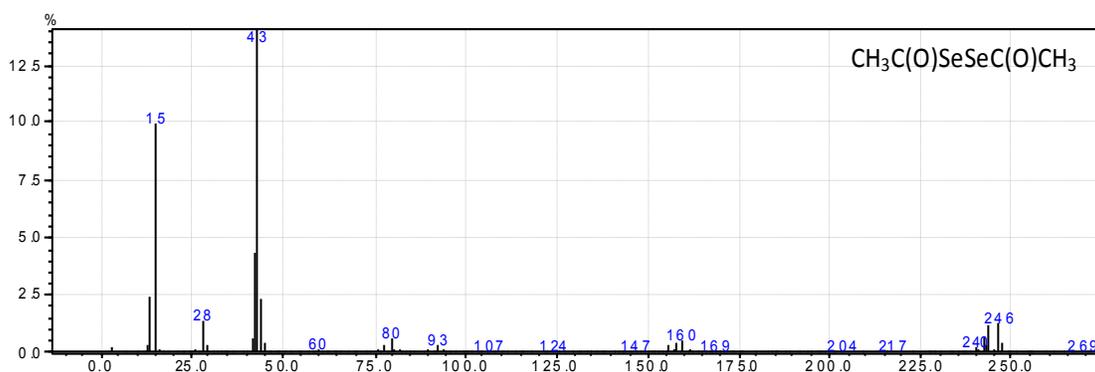


Figura 17. Espectro de masas del $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$.

Energías y Estructuras en Equilibrio

Inicialmente, el comportamiento conformacional del $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$ fue abordado de forma teórica por medio del estudio de los efectos energéticos causados por la rotación simultánea interna de los dos ángulos diedros O=C-Se-Se, usando el nivel teórico B3LYP/6-31g(d). Durante dicho cálculo el ángulo diedro CSeSeC fue definido con *gauche* de acuerdo al comportamiento estructural típico de los dicalcógenos. La superficie de energía potencial resultante, presentada en la Figura 18, fue obtenida a partir de un barrido relajado, mediante el cual se estableció una rotación de 360° en pasos de 10° de un ángulo diedro (O=C-Se-Se) por cada rotación de 10° del segundo ángulo diedro (O=C-Se-Se). Como puede observarse en la parte plana de la Figura 18, tres (3) zonas mínimas locales fueron encontradas en esta SEP: una (en el centro) correspondiente a una estructura de simetría C_2 con ambos ángulos diedros de 0° ; la segunda (en la mitad de los lados) relacionada con una estructura C_1 con un ángulo diedro de 180° y el otro de 0° ; y la tercera (en las esquinas), una estructura de simetría C_2 con los dos ángulos diedros de 180° . De aquí en adelante estas estructuras serán denominadas como confórmeros **a**, **b**, y **c** respectivamente.

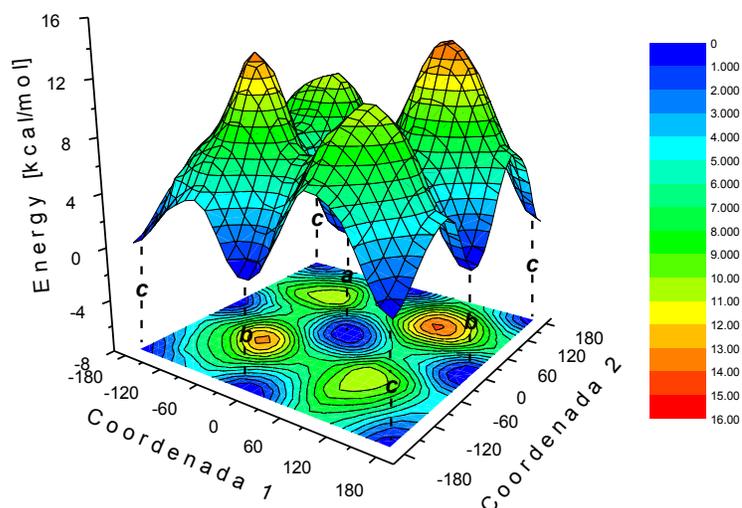


Figura 18. Superficie de energía potencial de la molécula $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$ obtenida por variación simultánea de los ángulos diedros $[\text{O}(9)\text{-C}(3)\text{-Se}(4)\text{-Se}(5)]$ y $[\text{O}(10)\text{-C}(6)\text{-Se}(5)\text{-Se}(4)]$, coordenadas 1 y 2 respectivamente, empleando la aproximación B3LYP/6-31G(d).

Las tres estructuras mínimas fueron utilizadas como puntos de partida para realizar optimizaciones geométricas sin ninguna restricción y cálculos termoquímicos, usando los niveles teóricos de B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y MP2/aug-cc-pVDZ. Las estructuras optimizadas no presentaron frecuencias imaginarias, confirmando así su identidad teórica como mínimos locales. Con ambos niveles teóricos el conformero **a** resultó ser la estructura más estable, con una energía inferior en 0,18 y 1,25 kcal/mol (método DFT) y 0.42 y 1.31 kcal/mol (método MP2) a la de los conformeros **b** y **c** respectivamente. En la Figura 19 se presentan los modelos moleculares optimizados para los tres conformeros y en la

Tabla 2 algunos de sus parámetros geométricos, todo esto calculado con el método MP2/aug-cc-pVDZ.

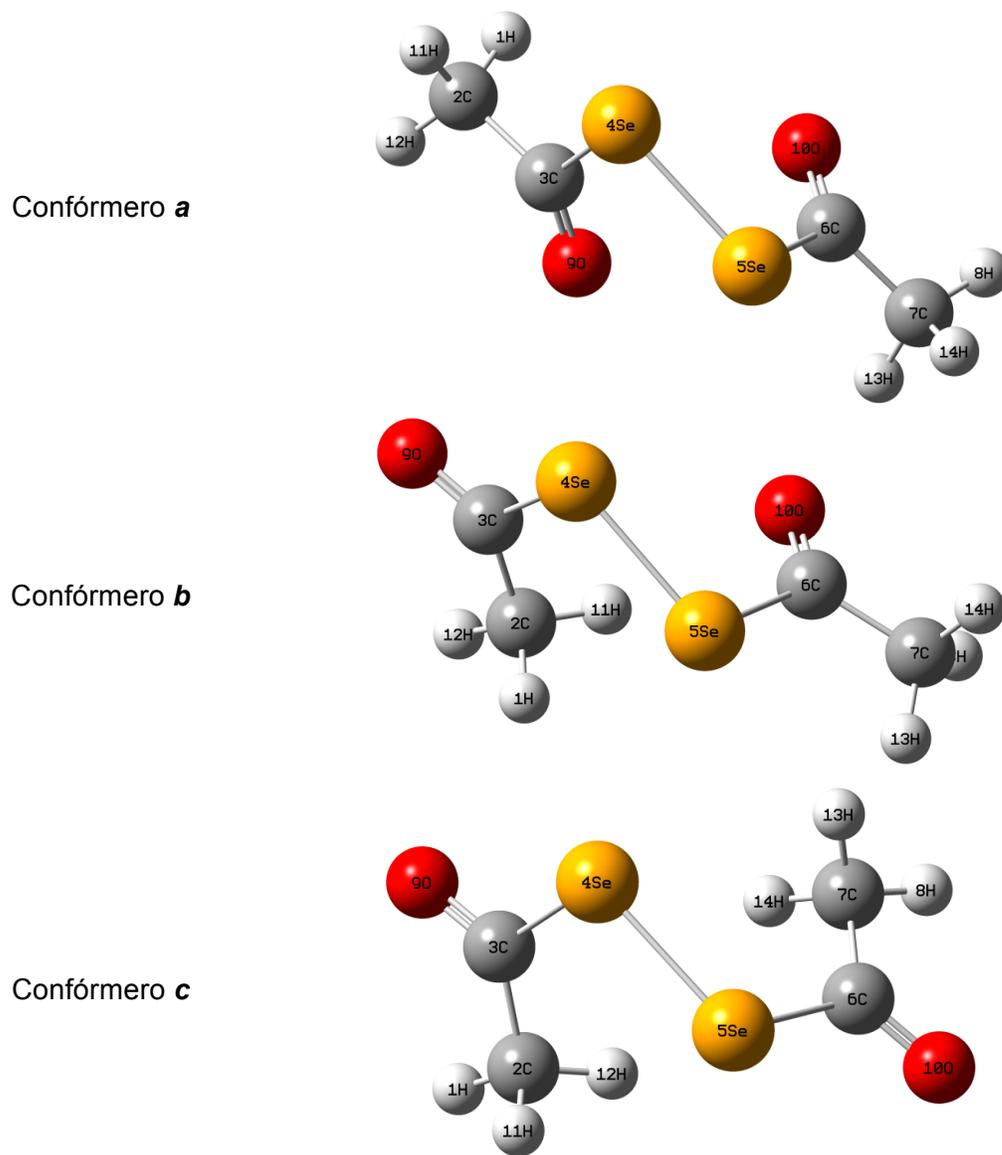


Figura 19. Modelos moleculares optimizados con la aproximación teórica MP2/aug-cc-pVDZ de los tres conformeros estables de la molécula $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$.

Tabla 2. Parámetros geométricos seleccionados para los tres conformeros de la molécula [CH₃COSe]₂ optimizados con la aproximación teórica MP2/aug-cc-pVDZ

Parámetro geométrico	Conformero		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
(Se-Se)	2,321	2,334	2,344
Se(4)-C(3)	1,980	1,974	1,975
Se(5)-C(6)	1,980	1,977	1,975
C(3)=O(9)	1,213	1,217	1,218
C(6)=O(10)	1,213	1,215	1,218
C(2)-C(3)	1,513	1,506	1,508
C(6)-C(7)	1,513	1,514	1,508
Se-Se-C(3)	96,1	104,0	103,5
Se-Se-C(6)	96,1	98,2	103,5
Se(4)-C(3)=O(9)	122,9	115,2	115,4
Se(5)-C(6)=O(10)	122,9	122,6	115,4
Se(4)-C(3)-C (2)	111,8	119,0	119,1
Se(5)-C(6)-C (7)	111,8	112,2	119,1
C-Se-Se-C	63,7	76,2	86,6
Se-Se-C(3)-C(2)	173,9	3,9	1,9
Se-Se-C(6)-C(7)	173,9	168,8	1,9

Como puede apreciarse en la Tabla 2, un incremento progresivo de la longitud del enlace Se–Se ($2,321 < 2,334 < 2,344$ Å) y del ángulo diedro C–Se–Se–C ($63,7^\circ < 76,2^\circ < 86,6^\circ$) es obtenido entre los conformeros *a*, *b* y *c*. Según mostraremos en la sección “Análisis NBO”, tales variaciones estructurales sistemáticas son justificadas en base a diferentes grados de ocupaciones electrónicas y del efecto anomérico, respectivamente.

A partir de la introducción de las energías libres de Gibbs calculadas a 298K en la ecuación de distribución de Boltzman se realizó una estimación del equilibrio rotacional en fase gaseosa y a temperatura ambiente entre las estructuras **a**, **b** y **c**. Los porcentajes poblacionales calculados son presentados en la Tabla 3. Con todos los niveles teóricos empleados se estima una distribución poblacional predominada por la estructura **a** (entre 74 y 83%). La presencia de la estructura **b** en fase gaseosa se calcula entre 12 y 21%, mientras que la de la estructura **c** solamente entre 2 y 5%.

Tabla 3. Población teórica relativa (%Pob.) a 25°C para los conformeros **a**, **b** y **c** del [CH₃COSe]₂ en fase gaseosa usando diferentes aproximaciones teóricas

Método	Conf	E [Hartrees]	ΔE [Kcal/mol]	E_0+G° [Hartrees]	ΔG° [Kcal/mol]	%Pob.
HF/6-31+G(d)	a	-5099,92574027	0,10	-5099,864089	0,00	83
	b	-5099,92589633	0,00	-5099,862465	1,02	14
	c	-5099,92474316	0,72	-5099,860767	2,08	3
B3LYP/6-311++G(3df,3dp)	a	-5109,73769092	0,00	-5109,685238	0,00	86
	b	-5109,73691144	0,18	-5109,683386	1,16	12
	c	-5109,73564072	1,25	-5109,681890	2,10	2
MP2/aug-cc-pvDZ	a	-5105,61707688	0,00	-5105,562832	0,00	74
	b	-5105,61641043	0,42	-5105,561637	0,75	21
	c	-5105,61498619	1,31	-5105,560367	1,55	5

Como ejemplo, se presenta a continuación el procedimiento utilizado para el cálculo de la distribución poblacional a partir de los datos termodinámicos obtenidos con la aproximación MP2/aug-cc-pvDZ:

Porcentaje poblacional a 298 K para confórmero **a**:

$$P_I = \frac{A_I e^{-(G^{\circ}I/RT)}}{A_I e^{-(G^{\circ}I/RT)} + A_{II} e^{-(G^{\circ}II/RT)} + A_{III} e^{-(G^{\circ}III/RT)}}$$

$$\frac{1}{P_I} = \frac{A_I e^{-(G^{\circ}I/RT)}}{A_I e^{-(G^{\circ}I/RT)}} + \frac{A_{II} e^{-(G^{\circ}II/RT)}}{A_I e^{-(G^{\circ}I/RT)}} + \frac{A_{III} e^{-(G^{\circ}III/RT)}}{A_I e^{-(G^{\circ}I/RT)}}$$

$$\frac{1}{P_I} = 1 + \frac{A_{II} e^{-(G^{\circ}II/RT - G^{\circ}I/RT)}}{A_I} + \frac{A_{III} e^{-(G^{\circ}III/RT - G^{\circ}I/RT)}}{A_I}$$

$$\frac{1}{P_I} = 1 + \frac{A_{II} e^{-(G^{\circ}II - I/RT)}}{A_I} + \frac{A_{III} e^{-(G^{\circ}III - I/RT)}}{A_I}$$

$$\frac{1}{P_I} = 1 + e^{-(G^{\circ}II - I/RT)} + e^{-(G^{\circ}III - I/RT)}$$

$$\frac{1}{P_I} = 1 + e^{-(750 \text{ cal.mol} / 19872 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} * 298^{\circ} \text{ K})} + e^{-(1550 \text{ cal.mol} / 19872 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} * 298^{\circ} \text{ K})}$$

$$\frac{1}{P_I} = 1 + 0,281817711 + 0,072990743 = 1,354808$$

$$\frac{1}{P_I} = 1,354808 \quad P_I = \frac{1}{1,354808} = 0,738112 = 74\%$$

Porcentaje poblacional a 298 K para el confórmero **b**:

$$P_I = \frac{A_{II} e^{-(G^{\circ}II/RT)}}{A_I e^{-(G^{\circ}I/RT)} + A_{II} e^{-(G^{\circ}II/RT)} + A_{III} e^{-(G^{\circ}III/RT)}}$$

$$\frac{1}{P_I} = \frac{A_I e^{-(G^{\circ}I/RT)}}{A_{II} e^{-(G^{\circ}II/RT)}} + \frac{A_{II} e^{-(G^{\circ}II/RT)}}{A_{II} e^{-(G^{\circ}II/RT)}} + \frac{A_{III} e^{-(G^{\circ}III/RT)}}{A_{II} e^{-(G^{\circ}II/RT)}}$$

$$\frac{1}{P_I} = 1 + \frac{A_I e^{-(G^{\circ}II/RT - G^{\circ}I/RT)}}{A_{II}} + \frac{A_{III} e^{-(G^{\circ}III/RT - G^{\circ}II/RT)}}{A_{II}}$$

$$\frac{1}{P_1} = 1 + \frac{A_I e^{-(G^{\circ}II-I/RT)}}{A_{II}} + \frac{A_{III} e^{-(G^{\circ}III-II/RT)}}{A_{II}}$$

$$\frac{1}{P_1} = 1 + e^{-(G^{\circ}II-I/RT)} + e^{-(G^{\circ}III-II/RT)}$$

$$\frac{1}{P_1} = 1 + e^{-(750\text{cal.mol}/19872\text{cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298^{\circ}\text{K})} + e^{-(800\text{cal.mol}/19872\text{cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298^{\circ}\text{K})}$$

$$\frac{1}{P_1} = 1 + 3,548393013 + 0,258999844 = 4,807392858$$

$$\frac{1}{P_1} = 4,807392858 \quad P_1 = \frac{1}{4,807392858} = 0,208 = 21\%$$

Análisis NBO

Con el propósito de investigar en profundidad el origen de las diferencias energéticas presentadas entre los conformeros **a**, **b** y **c**; y la relación de estas diferencias con las variaciones geométrías moleculares, se realizó una secuencia de estudios teóricos empleando análisis NBO.

En primer lugar, se estimó cuantitativamente en cada conformero los efectos de estabilización originados por deslocalizaciones electrónicas. Para ello, se calcularon nuevamente las funciones de onda de las estructuras optimizadas, pero esta vez eliminando todos los orbitales naturales de enlace tipo-NO-Lewis (NL-NBO) del conjunto base. Para este cálculo se empleó el método simple HF, en combinación con el conjunto de base 6-31+G(d), por dos razones principales: a) es el único método válido en la versión NBO empleada para usar la palabra clave de borrado "\$DEL; y b) el cálculo de distribución poblacional con esta aproximación fue muy similar a la estimada con los niveles de aproximación más altos B3LYP/6-311++G(3df,3dp) y MP2/aug-cc-pvdz (ver Tabla 3).

En la Tabla 4 se listan las energías de borrado, E(L), y deslocalizadas E(NL) para los tres conformeros. De acuerdo a estos valores las contribuciones localizadas favorecen a las estructuras **b** y **c** sobre **a** en 6.0 y 10 Kcal/mol respectivamente. No obstante, la contribución energética por deslocalización energética, E(NL) en el conformero **a** es mayor a la estabilidad localizada E(L) del conformero **c** y casi igual a la del conformero **b**. Por lo tanto, la mayor estabilidad del conformero **a** puede ser atribuida principalmente a su mayor eficiencia para deslocalizar electrones.

Tabla 4. Energías localizadas (L) y deslocalizadas (NL) para los tres conformeros del [CH₃COSe]₂ calculadas por supresión de orbitales NBO tipo No-Lewis con la aproximación HF/6-31+G*. Entre paréntesis valores en kcal/mol.

Conformero	E(L)	E(NL)	E _o (L) - E _i (L)	E _o (NL) - E _i (NL)
a	-5099,236685566	-0,689055 (-432,4)	0,0	0,0
b	-5099,246261077	-0,679635 (-426,5)	-0,009575511 (-6,01)	0,00942 (5,91)
c	-5099,253563240	-0,671180 (-421,2)	-0,016877674 (-10,6)	0,017875 (11,2)

Para determinar las interacciones específicas (donante-aceptor) responsables de la mayor estabilidad del conformero **a**, se realizó un cálculo NBO completo para cada conformero, empleando los métodos HF/6-31G(d) y B3LYP/6311++G (3df,3dp). Los resultados de dicho estudio se encuentran resumidos en la Tabla 5. Según puede observarse en la Tabla 5, las principales energías de estabilización, $\Delta E^{(2)}$ para los tres conformeros provienen de transferencias de carga entre el par libre del átomo de selenio (n_{Se}) o del átomo de oxígeno (n_O) y orbitales

antienlazantes vecinales. Estas interacciones se encuentran distribuidas en tres principales categorías: 1) $n_{\text{Se}} \rightarrow \pi^* \text{C}=\text{O}$, 2) $n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^* \text{C}-\text{C}$ y 3) $n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Se}-\text{C}}$; cada una compuesta de dos contribuciones iguales. En todos los casos, la mayor contribución energética por deslocalización electrónica es predicha para el conformero **a**, seguida por la del conformero **b** y luego por la del conformero **c**, lo cual coincide con el orden de estabilidades predichas anteriormente (ver Tabla 3). En la Tabla 6 se esquematizan las principales interacciones de deslocalización en cada conformero mediante diagramas de superposición NBO.

Tabla 5. Energías de estabilización orbital ($\Delta E^{(2)}$)(Kcal/mol) por deslocalización electrónica de conformeros **a**, **b** y **c** del $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$ calculadas con diferentes niveles de aproximación.

Conformero	NBO donante	NBO aceptor	$\Delta E^{(2)}$ HF/6-31+G(d)	$\Delta E^{(2)}$ B3LYP/6-311++G(3df,3dp)
a	$n_{\text{Se}(4)}$	$\pi^*_{\text{C}(3)=\text{O}(9)}$	27,82	19,49
	$n_{\text{Se}(5)}$	$\pi^*_{\text{C}(6)=\text{O}(10)}$	27,82	19,49
	$n_{\text{O}(9)}$	$\sigma^*_{\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	24,29	17,80
	$n_{\text{O}(10)}$	$\sigma^*_{\text{C}(6)-\text{C}(7)}$	24,29	17,80
	$n_{\text{O}(9)}$	$\sigma^*_{\text{C}(3)-\text{Se}(4)}$	52,63	46,76
	$n_{\text{O}(10)}$	$\sigma^*_{\text{Se}(5)-\text{C}(6)}$	52,63	46,76
		Total	209,48	168,1
B	$n_{\text{Se}(4)}$	$\pi^*_{\text{C}(3)=\text{O}(9)}$	26,84	18,45
	$n_{\text{Se}(5)}$	$\pi^*_{\text{C}(6)=\text{O}(10)}$	27,75	18,69
	$n_{\text{O}(9)}$	$\sigma^*_{\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	23,91	17,22
	$n_{\text{O}(9)}$	$\sigma^*_{\text{C}(3)-\text{Se}(4)}$	46,60	42,00
	$n_{\text{O}(10)}$	$\sigma^*_{\text{Se}(5)-\text{C}(6)}$	52,00	45,80
	$n_{\text{O}(10)}$	$\sigma^*_{\text{C}(6)-\text{C}(7)}$	24,43	17,90
		Total	201,53	160,006
c	$n_{\text{Se}(4)}$	$\pi^*_{\text{C}(3)=\text{O}(9)}$	26,42	18,48
	$n_{\text{Se}(5)}$	$\pi^*_{\text{C}(6)=\text{O}(10)}$	26,42	18,48
	$n_{\text{O}(9)}$	$\sigma^*_{\text{C}(2)-\text{C}(3)}$	23,93	17,33
	$n_{\text{O}(9)}$	$\sigma^*_{\text{C}(3)-\text{Se}(4)}$	47,05	42,20
	$n_{\text{O}(10)}$	$\sigma^*_{\text{Se}(5)-\text{C}(6)}$	47,05	42,20
	$n_{\text{O}(10)}$	$\sigma^*_{\text{C}(6)-\text{C}(7)}$	23,93	17,33
		Total	194,8	156,02

Tabla 6. Principales interacciones de deslocalización para los conforméros **a**, **b**, y **c** del $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$ calculadas con la aproximación B3LYP/6-311++G(3df,3dp).

Interacción	Confórmero a	Confórmero b	Confórmero c
$n_{\text{Se}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$			
$n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Se}}$			
$n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-C}}$			

El análisis NBO efectuado permitió además ofrecer una explicación numérica al incremento progresivo (conf. **a** < conf. **b** < conf. **c**) de los parámetros geométricos Se-Se y C-Se-Se-C, observado entre las tres estructuras (ver Tabla 2). Para el caso de la distancia de enlace Se-Se, se predicen ocupaciones electrónicas NBO

de 1,98118 (conf. **a**); 1,97880 (conf. **b**); 1,97824 (conf. **c**) para el orbital enlazante ($\sigma_{\text{Se-Se}}$); y de 0.02038 (conf. **a**); 0.03703 (conf. **b**); 0.04931 (conf. **c**) para el orbital antienlazante ($\sigma^*_{\text{Se-Se}}$). Por tal razón, la menor distancia Se-Se obtenida para el conformero **a** puede ser atribuida a la mayor concentración de carga calculada entre los dos átomos de selenio, en comparación con las calculadas para las estructuras **b** y **c**. Por su parte, la variación de la apertura del enlace diedro C-Se-Se-C, puede ser explicada considerando diferentes grados del *efecto gauche*. En estas estructuras, el efecto *gauche* involucra transferencias de carga entre los orbitales n_{se} y $\sigma^*_{\text{C-Se}}$, que específicamente corresponden a un *efecto anomérico*. De acuerdo a nuestros cálculos NBO, la mayor apertura del ángulo C-Se-Se-C en la estructura **c**, se encuentra favorecida por una deslocalización $n_{\text{se}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Se}}$ más eficiente (6.71 kcal/mol), que la presente en las estructuras **b** (6.21 kcal/mol) y **c** (5.41 kcal/mol; lo cual repercute en ángulos diedros menores para estas dos últimas geometrías. En la Figura 20 se presenta esquemáticamente la relación entre las contribuciones energéticas y las estructuras de los tres conformeros.

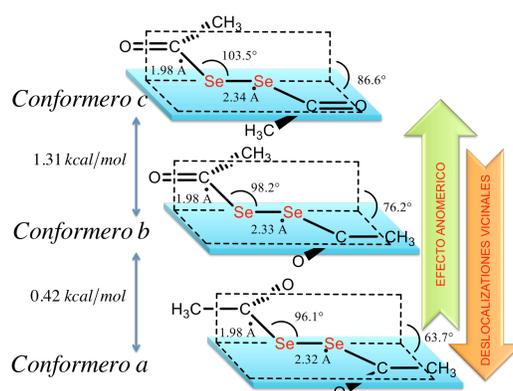


Figura 20. Ilustración de la relación de estabildades por deslocalización electrónica con las estructuras calculadas de los tres conformeros del [CH₃COSe]₂

Análisis vibracional

Las propiedades vibracionales de la molécula de $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$ fueron abordadas experimentalmente a través de la medición de sus espectros FT-Raman y FTIR del líquido puro, ver Figura 21. Las asignaciones vibracionales del compuesto se listan en la Tabla 7, las cuales fueron establecidas con la asistencia de cálculos termodinámicos cuánticos y por comparación con asignaciones de moléculas relacionadas, principalmente, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SeH}$ [34] y $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{S}]_2$ [35]

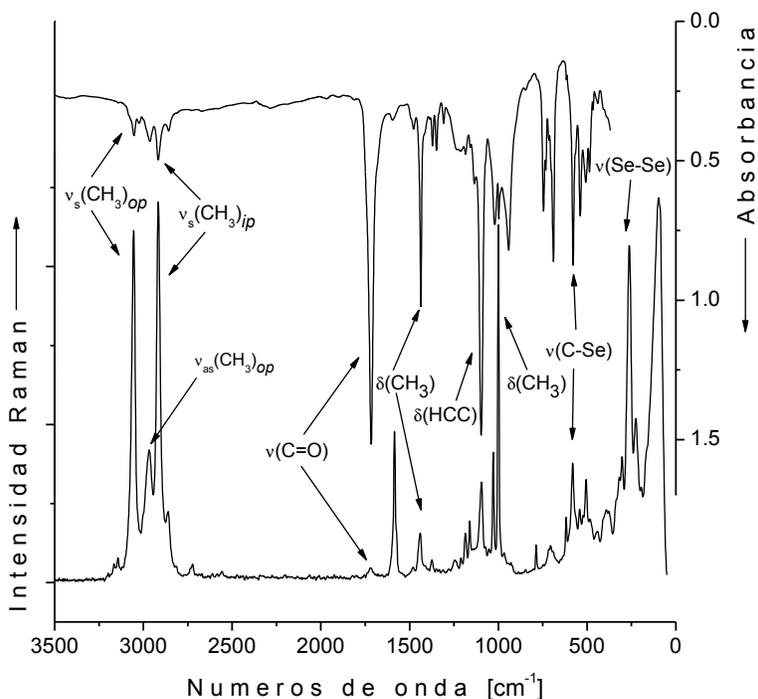


Figura 21. Espectros FTIR (parte superior, resolución = 2 cm^{-1}) y FT-Raman (parte inferior, potencia = 150mW y resolución de 4cm^{-1}) del líquido de $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$ medidos a temperatura ambiente.

Tabla 7. Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) experimentales (IR, Raman, matrix de argón) y teóricas (MP2/aug-cc-pvDZ) del diseleniuro de diacetilo. Intensidades relativas son presentadas entre paréntesis.

Experimental		Matriz de Argón		MP2/aug-cc-pvDZ			Asignación ^a
IR	Raman	Conf-b	Conf-a	Conf- c	Conf- b	Conf- a	
3086				3194.8 (<1.0)	3193.6 (1.6)	3188.4 (2.0)	$\nu(\text{C-H})_{\text{op}}$
3052	3056		3010.8	3194.6 (1.7)	3187.9 (1.7)	3188.2 (1.8)	$\nu(\text{C-H})_{\text{op}}$
3023				3165.4 (<1.0)	3168.4 (<1.0)	3164.2 (<1.0)	$\nu(\text{C-H})_{\text{ip}}$
2964	2967			3164.8 (<1.0)	3162.0 (<1.0)	3164.1 (1.8)	$\nu(\text{C-H})_{\text{ip}}$
2917	2917			3072.4 (<1.0)	3070.6 (<1.0)	3066.0 (<1.0)	$\nu(\text{C-H})_{\text{ip}}$
2858	2862			3071.7 (<1.0)	3065.4 (<1.0)	3065.9 (<1.0)	$\nu(\text{C-H})_{\text{ip}}$
1717	1720	1741.4	1746.5	1725.3 (16.1)	1741.8 (69.0)	1759.3 (100)	$\nu(\text{C=O})_{\text{ip}}$
1684		1733.0	1736.8	1719.5 (100)	1727.9 (100)	1741.6 (76.2)	$\nu(\text{C=O})_{\text{op}}$
			1435.7	1452.6 (3.1)	1460.1 (4.1)	1461.1 (3.5)	$\delta(\text{H-C-H})_{\text{ip}}$
1437	1442	1423.5	1434.0	1447.2 (3.7)	1453.9 (5.2)	1460.3 (9.7)	$\delta(\text{H-C-H})_{\text{op}}$
		1420.0	1421.9	1436.0 (4.4)	1447.4 (4.8)	1448.8 (2.7)	$\delta(\text{H-C-H})_{\text{ip}}$
1415		1405.4	1406.6	1436.0 (1.3)	1445.5 (7.4)	1448.4 (7.9)	$\delta(\text{H-C-H})_{\text{op}}$
1370	1371	1357.2	1355.9	1362.6 (2.0)	1362.1 (6.7)	1360.6 (15.1)	$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_3)_{\text{twisting}}$
1350		1351.1	1349.9	1357.5 (5.0)	1355.8 (6.7)	1360.3 (3.8)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)_{\text{twisting}}$
		1121.8	1105.8	1131.0 (23.3)	1128.5 (50.3)	1113.3 (71.7)	$\delta_{\text{s}}(\text{H-C-C})$
1098	1097	1094.9	1084.2	1116.7 (45.4)	1108.8 (67.8)	1102.4 (79.7)	$\delta_{\text{a}}(\text{H-C-C})$
1021	1029		950.2	999.1 (<1.0)	1004.7 (<1.0)	1000.2 (3.8)	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{wagging}}$
999	999		945.9	993.8 (<1.0)	999.6 (1.4)	998.5 (4.3)	$\delta(\text{CH}_3)_{\text{wagging}}$
943		921.6	939.4	942.9 (3.7)	953.0 (15.1)	958.0 (24.9)	$\nu_{\text{s}}(\text{C-C})$
		919.7	936.4	937.0 (8.9)	944.6 (10.8)	956.8 (12.2)	$\nu_{\text{a}}(\text{C-C})$
580	580	575.4	573.7	585.8 (10.6)	582.0 (25.0)	569.3 (41.4)	$\nu_{\text{s}}(\text{C-Se})$
539	542	571.2	563.9	575.5 (21.9)	567.5 (31.7)	566.3 (37.7)	$\nu_{\text{a}}(\text{C-Se})$
	505			482.7 (<1.0)	491.8 (<1.0)	491.8 (<1.0)	$\delta_{\text{oop}}(\text{CO})_{\text{ip}}$
				466.4 (<1.0)	471.0 (<1.0)	477.5 (<1.0)	$\delta_{\text{oop}}(\text{CO})_{\text{op}}$
	381			344.5 (<1.0)	371.1 (<1.0)	373.0 (<1.0)	$\delta(\text{Se-C=O})_{\text{ip}}$
				327.0 (<1.0)	337.5 (<1.0)	368.9 (2.2)	$\delta(\text{Se-C=O})_{\text{op}}$
	324			323.6 (<1.0)	324.1 (1.8)	320.6 (1.4)	$\nu(\text{Se-Se})$
	302			321.6 (1.6)	303.2 (<1.0)	294.2 (<1.0)	$\delta(\text{Se-C-C})_{\text{op}}$
	265			260.7 (<1.0)	257.4 (<1.0)	258.7 (1.8)	$\delta(\text{Se-C=O})_{\text{ip}}$
				150.0 (<1.0)	167.5 (<1.0)	137.8 (1.2)	$\delta(\text{Se-Se-C})_{\text{op}}$
				138.9 (<1.0)	133.5 (1.2)	115.0 (<1.0)	$\delta(\text{Se-Se-C})_{\text{ip}}$
	96			132.2 (<1.0)	115.5 (1.3)	92.4 (1.4)	$\tau(\text{C-Se-Se-C})$
				125.2 (<1.0)	78.5 (<1.0)	75.4 (<1.0)	$\tau(\text{CH}_3)_{\text{op}}$
				64.2 (<1.0)	72.7 (<1.0)	74.6 (<1.0)	$\tau(\text{CH}_3)_{\text{ip}}$
				52.9 (1.1)	60.5 (<1.0)	56.5 (3.4)	$\tau(\text{H-C-C-O})_{\text{op}}$
				41.2 (<1.0)	50.5 (<1.0)	48.2 (<1.0)	$\tau(\text{H-C-C-O})_{\text{ip}}$

ip = in-phase, op = out-of-phase

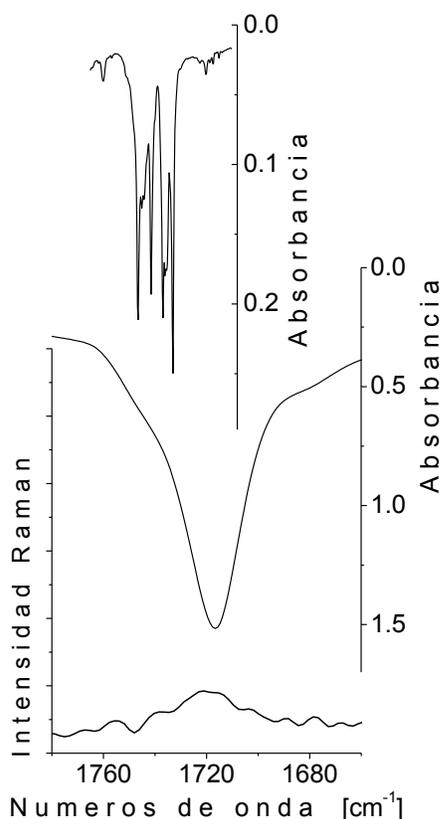


Figura 22. Ampliación de la zona del estiramiento C=O en los espectros FT-Raman (trazo inferior), FTIR (trazo medio) del líquido puro y en matriz de argón (trazo superior) del diseleniuro de diacetilo.

Puesto que el estiramiento carbonílico, $\nu(\text{C}=\text{O})$, puede ser considerado como un sensor conformacional, [34] [36] [37] se prestó especial atención a esta zona en los espectros vibracionales del $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$. La ampliación de la región del estiramiento CO en los espectros FTIR y FTRaman del compuesto en estado líquido puro (ver trazos inferior y medio Figura 22) no permite la identificación clara de los dos grupos carbonilos por separado, ni tampoco de un equilibrio conformacional en este estado de la materia. Sin embargo, cuando se midió el espectro FTIR para la molécula de $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$ aislada en una matriz de argón a

temperaturas criogénicas, la región del estiramiento C=O se presentó como un multiplete (ver trazo superior Figura 22). De hecho, se encontraron multipletes en las demás regiones IR del compuesto aislado en matriz de argón (ver espectro superior Figura 23).

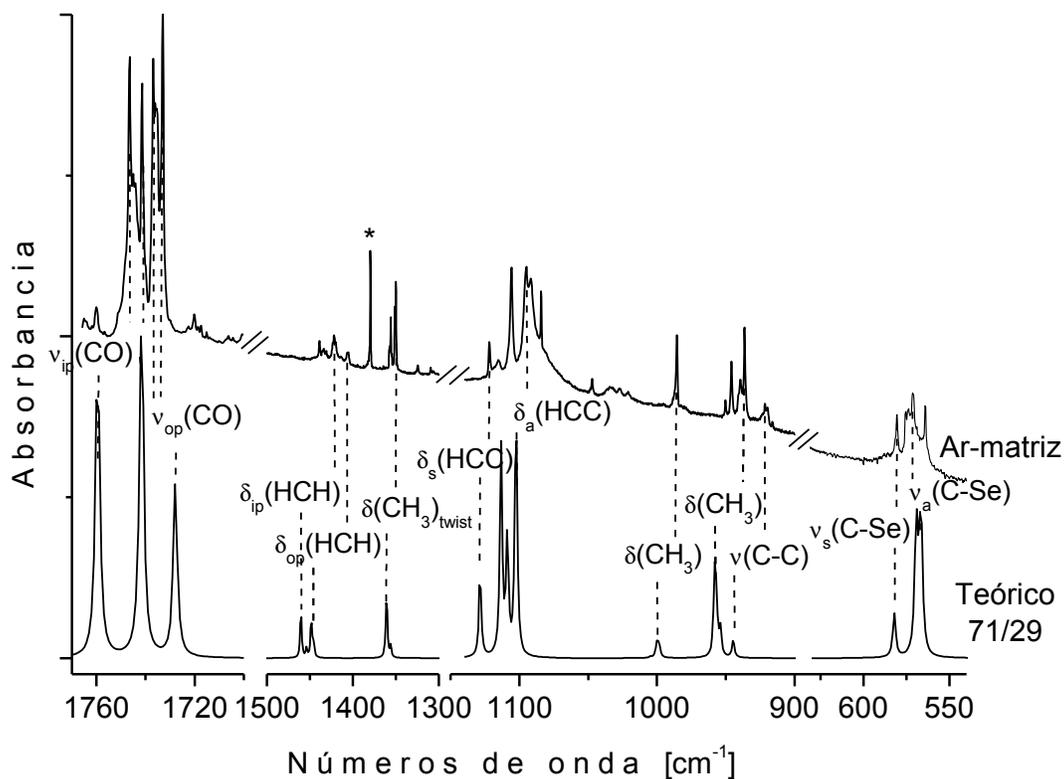


Figura 23. Comparación entre el espectro experimental FTIR en matriz de Ar (superior) y el espectro IR teórico (MP2/aug-cc-pvdz) para una mezcla 71/29 de conformero **a**/conformero **b** (medio) del diseleniuro de diasetil. (Asterisco corresponde a una impureza de ácido acético en matriz de Ar)

Debido a las bajas temperaturas y concentraciones utilizadas en los experimentos de aislamiento por matriz de argón, tanto las contribuciones rotacionales como las debidas a interacciones inter-moleculares se encuentran ausentes en los espectros FTIR medidos bajo estas condiciones. [20] Por tal razón, la presencia de multipletes en el espectro IR en matriz de Ar del $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$ debe estar relacionada con la existencia de un equilibrio conformacional en fase gaseosa a temperatura ambiente; lo que concuerda con las predicciones teóricas descritas anteriormente.

Para comprobar tal interpretación, se realizó un análisis comparativo entre los multipletes del espectro FTIR en matriz de Ar del compuesto y los datos termodinámicos (frecuencias vibracionales y distribuciones poblacionales) predichos por nuestros cálculos mecano-cuánticos para los conformeros **a**, **b** y **c**. Como se muestra en la Figura 23, el espectro experimental en matriz de argón puede ser interpretado considerando un equilibrio conformacional entre las estructuras **a** y **b** en una proporción 71/29 respectivamente. Durante dicho análisis, no fue posible la identificación de señales en el espectro de matriz de argón asociadas a la presencia del conformero menos estable **c**, lo cual es coherente con el bajo porcentaje poblacional (entre 5% y 3%) predicho por nuestros cálculos, ver Tabla 3.

En la Tabla 7 se incluye una asignación detallada de las bandas IR observadas en matriz de argón del $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$ basada en un equilibrio conformacional a temperatura ambiente entre las estructuras **a** y **b**.

Fotoquímica en matriz de argón

Las moléculas aisladas en matriz de argón del diseleniuro de diacetilo fueron expuestas a radiación de amplio espectro UV-vis ($200 < \lambda < 800\text{nm}$), y los cambios en el espectro FTIR monitoreados a diferentes tiempos de irradiación. Después de tan solo 10 segundos de fotólisis, nuevas bandas de absorción aparecen a 3060,3; 2142,2/2139,8/2138,2; 2083,7/2081,8; 2010,6 y 1374,2 cm^{-1} ; mientras que otras bandas son detectadas a 2949.2; 1444.3; 1281.9; 979.6; 973.6 y 892.3 cm^{-1} a partir de 30 segundos de irradiación (ver Figura 24). Todas las nuevas bandas generadas con la fotólisis crecieron asintóticamente en función del tiempo de irradiación a expensas de un rápido agotamiento de las bandas del $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$, lo cual sugiere una formación directa de los foto-productos a partir de la fotólisis del diseleniuro de diacetilo, ver Figura 25.

El primer foto-producto en ser identificado fue el seleniuro de carbonilo, OCSe . La absorción formada a 2010.6 cm^{-1} (ver Figura 24d) es muy cercana a la frecuencia $\text{C}=\text{O}$ reportada recientemente a 2009.0 cm^{-1} para el OCSe aislado directamente en matriz de argón y formado por foto-descomposición de ácidos selenoacéticos, $\text{RC}(\text{O})\text{SeH}$ $\text{R}=(\text{CH}_3, \text{CF}_3 \text{ o } \text{CICF}_2)$. [7-9,38]

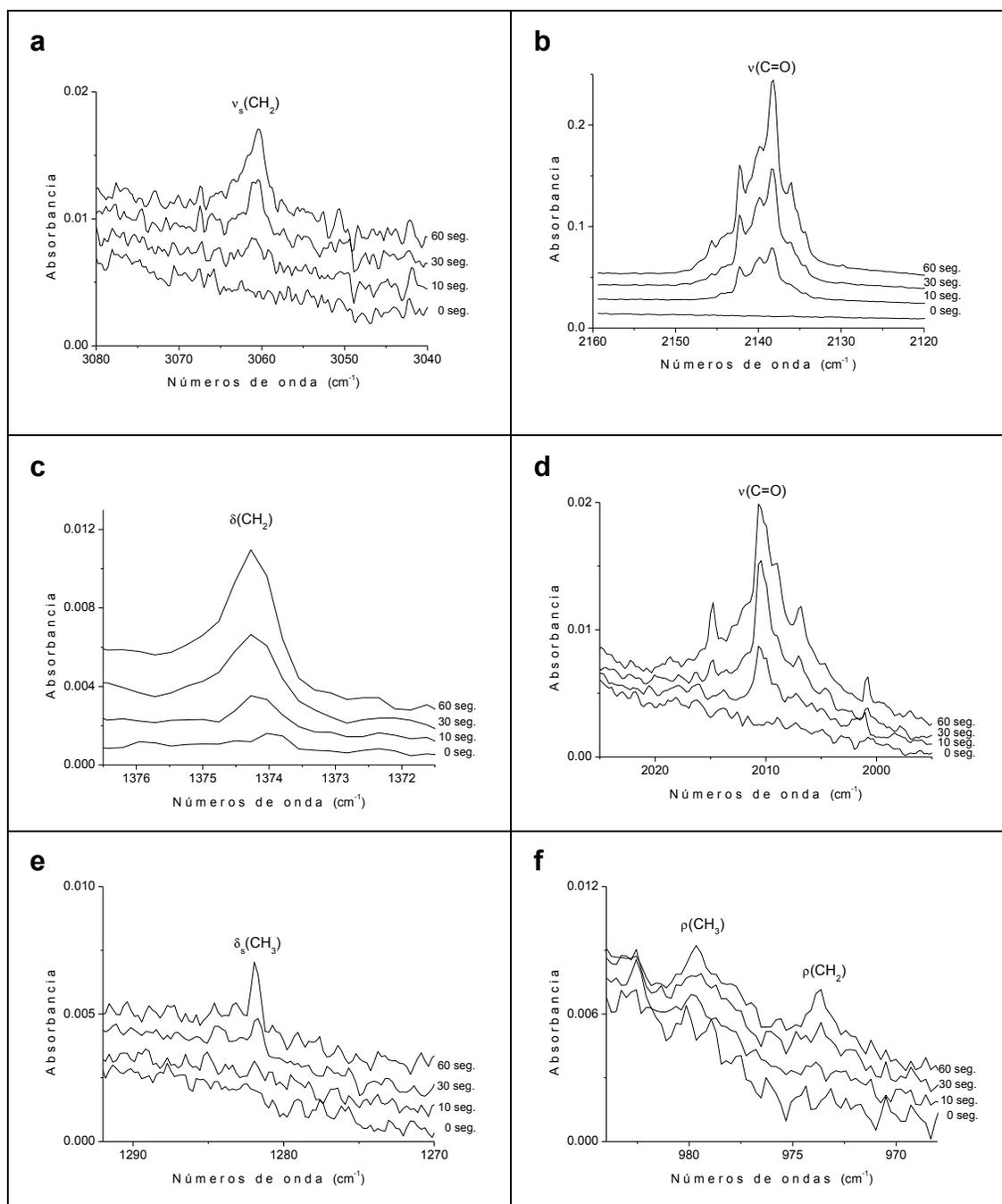


Figura 24. Absorciones IR para $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (gráficos a, b y c), OCSe (gráfico d), y CH_3SeH (gráficos e y f) formados a partir de la fotólisis de $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$ aislado en matriz de argón.

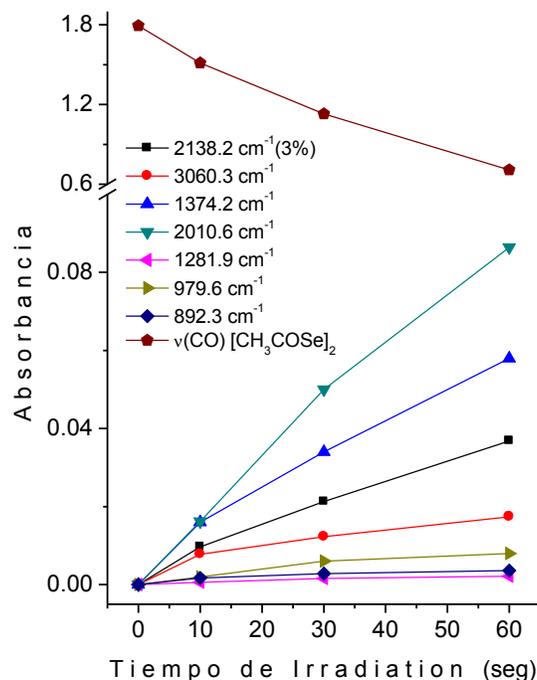


Figura 25. Intensidad de las bandas que aparecen durante la fotólisis del diseleniuro de diacetilo aislado en matriz de argón en función del tiempo de irradiación.

La siguiente molécula detectada durante la fotólisis del $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$ fue cetena, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$. Las bandas IR formadas a 3060,3; 2142,2/2139,8/2138,2; 2083,7/2081,8; 1374,2 y 973,6 cm^{-1} (Figura 24a, 24b y 24c) coinciden con los reportes en matriz de argón para los modos vibracionales de la cetena $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CO})$, $\nu(^{13}\text{CO})$, $\delta(\text{CH}_2)$ y $\rho(\text{CH}_2)$ respectivamente [39]. La formación de cetena a partir de la fotólisis del diseleniuro de diacetilo concuerda además con los mecanismos fotoquímicos reportados para las moléculas relacionadas $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SeH}$ [34] y $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SX}$ [40] [$\text{X}=\text{H}$, $-\text{CH}_3$ y $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$] aisladas en matriz de argón. Igual que lo reportado en estos últimos trabajos, la forma para distinguir

la señal principal en matriz de argón de la cetena C=O (2138.2 cm^{-1}) de la del monóxido de carbono (2138.0 cm^{-1}) [41] es identificar la banda vibracional del $^{13}\text{C}=\text{O}$ a 2081.8 cm^{-1} de la cetena, la cual difiere cerca de 10 cm^{-1} de la correspondiente a la molécula de CO (2092.0 cm^{-1}).

El último producto identificado de la fotólisis del $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$ en matriz de argón fue el selenio metanol, CH_3SeH (ver Figuras 24e y 24f). La formación de este compuesto fue consistente no solamente desde el punto de vista estequiométrico de la reacción fotoquímica, si no también con la coincidencia del resto de absorciones generadas con la fotólisis con las reportadas previamente para el CH_3SeH en matriz de argón [42]. La formación fotoquímica de CH_3SeH a partir del diseleniuro de diacetilo concuerda además con uno de los canales fotoquímicos reportados para las moléculas $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SeH}$ [34] y $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SX}$ [X = -H, - CH_3 y - $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$] [40] aisladas en matriz de argón que conlleva a la formación de estructuras CH_3EH (E= S o Se).

En la Tabla 8 se lista la posición de las bandas y las asignaciones de absorción IR producidas por la fotólisis de $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}]_2$ aislado en matriz de argón, junto con las frecuencias reportadas previamente de los fotoproductos propuestos. Basados en la identificación de los fotoproductos en la Figura 26 se propone la ruta fotoquímica para la molécula de diseleniuro de diacetilo aislado en matriz de argón.

Tabla 8. Posición de las bandas (en cm^{-1}) y asignaciones de las absorciones producidas después de irradiar con luz Uv-visible de amplio espectro una matriz de $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$ aislado en argón a 10 K.

Frecuencia	Molécula	Modo	Frecuencias reportadas previamente
3060,3	H_2CCO	$\nu_s(\text{CH}_2)$	3062,5 ^a /3062 ^b
2949,2	CH_3SeH	$\nu_a(\text{CH})$	2949,4 ^a /2987 ^c
2142,2/2139,8/2138,2/2136	H_2CCO	$\nu(\text{CO})$	2145,2 ^a /2138,4 ^a /2138,1 ^a /2136,2 ^a /2142 ^b
2083,7/2081,8	H_2CCO	$\nu(^{13}\text{CO})$	2082,1 ^a /2081,6 ^a /2085 ^b
2014,8/2010,6/2006,9	OCSe	$\nu(\text{CO})$	2009,0 ^{a,d}
1444,3	CH_3SeH	$\delta_a(\text{CH}_3)$	1444,3 ^a /1438 ^c
1374,2	H_2CCO	$\delta(\text{CH}_2)$	1375,0 ^a /1374,3 ^a /1381 ^b
1281,9	CH_3SeH	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1281,9 ^a /1275 ^c
979,6	CH_3SeH	$\rho(\text{CH}_3)$	979,2 ^a /982 ^c
973,6	H_2CCO	$\rho(\text{CH}_2)$	973,6 ^a /974 ^b
892,3	CH_3SeH	$\rho(\text{CH}_3)$	896,3 ^a /918 ^c

^a Ref. [34] ^b Ref. [39] ^c Ref. [42], ^d Ref. [38]

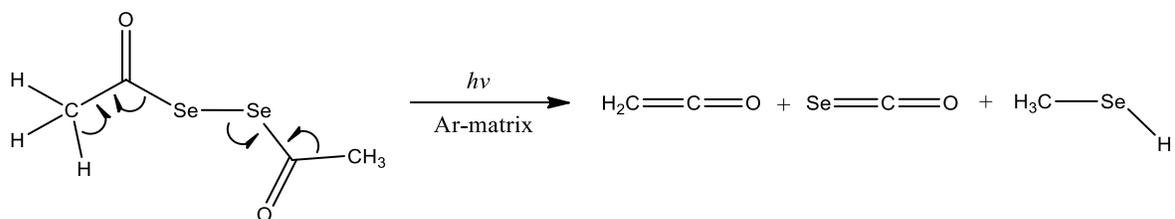


Figura 26. Mecanismo de fotólisis propuesto para el diseleniuro de diacetyl aislado en argón sólido.

QTAIM

Para obtener una descripción topológica de la densidad electrónica del $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$ se realizaron cálculos de QTAIM para cada una de sus conformaciones estables utilizando el método B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y las sentencias `output=wfn scf=tihtg`. Las funciones de onda generadas fueron empleadas para calcular los puntos críticos (CPs) de los tres conforméros en el programa AIM2000 (ver Tabla 9). Teniendo en cuenta la ecuación de Poincaré-Hopf (Ecuación 13) se determina un índice igual a 1, que indica un valor completo de puntos críticos para cada una de las tres moléculas aisladas.

Luego de calcular el gradiente en un punto determinado y haciendo un paso infinitesimal en la dirección del máximo incremento se obtuvo el mapa de trayectoria de vectores para los conforméros **a**, **b** y **c** (Figura 27), donde se pueden observar las cuencas atómicas junto con el gradiente de la densidad de ρ .

Tabla 9. Puntos críticos, confórmers **a**, **b** y **c** del $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$

Punto critico	conf c	conf b	conf a
(3-3)	14	14	14
(3-1)	14	15	13
(3+1)	2	2	0
(3+3)	1	0	0

Teniendo en cuenta que las superficies interatómicas limitan las cuencas de los átomos vecinos se definieron los caminos de enlace y se elaboraron los gráficos moleculares para los tres confórmers (Figura 28). Como puede observarse en la Figura 28 el conformero **c** no presenta puntos críticos ni de anillo ni de jaula, mientras que los confórmers **a** y **b** presentan, cada uno, un punto crítico de anillo y en el caso particular del conformero **a** un punto crítico de jaula. Esta distribuciones de puntos críticos concuerda con el orden de estabilidades encontradas en los cálculos NBO para los tres confórmers del $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$.

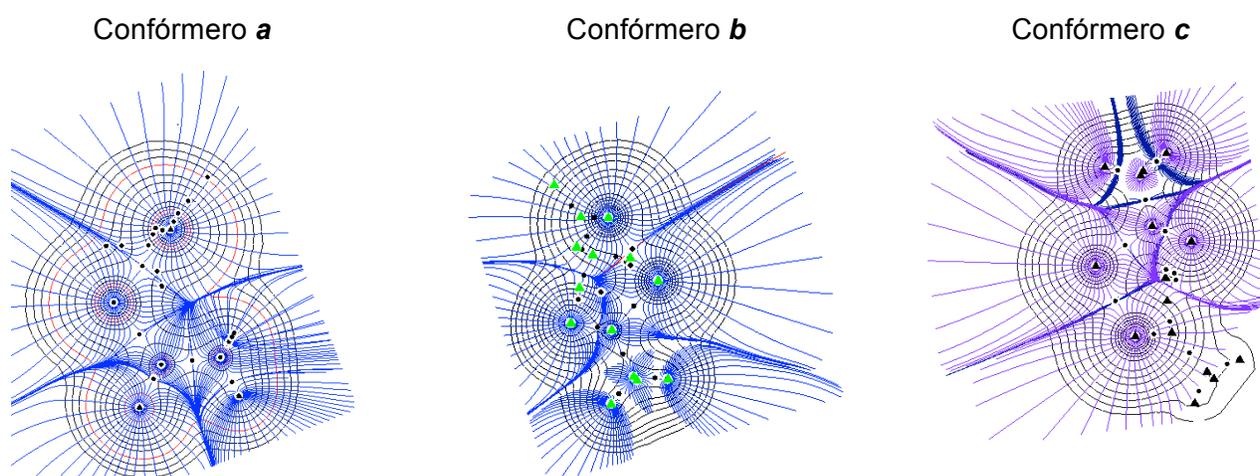
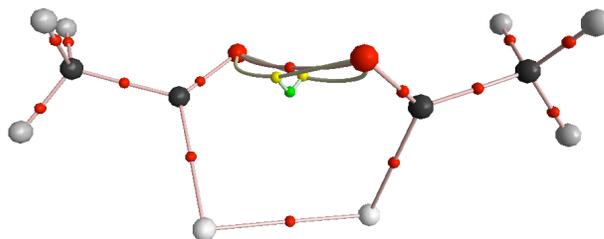
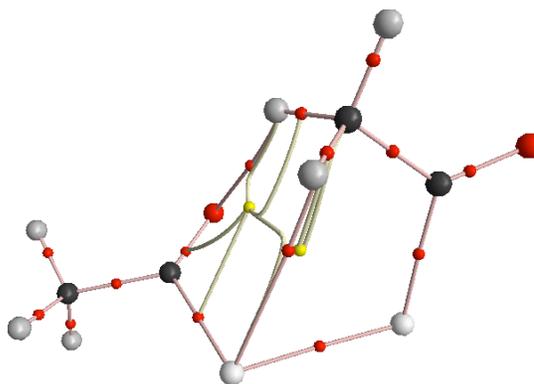


Figura 27. Gradientes de la densidad ρ para los confórmers **a**, **b** y **c** del $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$.

Confórmero *a*



Confórmero *b*



Confórmero *c*

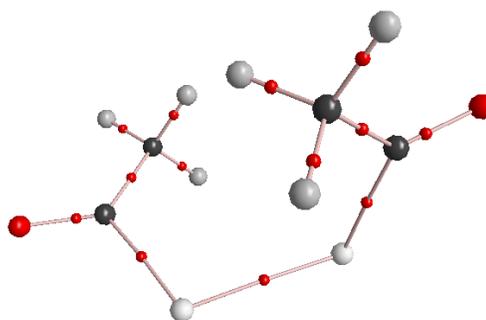


Figura 28. Gráficos moleculares para los confórmeros *a*, *b* y *c* del $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$.

Por otra parte, en la Tabla 10 se puede observar una descripción de la densidad electrónica de cada uno de los confórmeros con respecto a sus superficies, donde el confórmero *b* presenta una interacción entre $\text{H}_1 - \text{Se}_5$ y el $\text{O}_{10} - \text{H}_{11}$ con una densidad electrónica mínima que no se puede observar en los confórmeros *a* y *c*.

Tabla 10. Densidad de las superficies para los conformeros a, b, c respectivamente

	RHO		
	Conf. <i>a</i>	Conf. <i>b</i>	Conf. <i>c</i>
surface C2/H1	0,957949	0,97625	0,940881
surface C2/C3	1,254077	1,1894	1,206149
surface C3/ Se4	1,028093	0,945463	1,052825
surface C6/C7	1,241801	1,206676	1,206171
surface C7/H8	0,958026	0,944984	0,945079
surface C3/O9	1,712773	1,685605	1,754921
surface C6/O10	1,712668	1,732296	1,754957
surface C2/H11	0,983301	0,948399	0,972829
surface C2/H12	0,982175	0,949911	0,945088
surface C7/H13	0,982014	0,972069	0,940873
Surface C7/H14	0,983452	0,941136	0,972817
surface C6/Se5	1,028586	1,028509	1,053022
surface Se4/Se5	1,026946	0,930779	1,035639
surface O9/O10			0,030229
surface H1/Se5		0,075101	
surface O10/H11		0,05396	

Teniendo en cuenta que el laplaciano indica un cambio en la topología de la densidad y por ende un cambio en la estructura molecular, en la Tabla 11 se presentan los valores del laplaciano y del hamiltoniano para cada uno de los tres conformeros, donde el laplaciano se aproxima a cero (0) indicando la precisión de las integraciones atómicas.

Tabla 11. Energía cinética del hamiltoniano, y laplaciano para los conformeros a, b, c.

	<i>Kek (Energia cinetica hamiltoniano)</i>			<i>L(laplaciano)(-)</i>		
	conf. a	conf. b	conf. c	conf. a	conf. b	conf. c
<i>surface C2/H1</i>	0,374412	0,363475	0,359799	0,162107	0,177088	0,157488
<i>surface C2/C3</i>	0,341116	0,354235	0,339734	0,491706	0,441778	0,463181
<i>surface C3/Se4</i>	0,156394	0,171274	0,152825	0,448475	0,386816	0,482519
<i>surface C6/C7</i>	0,34293	0,340408	0,339742	0,483296	0,461682	0,463191
<i>surface C7/H8</i>	0,374459	0,365517	0,365183	0,162139	0,156599	0,157001
<i>surface C3/O9</i>	1,288228	1,248134	1,257091	0,585858	0,559048	0,617836
<i>surface C6/O10</i>	1,287956	1,253698	1,25708	0,585887	0,593943	0,617885
<i>surface C2/H11</i>	0,368919	0,362165	0,365963	0,175265	0,16091	0,171573
<i>surface C2/H12</i>	0,365331	0,36698	0,365183	0,180702	0,16036	0,157009
<i>surface C7/H13</i>	0,368838	0,365092	0,359795	0,174621	0,17171	0,157486
<i>Surface C7/H14</i>	0,365487	0,0360342	0,365963	0,181285	0,156984	0,171564
<i>surface C6/Se5</i>	0,156675	0,163348	0,152772	0,448586	0,447489	0,482677
<i>surface Se4/Se5</i>	0,097899	0,116853	0,105992	0,437058	0,371759	0,467161
<i>surface O9/O10</i>			0,006086			0,03111
<i>surface H1/Se5</i>		0,011523(-)			0,057262	
<i>surface O10/H11</i>		0,010239(-)			0,026793	

CONCLUSION

En este trabajo se realizó por primera vez la preparación, la medición del espectro de masas, el estudio vibracional y la fotoquímica de descomposición del diseleniuro de diacetilo $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SeSeC}(\text{O})\text{CH}_3$. Este compuesto fue obtenido a partir de la oxidación con oxígeno molecular del ácido selenoacético $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SeH}$. Las propiedades moleculares estructurales del compuesto fueron abordadas a través de un estudio combinado teórico/experimental, que incluyó su caracterización vibracional a partir de espectroscopias FTIR, FTRaman y FTIR en matriz de argón junto con la simulación molecular empleando métodos de cálculo mecano-cuántico. A partir de tales estudios, fue posible determinar la composición del compuesto en fase gaseosa y a temperatura ambiente como una mezcla conformacional entre una estructura de simetría C_2 y otra de simetría C_1 , denominados conformeros **a** y **b** respectivamente. Estas dos estructuras coinciden con las dos formas más estables predichas por los cálculos mecano-cuánticos. Los cálculos predicen también una tercera estructura estable con un aporte poblacional inferior al 5%. Sin embargo, esta última estructura no fue posible de detectar experimentalmente. De acuerdo a los niveles de aproximación teórica B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y MP2/aug-cc-pvdz se predice una estabilidad electrónica superior en 0,18 y 0,42 kcal/mol, respectivamente, del conformero **a** con respecto al conformero **b**. La mayor estabilidad del conformero **a** fue interpretada en términos de una mayor deslocalización electrónica, dentro de un contexto donante-aceptor, usando un análisis NBO. Dicha deslocalización resulta de una eficiente interacción vecinal hiperconjugativa entre los pares libres de los átomos de selenio u oxígeno y los orbitales antienlazantes C=O, C–C o Se–C.

Con el análisis NBO, se obtuvo también una explicación de las diferencias estructurales predichas entre los conformeros **a**, **b** y **c**. Por ejemplo, se provee una explicación del incremento progresivo del enlace Se-Se entre los conformeros **a**, **b** y **c** basado en diferentes poblaciones electrónicas de los enlaces enlazante y antienlazante Se-Se. Igualmente, se da una justificación de la variación de la apertura del enlace C-Se-Se-C entre los tres conformeros en términos de un diferente grado del efecto anómero *gauche*.

Las diferencias energéticas entre los tres conformeros del compuesto [CH₃COSe]₂ fueron analizadas también por medio del estudio de la topología de la densidad electrónica empleando la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM). Este estudio permitió detectar la presencia de puntos críticos de anillo en las dos estructuras más estables (conformeros **a** y **b**) y de un punto crítico de jaula en la estructura **a**. La presencia de tales puntos críticos reafirma el orden de estabilidades energéticas encontrado a partir de los cálculos de población orbital NBO.

La reacción de foto-descomposición de las moléculas del CH₃C(O)SeSeC(O)CH₃, fue llevada a cabo en argón sólido a bajas temperaturas empleando radiación UV-vis de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm). El transcurso de la reacción fue monitoreada por medio de la medición de espectros FTIR en matriz de argón a diferentes tiempos de irradiación; lo que permitió la identificación de ceteno, H₂C=C=O, seleno-metano, CH₃SeH y seleniuro de carbonilo, OCSe, como fotoproductos. El análisis de la cinética de irradiación indica la formación directa, sin

intermediarios detectables, de los tres foto-productos a partir del compuesto precursor.

REFERENCIAS

- [1] K. H. M. A. M. R. S. Y. T. y.Gong, «Heteroatom Chemistry,» vol. 17, p. 125, 2006.
- [2] O. M. Roberto, *Química Supramolecular en Superficies sólidas*, Madrid: laboratorio de superficies .
- [3] T. y. L. M. Jesberger, «Review,» *Synthesis*, pp. 1929-1958, 2003.
- [4] K. J.Beld, *Journal of Biotechnology*, vol. 481, p. 150, 2010.
- [5] N. f. R. K. E. V. Nascimento, *European Journal of Medicinal Chemistry* , vol. 131, p. 87, 2014.
- [6] A. A. Kekule, *Chemical and Pharmaceutica*, vol. 90, pp. 309-311, 1854.
- [7] R. A. w. R. v. J.A.Gomez Castaño, *Angewandte Chemie International Edition* , vol. 10114, p. 47, 2008.
- [8] B. H. W. C. D. V. J.A. Gomez Castaño. R. M. Romano H, *Inorganic Chemistry* , vol. 4585, 2013.
- [9] R. M. R. H. H. W. C. D. V. J. A. Gomez Castaño, «Trifluoroselenoacetic acid, CF₃C(O)SeH:preparation and properties,» *Inorganic Chemistry*, vol. 49, p. 9972, 2010.
- [10] R. O. c. V. G.m.c.o.R.M. Jovanny A, «Preparation and properties of two novel selenoacetic acids: HCF₂C(O)SeH and ClCF₂C(O)SeH,» *Inorganic Chemistry*, vol. 51, pp. 2608-2615, 2012.
- [11] S. S.S.P.H.Ricardo, «Straigh forword Synthesis. pdf,» 2012.
- [12] P. P. D.Kaur, *Journal of Molecular Structure Theochem*, vol. 31, p. 810, 2007.

- [13] D. Y.Hou.A.Z.Rys.I.A.Abu-yousef, *Tetrahedron Letters*, vol. 44, p. 4279, 2003.
- [14] M. K. K.Ajiki, *Organic Letters*, vol. 4193, p. 7, 2005.
- [15] L. Z. J-X.Wang, «Synthesis of sodium diselenides and its reaction with benzoyl chloride Under Phase Transfer Catalysis and Microwave Irradiation Conditions,» *Synthetic Communications*, vol. 30, p. 971, 2000.
- [16] s. N. O. A. G.K.Yaling, «Stannic Chloride-Induced Nsymmetrical C-Se Bond cleavage of bis (N,N dimethyl carbonylseleno)methanes:Novel Generation of Selenoaldehydes,» *Heteroatom Chemistry*, vol. 17, 2006.
- [17] W. A. L. S.X. Prathima, «Improved Solubility and Stability of Trialkylammonium Selenocarboxylate in Organic Solvents for Efficient Amidation with azides,» *Tetrahedron Letter*, vol. 47, pp. 4609-4613, 2006.
- [18] S. H. a. G. S.Kumar, «Synthesis, reactivity electrochemical and crystallographic studies of diferrocenoyl diselenide and ferrocenoyl selenides,» *Journal of Organometalic Chemistry*, vol. 689, pp. 3046-3055, 2004.
- [19] N. S. k. a. M. E. T.O.Toshinori, «ferocenecarboselenoic acid;synthesis and some reactions,» *Inorganic and General Chemistry* , pp. 108-114, 2013.
- [20] I. Dunkin, *Matrix- Isolation Tecniques: A Practical Approach*, New York : Oxford University Press, 1998.
- [21] R. P. A. y. D. A.J., *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, pp. 12129-12135, 2006.
- [22] M. S. P. a. M. J. J. Robert A. Moss, *Reactive Intermediate chemistry*, Jhon Wiley & Sons, 2004.
- [23] A. f. James B. Foresman, *Exploring Chemistry With electronic structure Methods*, USA: Gaussian, Inc. pittsburg, PA, 2015.

- [24] I. N. Levine, «Capítulo 15,» de *Química Cuántica*, University of New York, Pearson, 2001.
- [25] «Quick Guide to Energy Calculations,» de *Chemistry*, Spring, 2008, p. 324.
- [26] P. D. Joseph W. Ochterski, «Thermochemistry in Gaussian,» pp. 1-17, 2000.
- [27] F. W. C. R. Lands, *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*, Wiley & Sons, Inc, 2012.
- [28] R.F.W. Bader, «Atoms in Molecules : A Quantum Theory Oxford University,» *Press:Oxford,* n° U.K, 1990.
- [29] M. C. B. R.J., *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From solid state to DNA and Drug Design*, Wiley-VCH, 2007.
- [30] A. F. J. R. W. Trucks, *Gaussian 09 user's Reference*, Gaussian, Inc., 2009.
- [31] F.-K. y. J. Schönbohm, *AIM2000. version 2.0*, Copyright , 2002.
- [32] B. S. F. y. B. F., «Mol. Phys.,» vol. 19, p. 553, 1970.
- [33] M. A. M. A. J. J. Robert, *J. Chem.Soc*, vol. 2, p. 1759, 1997.
- [34] R. R. H. B. H. W. R. B. J.A. Gómez Castaño, *Angew.Chem.Int*, vol. 47, p. 10114, 2008.
- [35] C. T. A.J. Speziale, *Organic Chemistry*, vol. 28, p. 1353, 1963.
- [36] C. v. A. H. S. P. R.M. Romano, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, p. 12623, 2001.
- [37] M. C. R. M. R. L.C. Juncal, «Acta Part A,» *spectrochim.* , vol. 139, p. 346, 2015.

- [38] R. R. J.A. Gomez Castaño, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 28, p. 70, 2014.
- [39] G. C. P. C. B. Moore, *Chemistry Physical* , vol. 38, p. 2826, 1963.
- [40] C. D. V. A. J. D. R. M. Romano, *Physical Chemistry* , vol. 106, p. 7235, 2002.
- [41] H. Dubost, *Chemistry Physical* , vol. 12, p. 139, 1976.
- [42] M. M. A. B. Harvey, *Chemistry Physical*, vol. 45, p. 678, 1966.
- [43] K. W. H. B. J. Beld, p. 150, 2010.
- [44] C. G. E. F.B.Zasso, *Environ.Toxicol.Pharmacol*, vol. 19, p. 283, 2005.
- [45] Y. B. D. M.-M. A. J. -R. J. C. S. D. Plano, *Eur.J.Med.Chem*, pp. 46-3315, 2011.
- [46] J. T. R. A. Saucen de Freitas, *Neurosci.lett*, vol. 1, p. 503, 2011.
- [47] S. G. Z. A.M. Favero, *Neurotox.Teratol.J.* , vol. 28, p. 607, 2006.
- [48] J. R. C. N.B.V.Barbosa, *Neurotox.Teratol*, vol. 28, p. 607, 2006.
- [49] J. T. R. D. W. J. Z. C. W. N. N.B.V.Barbosa, *Chem.Biol.Interact*, vol. 163, p. 230, 2006.
- [50] R.B.Raffa., *life.Sci*, vol. 87, p. 451, 2010.
- [51] O. M.Roberto, *Quimica supramolecular en Superficies Solidas*, universidad autonoma de madrid: laboratorio de superficies.

PRODUCTOS DERIVADOS

- ❖ Artículo publicado en el Journal of Physical Organic Chemistry. **2016**, 29, 636-644. Título: "Vibrational spectra, conformational properties and argon matrix photochemistry of diacetyl diselenide, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ".
- ❖ Poster en el VI Encuentro Nacional de Químicos Teóricos y Computacionales y III Escuela Colombiana de Teoría y Computación en las Ciencias Moleculares. Bogotá, septiembre de **2016**. Título: Electronic, structural and vibrational properties of the new diselenide $[\text{CH}_3\text{COSe}]_2$: a combined theoretical/experimental study.
- ❖ Ponencia oral en la 13^a Conferencia Latinoamericana de Físico-Química Orgánica. Villa Carlos Paz (Argentina), mayo de **2015**. Título: "Vibrational spectra, conformational properties and argón-matrix photochemistry of diacetyl diselenide, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Se}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ".
- ❖ Poster en el 31° Congreso Latino-Americano de Química CLAQ-2014. Lima (Perú), octubre de 2014. Título: "Estudios espectroscópicos, fotoquímicos y teóricos de nuevos seleniuros de diacetilo, $\text{RC}(\text{O})\text{Se}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ "