UNIVERSIDAD DE JAÉN

FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA Y ANALÍTICA

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR Y EL ESPECTRO VIBRACIONAL DE COMPUESTOS ORGANOSILÍCICOS PRECURSORES E INTERMEDIOS EN PROCESOS SOL-GEL

PRESENTADA POR:
MANUEL MONTEJO GÁMEZ

DIRIGIDA POR:
DR. D. JUAN JESÚS LÓPEZ GONZÁLEZ
DR. D. FRANCISCO PARTAL UREÑA

JAÉN, 4 DE JULIO DE 2008

ISBN 978-84-8439-442-6

Nombre y apellidos del autor:

Manuel Montejo Gámez

Título de la Tesis Doctoral:

Estudio de la estructura molecular y el espectro vibracional de compuestos organosilícicos precursores e intermedios en procesos SOL-GEL

I.S.B.N.:

978-84-8439-442-6

Fecha de Lectura:

4 de Julio de 2008

Centro y Departamento en que fue realizada la lectura:

Facultad de Ciencias Experimientales

Departamento de Química Física y Analítica

Composición del Tribunal/Dirección de la Tesis:

Dirección de la Tesis	Dr. D. Juan Jesús López González
	Dr. D. Francisco Partal Ureña
Presidente/a del Tribunal	Dr. D. Juan Fco. Arenas Rosado
Vocales	Dr. D. Igor S. Ignatyev
	Dra. Dña. Mª Paula Matos Marques
	Dr. D. Jesús Pérez Peña
Secretario/a	Dr. D. Fernández Márquez López

Calificación Obtenida:

Sobresaliente Cum Laude



Universidad de Jaén

tesis doctoral

Resumen

Los procesos sol-gel de compuestos organosilícicos son un método versátil y eficiente para la preparación, a bajas temperaturas, de una gran variedad de materiales basados en Si02 con propiedades mejoradas, tales como fibras, vidrios, películas etc. Durante este tipo de procesos se produce, en una primera etapa, la hidrólisis de un precursor, normalmente un alcóxido de silicio, para dar especies intermedias conteniendo el grupo SiOH, que en la segunda etapa del proceso condensan formando siloxanos y en último extremo óxidos hidratados. Dado que las condiciones en que se produzca la reacción van a condicionar las propiedades de los compuestos finales, la monitorización de dichos procesos es de un gran interés, siendo para este fin ampliamente empleadas las espectroscopías IR y Raman. Sin embargo, para su uso para tal fin, es necesario contar con abundantes datos experimentales del espectro vibracional de precursores (alcóxidos de silicio) e intermedios (silanoles). En el caso de estos últimos, los datos experimentales no siempre son fáciles de obtener e interpretar debido a la inestabilidad de dichas especies. Una posible solución a esta circunstancia puede encontrarse en la estimación teórica de sus espectros vibracionales mediante cálculos DFT. La posterior implementación de la metodología SQMFF, servirá para corregir los números de onda vibracionales mediante el empleo de factores de escala, parámetros empíricos obtenidos del estudio de especies estructuralmente semejantes, pero más estables y por tanto accesibles a la experimentación. De este modo en esta Tesis Doctoral, se recogen los resultados obtenidos del estudio de la estructura molecular y el espectro vibracional de una serie de alquilsílanos con fórmula general Me3SíX (X=H, F, CI, Br, I, OMe, OVy, OK, OH) y Et3SiX (X = CI, Br, OH). El uso de la metodología SQMFF para el estudio sistemático del espectro vibracional de las familias de compuestos, ha permitido la obtención de conjuntos de factores de escala que podrán ser posteriormente empleados en la estimación teórica del espectro vibracional de especies más inestables, como puedan ser los mencionados silanoles, pudiendo así ayudar a la monitorización de los procesos sol-gel en que dichas especies son intermedios de reacción.

Abstract

The sol-gel technique is nowadays being extensively used in industry, since it is an efficient and versatíle method for the low-temperature preparation of a wide range of materials based on metallic oxides with tailored properties, like glasees, powders, fibers, etc. The sol-gel processes of organosilicon compounds involve the partial or total hydrolysis of silicon alkoxides to produce intermediates species containing OH groups (silanols), followed by the condensation of these groups to forro three-dimensional oxidic networks or siloxanes (depending on the number of alkoxy groups hydrolysed). As the mechanism and kinetics of the reaction influence the properties of the final producís, the monitoring of these processes is an important issue of study, and different experimental techniques are nowadays being used for this task. Among them, IR and Raman spectroscopies have been widely used. Specifically, the appearance and disappearance, during the two stages of the process, of the vibrational banda of the silanol group could be indicativa of the reaction progresa and its mechanism. Hence, the studies of the molecular structure (that determines the reactivity) and the vibrational spectra of silicon alkoxides, as precursora, and silanols, as intermediates of the reaction process, are of capital importante. Nevertheless, the recording of the IR and Raman spectra of isolated silanols and their interpretation are complícated issues. Theoretical calculations based on the Density Functional Theory (DFT) have provee their ability to estímate theoretically the vibrational spectra of a wide range of organic molecules with a high degree of accuracy. The implementation of the Scaled Quantum Mechanics Force Field methodology (SQMFF) can aleo improve the theoretical predictions by means of the use of scale factors for the molecular force constante. Nevertheless, for a proper use of this methodology, a relatively great amount of theoretical and/or experimental information from related systems is needed. In order to obtain experimental and theoretical information for these kind of organosilicon compounds, it could be helpful the study of the molecular structure and the vibrational spectra of more simple and stable related chemical specíes from both theoretical and experimental points of view. Examples of theses compounds could be the small sized alkyl-halosilanes, alkoxy-silanes or even simple alkyl-silanols, that have been studied In this Thesis. The systematic study of the vibrational spectra and the molecular structure of this series of organosilicon compounds may hele to obtain sets of scale factors able to be transferred to less stable alkoxy or alkyl-silanols and, thus, less suitable for experimentation, in arder to predict their vibrational spectra.



UNIVERSIDAD DE JAÉN

ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR Y EL ESPECTRO VIBRACIONAL DE COMPUESTOS ORGANOSILÍCICOS PRECURSORES E INTERMEDIOS EN PROCESOS SOL-GEL

MANUEL MONTEJO GÁMEZ

tesis doctoral

Quiero expresar en estas líneas mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas, organismos e instituciones que me han ayudado, en distintos aspectos, durante la elaboración de esta Tesis Doctoral:

A mis padres, Manuel y Magdalena. No habría llegado hasta aquí sin vuestro incondicional apoyo y vuestro continuo ejemplo de trabajo, honradez, valentía y coherencia. Esta Tesis es fruto del esfuerzo, dedicación y confianza que durante años habéis invertido en mí.

A mis hermanos Jesús y Álvaro, porque siempre habéis tenido que soportar mis malos humores y porque nunca he podido ser para vosotros el ejemplo que me hubiera gustado ser.

A Ana, porque una parte de esta Tesis es tuya, por tu apoyo, comprensión, cariño, paciencia, y muchas otras cosas que no pueden expresarse por escrito.

Al Dr. Juan Jesús López González, por lo mucho que estos años he podido aprender de tu forma de entender la investigación, la Universidad y la vida en general. Por tu confianza y apoyo.

Al Dr. Francisco Partal Ureña, por todos los ratos que hemos compartido durante estos años. Los buenos y los malos, los de dentro y los de fuera de estas paredes. Gracias.

Al Dr. Fernando Márquez López, porque la puerta de tu despacho ha estado siempre abierta para mi. Por tu amistad, tu apoyo y por haber estado siempre dispuesto a compartir tu experiencia conmigo.

A Francisco Hermoso Torres, por tu ayuda en el laboratorio.

A todos los co-autores de los artículos científicos que se han publicado como consecuencia de la realización de esta Tesis Doctoral, por su colaboración y por lo que de todos ellos he podido aprender: al Prof. Igor S. Ignatyev, al Prof. Tom Sundius, a la Prof. Aida Ben Altabef, al Dr. Antonio Marchal Ingraín y a la Dra. Aurora J. Cruz Cabeza. Asimismo, al Prof. David W. H. Rankin, a la Prof. Heather E. Robinson, a la Dra. Sarah L. Masters y al Dr. Derek A. Wann, quiero también agradecerles su acogida durante mi estancia en la Universidad de Edimburgo

A Juanfra, porque llevas ya unos cuantos años siendo una referencia para mi, por tu capacidad de trabajo, tu talento y tu lealtad. Sin tu apoyo en los peores momentos todo esto hubiera sido mucho más difícil. Es un orgullo poder contarte entre mis amigos.

A Carlos y Mamen porque durante estos años he sido un privilegiado por poder disfrutar de vuestro cariño y amistad y porque habéis sido, desde fuera, una pieza imprescindible para hacerme llegar a buen puerto.

A Emilio, por estos años de amistad y por el entusiasmo que transmites por todo aquello que emprendes, del cual intento aprender (sin pasarme).

A Manu y Bienve, compañeros de fatigas y de sobremesas. Gracias por vuestra amistad, por vuestro sentido del humor y por hacerme vivir muchos de los mejores ratos que he pasado en la Universidad.

A Mamen y Maribel, porque hace ya muchos años que sois, y estoy seguro de que seguiréis siendo, una constante en mi vida. Gracias por estar siempre ahí.

A Patricia, aunque no pueden concretarse en unas líneas todos estos años de amistad y tu impagable ayuda cuando estuve en Edimburgo.

A David, amigo y compañero, por todos los ratos que hemos compartido en el laboratorio y lejos de él y por ser capaz de transmitir optimismo en todo momento.

A Chema, por tu amistad, tu sentido del humor y porque EUM.

A los miembros del Departamento de Química Física y Analítica y, en general, de la Universidad de Jaén, que durante todo este tiempo me han ofrecido su apoyo y su desinteresada ayuda, especialmente al Prof. Antonio Molina Díaz, a la Dra. Ana África Márquez García, al Dr. Tomás Peña Ruiz, a la Dra. Natividad Ramos Martos y al Dr. Alberto Sánchez Vizcaíno.

Al resto de personas que han aportado algo a mi experiencia, tanto científica como personal y que no hubieran entrado en mi vida de no haberme embarcado en la realización de esta Tesis Doctoral. Especialmente a Jorge, María, Silvia y Juana. Y también a todos aquellos que sientan que estoy siendo injusto con ellos por no haberlos mencionado.

A los Servicios Técnicos de Investigación y al Servicio de Informática de la Universidad de Jaén.

A la Junta de Andalucía, por financiar mi estancia de tres meses (Mayo a Agosto de 2006) en la Escuela de Química de la Universidad de Edimburgo.

Finalmente, deseo agradecer a la Fundación Ramón Areces, el haber dado soporte económico, en forma de Beca Predoctoral de cuatro años, a esta Tesis Doctoral.

A mis padres

Índice General

I. INTRODUCCIÓN....26
I.1. JUSTIFICACIÓN....27
I.2. OBJETIVOS....30
I.3. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS....30

II. FUNDAMENTOS....35
II.1. TEORÍA CLÁSICA DE VIBRACIONES MOLECULARES....36
II.1.a. Generalidades....36
II.1.b. Tratamiento elemental de vibraciones pequeñas....38
II.1.c. Coordenadas normales....42
II.1.d. Coordenadas internas....44
II.2. TRATAMIENTO CUÁNTICO DE LAS VIBRACIONES MOLECULARES....47
II.2.a. El operador Hamiltoniano. Aproximación de Born-Oppenheimer....47
II.2.b. La ecuación de ondas vibracional....50
II.2.c. Niveles energéticos en la molécula poliatómica....52
II.3. PRINCIPIOS DE LA TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES....53
II.3.a. Principio variacional. Construcción de funciones de onda de prueba....53
II.3.b. La Aproximación de la Combinación Lineal de Orbitales Atómicos....55
II.3.c. La ecuación secular....56
II.3.d Funciones de onda polielectrónicas. Método del campo autoconsistente de Hartree-Fock. Determinantes de Slater....58
II.4. IMPLEMENTACIONES ab initio DE LA TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES....65
II.4.a. Filosofía ab initio....65

II.4.b. Conjuntos de funciones base 65
II.4.b.1. Formas funcionales 66
II.4.b.2. Conjunto de funciones base ζ-Sencilla, Múltiple y Valencia Desdoblada 67
II.4.b.3. Funciones de polarización 69
II.4.b.4. Funciones difusas 69
II.4.c. Incorporación de la correlación electrónica 70
II.4.d Teoría de perturbaciones de Möller-Plesset 71
II.5. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD 74
II.5.a. Filosofía DFT 74
II.5.b. Método del campo autoconsistente de Kohn-Sham 75
II.5.c. Funcionales de intercambio-correlación 77
II.5.c.1. Aproximación de la Densidad Local (Local Density Approximation, LDA) 78
II.5.c.2. Aproximación del Gradiente Generalizado (Generalizad Gradient Approximation, GGA) 78
II.5.c.2. Métodos de Conexión Adiabática (Adiabatic Connection Methods, ACM) 80
II.6. METODOLOGÍA DEL ESCALAMIENTO DE CAMPOS DE FUERZA MECANO-CUÁNTICOS ... 81
II.7. DIFRACCIÓN DE ELECTRONES EN FASE GASEOSA 83
II.7.a. El experimento GED 83
II.7.b. Determinación de estructuras moleculares mediante GED. Método SARACEN 88
II.7.c. Limitaciones de la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa 92

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 95
III.1 ESTUDIO DE LA SERIE DE TRIMETILSILIL DERIVADOS CON FÓRMULA GENERAL $(CH_3)_3Si$-X (X= H, F. Cl, Br, I, OCH_2CH_3, OK) 96
III.1.a. Estudio teórico-experimental de la estructura molecular de los compuestos pertenecientes a la serie $(CH_3)_3SiX$ con X = H, F, Cl, Br, I 96
III.1.a.1. Generalidades 96
III.1.a.1.a. Detalles experimentales 97
III.1.a.1.b. Métodos teóricos 98
III.1.a.2 Estructuras moleculares individuales de los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ con X = H, F, Cl, Br, I 100
III.1.a.2.a. Trimetilsilano $(CH_3)_3SiH$ 100

III.1.a.2.a.1. Antecedentes 100
III.1.a.2.a.2. Resultados estructurales teóricos 100
III.1.a.2.b. Trimetilfluorosilano $(CH_3)_3SiF$ 101
III.1.a.2.b.1. Antecedentes 101
III.1.a.2.b.2. Resultados estructurales teóricos 102
III.1.a.2.c. Trimetilclorosilano $(CH_3)_3SiCl$ 103
III.1.a.2.c.1. Antecedentes 103
III.1.a.2.c.2. Resultados estructurales teóricos 104
III.1.a.2.d. Trimetilbromosilano $(CH_3)_3SiBr$ 104
III.1.a.2.d.1. Antecedentes 104
III.1.a.2.d.2. Resultados estructurales teóricos 105
III.1.a.2.e. Trimetiliodosilano $(CH_3)_3SiI$ 106
III.1.a.2.e.1. Antecedentes 106
III.1.a.2.e.2. Estudio teórico-experimental de la estructura molecular mediante GED y cálculos mecano-cuánticos 106
III.1.a.3. Comparación de los valores de los parámetros geométricos calculados y experimentales para los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X = H, F, Cl, Br, I) 109
III.1.a.3.a. Generalidades 109
III.1.a.3.b. Distancia SiX 110
III.1.a.3.c. Distancias SiC 110
III.1.a.3.d. Distancias CH_α y CH_β 112
III.1.b. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional de los compuestos pertenecientes a la serie $(CH_3)_3Si$-X con X = H, F, Cl, Br, I. 113
III.1.b.1. Generalidades 113
III.1.b.1.a. Detalles experimentales 114
III.1.b.1.b. Métodos teóricos 115
III.1.b.1.b.1. Metodología SQMFF 115
III.1.b.2. Espectros vibracionales individuales de los compuestos de la serie $(CH_3)_3Si$-X con X = H, F, Cl, Br, I. 117
III.1.b.2.a Trimetilsilano (CH3)3SiH 117
III.1.b.2.a.1. Antecedentes 117
III.1.b.2.a.2. Resultados de la asignación vibracional 118

III.1.b.2.b. Trimetilfluorosilano $(CH_3)_3SiF$ 120
III.1.b.2.b.1 Antecedentes 120
III.1.b.2.b.2. Resultados de la asignación vibracional 121
III.1.b.2.c. Trimetilclorosilano $(CH_3)_3SiCl$ 124
III.1.b.2.c.1. Antecedentes 124
III.1.b.2.c.2. Resultados de la asignación vibracional 125
III.1.b.2.d. Trimetilbromosilano $(CH_3)_3SiBr$ 129
III.1.b.2.d.1. Antecedentes 129
III.1.b.2.d.2. Resultados de la asignación vibracional 130
III.1.b.2.e. Trimetiliodosilano $(CH_3)_3SiI$ 133
III.1.b.2.e.1. Antecedentes 133
III.1.b.2.e.2. Resultados de la asignación vibracional 133
III.1.b.3. Análisis comparativo de los resultados del estudio vibracional de todas las especies de la serie $(CH_3)_3Si$-X con X = H, F, Cl, Br, I 137
III.1.b.3.a. Resultados de la asignación vibracional 137
III.1.b.3.a.1. Región de 3000 a 2000 cm^{-1} 137
III.1.b.3.a.2. Región de 1450 a 1200 cm^{-1} 139
III.1.b.3.a.3. Región de 900 a 150 cm^{-1} 140
III.1.b.3.b. Bandas experimentales no asignadas a transiciones fundamentales de los modos normales de vibración 142
III.1.b.3.c. Factores de escala obtenidos para la parte alquílica de toda la serie de moléculas con fórmula $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br) 144
III.1.c. Estudio teórico de las estructuras molecular y electrónica y del espectro vibracional del trimetilsilil-vinil-éter, $((CH_3)_3SiOCHCH_2$ 145
III.1.c.1 Generalidades 145
III.1.c.2. Estudio de las estructuras molecular y electrónica y análisis conformacional del trimetilsilil-vinil-éter 146
III.1.c.2.a. Antecedentes 146
III.1.c.2.b. Métodos teóricos 147
III.1.c.2.c. Resultados: estructura teórica y análisis conformacional 147
III.1.c.3. Estudio del espectro vibracional del trimetilsilil-vinil-éter 150
III.1.c.3.a. Antecedentes 150

III.1.c.3.b. Métodos teóricos....150
III.1.c.3.c. Resultados de la asignación vibracional....152
III.1.d. Estudio teórico de las estructuras molecular y electrónica y del espectro vibracional del trimetilsilanolato de potasio, $(CH_3)_3SiOK$....155
III.1.d.1 Generalidades....155
III.1.d.2. Estudio teórico de las estructuras molecular y electrónica del trimetilsilanolato de potasio....155
III.1.d.2.a. Antecedentes....155
III.1.d.2.b. Métodos teóricos....157
III.1.d.2.c. Resultados....157
III.1.d.2.c.1. Modelos teóricos....157
III.1.d.2.c.2. Estructura teórica....160
III.1.d.2.c.3. Estructura electrónica....162
III.1.d.3. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional del trimetilsilanolato de potasio....164
III.1.d.3.a. Antecedentes....164
III.1.d.3.b. Detalles experimentales....165
III.1.d.3.c. Métodos teóricos....165
III.1.d.3.d. Resultados de la asignación vibracional....166
III.1.d.3.d.1. Región espectral de 3100 a 2850 cm^{-1}....170
III.1.d.3.d.2. Región espectral de 1450 a 1200 cm^{-1}....170
III.1.d.3.d.3. Región espectral de 1100 a 900 cm^{-1}....170
III.1.d.3.d.4. Región espectral de 850 a 600 cm^{-1}....171
III.1.d.3.d.5. Región espectral por debajo de 350 cm^{-1}....172
III.2. ESTUDIO DE LA SERIE DE TRIETILSILIL DERIVADOS CON FÓRMULA GENERAL $(CH_3CH_2)_3Si\text{-}X$ (X=Cl, Br, OH)....173
III.2.a Análisis conformacional teórico de los compuestos pertenecientes a la serie $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X = Cl, Br, OH)....173
III.2.a.1. Generalidades....173
III.2.a.1.a. Métodos teóricos....174
III.2.a.2. Análisis conformacional teórico de las moléculas de trietilclorosilano y trietilbromosilano, $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X=Cl, Br)....175

III.2.a.3. Análisis conformacional teórico de la molécula de trietilsilanol, (CH3CH2)3SiOH ..179
III.2.b. Estudio teórico-experimental de la estructura molecular de los compuestos pertenecientes a la serie $(CH_3CH_2)_3SiX$, con X = Cl, Br, OH.....184
III.2.b.1. Generalidades 184
III.2.b.1.a. Detalles experimentales.....185
III.2.b.1.b. Métodos teóricos.....186
III.2.b.2. Estructuras moleculares individuales de los compuestos de la serie $(CH_3CH_2)_3SiX$, con X = Cl, Br, OH. 186
III.2.b.2.a. Antecedentes 186
III.2.b.2.b. Trietilclorosilano $(CH_3CH_2)_3SiCl$ 187
III.2.b.2.b.1. Estudio teórico-experimental de la estructura molecular mediante GED y cálculos mecano-cuánticos.....187
III.2.b.2.c. Trietilbromosilano $(CH_3CH_2)_3SiBr$ 193
III.2.b.2.c.1. Estudio teórico-experimental de la estructura molecular mediante GED y cálculos mecano-cuánticos.....193
III.2.b.2.d. Trietilsilanol $(CH_3CH_2)_3SiOH$ 199
III.2.b.2.d.1. Estudio teórico de la estructura molecular 199
III.2.c. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional de los compuestos pertenecientes a la serie $(CH_3)_3Si$-X con X = Cl, Br, OH.....204
III.2.c.1. Generalidades 204
III.2.c.1.a. Detalles experimentales.....204
III.2.c.1.b. Métodos teóricos.....205
III.2.c.1.b.1. Metodología SQMFF 205
III.2.c.2. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional de los compuestos (CH3)3SiX (X = Cl, Br).....209
III.2.c.2.a. Antecedentes 209
III.2.c.2.b. Trietilclorosilano $(CH_3CH_2)_3SiCl$ 210
III.2.c.2.c. Trietilbromosilano $(CH_3CH_2)_3SiBr$ 218
III.2.c.2.d. Conjuntos promedio de factores de escala.....226
III.2.c.3. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional del trietilsilanol $(CH_3CH_2)_3SiOH$.....228

III.2.c.3.a. Antecedentes 228
III.2.c.3.b. Asignación vibracional....229
III.2.c.3.c. Efecto de los enlaces de hidrógeno en el espectro vibracional 236
III.3. ESTUDIO DEL ESPECTRO VIBRACIONAL DEL TRIMETILMETOXISILANO
Y TRIMETILSILANOL: TRANSFERIBILIDAD DE LOS FACTORES DE ESCALA....241
III.3.a. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional del
trimetilmetoxisilano $(CH_3)_3SiOCH_3$ 241
III.3.a.1. Generalidades 241
III.3.a.1.a. Detalles experimentales....242
III.3.a.1.b. Métodos teóricos....243
III.3.a.1.b.1. Metodología SQMFF....243
III.3.a.2. Antecedentes....245
III.3.a.3. Estructura molecular teórica....246
III.3.a.4. Asignación vibracional....248
III.3.a.5. Factores de escala 252
III.3.b. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional del trimetilsilanol $(CH_3)_3SiOH$....255
III.3.b.1. Generalidades 255
III.3.b.1.a. Métodos teóricos....255
III.3.b.1.a.1. Metodología SQMFF....256
III.3.b.2. Antecedentes....257
III.3.b.3. Estructura molecular teórica....259
III.3.b.4. Asignación vibracional....262
III.3.b.4.a. Vibraciones de la parte alquílica 264
III.3.b.4.b Vibraciones propias del grupo silanol 265
III.4. RESUMEN DE RESULTADOS....270
III.4.1. Estudio de la estructura molecular de los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$
(X=H, F, Cl, Br, I, OCH_2CH_3, OK) 270
III.4.2. Estudio de la estructura molecular de los compuestos de la serie $(CH_3CH_2)_3SiX$
(X= Cl, Br, OH) 271
III.4.3. Estudio de la estructura molecular del trimetilmetoxisilano y trimetilsilanol....272
IIII.4.4. Estudio del espectro vibracional de los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$
(X=H, F, Cl, Br, I, OCH_2CH_3, OK) 273

III.4.5. Estudio del espectro vibracional de los compuestos de la serie $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X= Cl, Br, OH) 274
III.4.6. Estudio del espectro vibracional del trimetilmetoxisilano y trimetilsilanol....276

IV. CONCLUSIONES....278

V. ENGLISH SUMMARY 281
V.I. INTRODUCTION 282
V.2. OBJECTIVES 283
V.3. SUMMARY OF RESULTS 284
V.3.1. Study of the molecular structure of the $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I, OCH_2CH_3, OK) series of compounds 284
V.3.2. Study of the molecular structure of the $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X= Cl, Br, OH) series of compounds....286
V.3.3. Study of the molecular structure of trimethylmethoxysilane and trimethylsilanol 286
V.3.4. Study of the vibrational spectra of the $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I, OCH_2CH_3, OK) series of compounds 287
V.3.5. Study of the vibrational spectra of the $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X= Cl, Br, OH) series of compounds....288
V.3.6 Study of the vibrational spectra of trimethylmethoxysilane and trimethylsilanol 290
V.4. CONCLUSIONS 291
V.5. SCIENTIFIC CONTRIBUTIONS 292

VI. BIBLIOGRAFÍA 295

VII. ARTÍCULOS PUBLICADOS....305

Índice de tablas

Tabla II.7.1. Compendio de los parámetros de distancia internuclear más utilizados 90

Tabla II.7.2. Efecto de los distintos efectos vibracionales sobre los distintos tipos de parámetros empleados de distancia internuclear 94

Tabla III.1.1. Valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de la molécula de trimetilsilano con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ, comparados con su valor experimental (distancias en angstroms, ángulos en grados) 101

Tabla III.1.2. Valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de la molécula de trimetilfluorosilano con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ, comparados con su valor experimental (distancias en angstroms, ángulos en grados) 102

Tabla III.1.3. Valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de la molécula de trimetilclorosilano con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ, comparados con su valor experimental (distancias en angstroms, ángulos en grados) 104

Tabla III.1.4. Valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de la molécula de trimetilbromosilano con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ, comparados con su valor experimental (distancias en angstroms, ángulos en grados) 105

Tabla III.1.5.Valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de la molécula de trimetiliodosilano con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-311G**, LanL2DZdp y una combinación de la SBD-cc-pVTZ para el I y 6-311+G* para el resto de átomos, comparados con su valor experimental (distancias en angstroms, ángulos en grados) 109

Tabla III.1.6.Magnitud de la interacción entre los pares sin compartir del átomo X (X = H, F, Cl, Br, I) y el orbital antienlazante del enlace SiC, población de los orbitales σSiC y σ*SiC y longitudes de dichos enlaces para las moléculas de TMS, TMFS, TMCS, TMBS y TMIS 111

Tabla III.1.7. Magnitud de la interacción entre el orbital enlazante SiX (X = H, F, Cl, Br, I) y el orbital antienlazante de los enlace CH_{α}, población de los orbitales $\sigma CH_{\alpha,\beta}$ y $\sigma^*CH_{\alpha,\beta}$ y longitudes de dichos enlaces para las moléculas de TMS, TMFS, TMCS, TMBS y TMIS 113

Tabla III.1.8.Coordenadas naturales definidas para los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br)..... 116

Tabla III.1.9. Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetilsilano (cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula, tras el refinamiento de los factores de escala, y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal 119

Tabla III.1.10. Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetilfluorosilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula, tras el refinamiento de los factores de escala, y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal 122

Tabla III.1.11. Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetilclorosilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula, tras el refinamiento de los factores de escala, y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal 127

Tabla III.1.12. Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetilbromosilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula, tras el refinamiento de los factores de escala, y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal 131

Tabla III.1.13. Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetiliodosilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula, tras el refinamiento de los factores de escala, y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal 135

Tabla III.1.14. Factores de escala para las vibraciones propias de los grupos metilo btenidos para el TMIS.....137

Tabla III.1.15. Bandas vibracionales (en cm^{-1}) observadas experimentalmente en la región de 3000 a 2000 cm^{-1} para los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I) junto con

los valores de números de ondas calculados con el método B3LYP / 6-31G* (6-311G** en el caso del TMIS) para los modos normales de vibración en dicha región y los términos más representativos de la PEDM para cada modo 138

Tabla III.1.16. Bandas vibracionales (en cm^{-1}) observadas experimentalmente en la región de 1450 a 1200 cm^{-1} para los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I) junto con los valores de números de ondas calculados con el método B3LYP / 6-31G* (6-311G** en el caso del TMIS) para los modos normales de vibración en dicha región y los términos más representativos de la PEDM para cada modo 139

Tabla III.1.17. Bandas vibracionales (en cm^{-1}) observadas experimentalmente en la región de 900 a 150 cm^{-1} para los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I) junto con los valores de números de ondas calculados con el método B3LYP / 6-31G* (6-311G** en el caso del TMIS) para los modos normales de vibración en dicha región y los términos más representativos de la PEDM para cada modo 141

Tabla III.1.18. Bandas vibracionales (en cm^{-1}) observadas en los espectros de la familia $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I) que no han sido asignadas a transiciones fundamentales de los modos normales de vibración 143

Tabla III.1.19. Valores refinados para los factores de escala de la parte metílica de la serie de compuestos con fórmula $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br) a los niveles B3LYP / DZP+diff y B3LYP / 6-31G* 145

Tabla III.1.20. Valor de los ángulos de la torsión $C(_3)SiOC(6)$ (φ, en grados) y diferencias en energía electrónica (ΔE_e, en kcal mol^{-1}) calculados para los dos confórmeros del TMVOS que son mínimos de su superficie de energía potencial, a todos los niveles de cálculo empleados 148

Tabla III.1.21. Parámetros geométricos calculados para los dos isómeros del trimetilsilil-vinil-éter con los métodos B3LYP / 6-31G*, B3LYP / aug-cc-pVDZ y MP2 / aug-cc-pVDZ, comparados con los valores determinados experimentalmente.....149

Tabla III.1.22.Coordenadas naturales definidas para el TMVOS 151

Tabla III.1.23. Factores de escala empleados en el escalamiento del campo de fuerzas B3LYP / 6-31G* del trimetilsilil-vinil-éter 152

Tabla III.1.24.Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetilsilil-vinil-éter (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula con los métodos B3LYP / 6-31G* (escalado)

y B3LYP / aug-cc-pVDZ (sin escalar) y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal 153

Tabla III.1.25.Comparación de los valores de los parámetros geométricos calculados para los tres modelos propuestos al nivel B3LYP / 6-31+G* con los valores obtenidos experimentalmente (distancias en angstroms y ángulos en grados) 161

Tabla III.1.26. Poblaciones electrónicas NBO (en unidades atómicas) de los orbitales σ y σ^* de los enlaces SiC y SiO y de los pares electrónicos sin compartir de los átomos de O en los tres modelos estudiados (B3LYP / 6-31+G*).....162

Tabla III.1.27. Energías de estabilización de segundo orden (en kcal mol^{-1}) calculadas para las interacciones estabilizantes más significativas en los tres modelos (B3LYP / 6-31+G*).....163

Tabla III.1.28. Números de ondas calculados para los modos normales de vibración del cluster iónico (B3LYP / 6-31+G*, sin escalar), el mónomero de trimetilsilanolato de potasio (B3LYP / 6-31+G*, tras el refinamiento de los factores de escala y B3LYP / 6-31G*, escalado) y el anión trimetilsilanolato (B3LYP / 6-31+G*, tras el refinamiento de los f actores de escala) comparados con los valores experimentales de las bandas vibracionales observadas en los espectros IR y Raman del trimetilsilanolato de potasio.....167

Tabla III.1.29.Factores de escala refinados obtenidos al nivel B3LYP / 6-31+G* para el anión trimetilsilanolato y el monómero de trimetilsilanolato de potasio.....169

Tabla III.2.1. Energías libres de Gibbs relativas (kJ mol^{-1}) calculadas a todos los niveles de cálculo empleados, para los cinco confórmeros encontrados para el trietilclorosilano y trietilbromosilano 177

Tabla III.2.2. Poblaciones de Boltzmann (%) en fase gaseosa calculadas para cada uno de los cinco confórmeros de TECS y TEBS 177

Tabla III.2.3. Energías libres de Gibbs relativas (kJ mol^{-1}) calculadas a todos los niveles de cálculo empleados, para los doce confórmeros encontrados para el trietilsilanol.....181

Tabla III.2.4. Poblaciones de Boltzmann (%) en fase gaseosa calculadas para los doce confórmeros del trietilsilanol.....181

Tabla III.2.5. Valores calculados con el método B3LYP para los parámetros geométricos más significativos de los dos confórmeros mayoritarios del TECS (distancias en angstroms y ángulos en grados).....188

Tabla III.2.6. Valores calculados con el método MP2 para los parámetros geométricos más significativos de los dos confórmeros mayoritarios del TECS (distancias en angstroms y ángulos en grados).....189

Tabla III.2.7.Valores de los parámetros geométricos refinados y teóricos del TECS incluyendo las restricciones flexibles a las que han sido sometidos (distancias en angstroms, ángulos en grados) 193

Tabla III.2.8. Valores calculados con el método B3LYP para los parámetros geométricos más significativos para los dos confórmeros mayoritarios del TEBS (distancias en angstroms y ángulos en grados) 195

Tabla III.2.9. Valores calculados con el método MP2 para los parámetros geométricos más significativos para los dos confórmeros mayoritarios del TEBS (distancias en angstroms y ángulos en grados) 195

Tabla III.2.10. Valores de los parámetros geométricos refinados y teóricos del TECS incluyendo las restricciones flexibles a las que han sido sometidos (distancias en angstroms, ángulos en grados) 199

Tabla III.2.11.Valores calculados con el método B3LYP para los parámetros geométricos más significativos para los cinco confórmeros mayoritarios del TESOH (distancias en angstroms y ángulos en grados).....201

Tabla III.2.12.Valores calculados con el método MP2 para los parámetros geométricos más significativos para los cinco confórmeros mayoritarios del TESOH (distancias en angstroms y ángulos en grados) 201

Tabla III.2.13. Valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de los cinco confórmeros mayoritarios del TESOH con los métodos B3LYP / aug-cc-pVDZ y MP2 / aug-cc-pVDZ (distancias en angstroms y ángulos en grados) 202

Tabla III.2.14.Poblaciones electrónicas (en unidades atómicas) de los orbitales LP del átomo de oxígeno y de los orbitales σ y σ^* de los enlaces SiC en los cinco confórmeros mayoritarios del trietilsilanol calculadas al nivel MP2 / aug-cc-pVDZ.....203

Tabla III.2.15. Magnitud (en kcal mol^{-1}) de las interacciones existentes entre los orbitales LP del átomo de oxígeno y los orbitales σ^* de los enlaces SiC y entre los orbitales s de dichos enlaces y el σ^* del enlace OH calculadas para los cinco confórmeros mayoritarios del trietilsilanol al nivel MP2 / aug-cc-pVDZ 204

Tabla III.2.16. Coordenadas de Pulay definidas para $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X=Cl, Br) 206

Tabla III.2.17. Coordenadas de Pulay definidas para el trietilsilanol 207

Tabla III.2.18. Bandas observadas en el espectro vibracional del trietilclorosilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos

normales de vibración de la molécula para sus confórmeros II y IV tras el proceso de escalamiento y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal 214

Tabla III.2.19. Factores de escala obtenidos tras el proceso de refinamiento para las vibraciones propias de la parte alquílica del TECS con los métodos B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff 218

Tabla III.2.20. Bandas observadas en el espectro vibracional del trietilbromosilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula para sus confórmeros II y IV tras el proceso de escalamiento y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal 223

Tabla III.2.21. Factores de escala obtenidos tras el proceso de refinamiento para las vibraciones propias de la parte alquílica del TEBS con los métodos B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff.....226

Tabla III.2.22. Factores de escala obtenidos tras el proceso de refinamiento para las vibraciones propias de la parte alquílica del TECS y TEBS con los métodos B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff junto con los valores promedio obtenidos con cada método 227

Tabla III.2.23. Bandas observadas experimentalmente (con intensidades relativas) y números de ondas escalados (en cm^{-1}) con el método B3LYP / 6-31G* para los cinco confórmeros mayoritarios del trietilsilanol, incluyendo su propuesta de asignación y los términos principales de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial).....232

Tabla III.2.24. Factores de escala empleados para la estimación teórica del espectro vibracional de la parte alquílica del trietilsilanol. Al final de la tabla y en negrita se recogen los factores de escala obtenidos para las vibraciones del grupo silanol 236

Tabla III.3.1.Coordenadas de Pulay definidas para el trimetilmetoxisilano 243

Tabla III.3.2. Valores de los parámetros geométricos más significativos calculados para la molécula de trimetilmetoxisilano con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ, comparados con su valor experimental (distancias en angstroms, ángulos en grados) 247

Tabla III.3.3. Poblaciones electrónicas NBO (en unidades atómicas) de los orbitales σ y σ^* de los enlaces SiC en el trimetilmetoxisilano (MP2 / aug-cc-pVDZ) 247

Tabla III.3.4. Energías de estabilización de segundo orden (en kcal mol-1) calculadas para las interacciones estabilizantes existentes entre el orbital s del enlace OC_6 y los orbitales ⊠* de los enlaces SiC y entre los orbitales ⊠ de dichos enlaces SiC y el orbital ⊠* del enlace OC_6 (MP2 / aug-cc-pVDZ) 248

Tabla III.3.5. Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetilmetoxisilano (en cm-1) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula tras el refinamiento de los factores de escala y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal 250

Tabla III.3.6. Bandas de combinación y diferencia observadas en el espectro IR del trimetilmetoxisilano.....251

Tabla III.3.7. Conjuntos de factores de escala para las vibraciones propias de los grupos metilo: refinados tras la aplicación de la metodología SQMFF al estudio del espectro vibracional del TMMS (columna 1), promediados a partir del estudio de las moléculas de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br) (columna 2), obtenidos por Kalincsák y Pongor (columna 3) y por Rauhut y Pulay (columna 4).....252

Tabla III.3.8. Valores de números de ondas calculados para las bandas vibracionales de la parte alquílica de la molécula de TMMS empleando distintos conjuntos de factores de escala, comparados con las bandas observadas experimentalmente en el espectro IR de la fase líquida de la especie y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) 253

Tabla III.3.9. Factores de escala para las vibraciones propias del grupo metóxido obtenidos tras la aplicación de la metodología SQMFF al estudio del espectro vibracional del TMMS 254

Tabla III.3.10. Coordenadas de Pulay definidas para el trimetilsilanol 256

Tabla III.3.11. Conjuntos de factores de escala empleados para la estimación teórica del espectro vibracional del TMSOH 257

Tabla III.3.12. Valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de la molécula de trimetilsilanol con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ, (distancias en angstroms, ángulos en grados) 260

Tabla III.3.13. Poblaciones electrónicas NBO (en unidades atómicas) de los orbitales σ y σ^* de los enlaces SiC en el trimetilsilanol (MP2 / aug-cc-pVDZ).....261

Tabla III.3.14.Energías de estabilización de segundo orden (en kcal mol-1) calculadas para las interacciones estabilizantes existentes entre el orbital σ del enlace OH y los orbitales σ^* de los enlaces SiC y entre los orbitales σ de dichos enlaces SiC y el orbital σ^* del enlace OH (MP2 / aug-cc-pVDZ).....262

Tabla III.3.15. Valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración del trimetilsilanol empleando distintos conjuntos de factores de escala, comparados

con las bandas observadas experimentalmente en el espectro IR de la fase gas de la especie (con su intensidad relativa) y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) 263

Tabla III.3.16.Bandas vibracionales observadas en el espectro IR del trimetilsilanol que no pudieron ser asignadas a vibraciones fundamentales de la molécula, con su intensidad relativa y propuesta de asignación 265

Tabla III.3.17. Números de ondas en cm^{-1} e intensidad teórica (en km/mol), de los modos normales de vibración que presentan contribuciones de la tensión del enlace SiO y la deformación del grupo SiOH, calculados con los tres conjuntos de factores de escala en estudio y calculados previamente por otros autores, junto con los términos más representativos de su PEDM 266

Tabla III.3.18.Bandas vibracionales experimentales asignadas a modos normales de vibración en que participa la vibración de tensión de enlace SiO en las especies TMMS, TMSOK y TMSOH 268

Índice de figuras

Figura II.1.1.Elección de los sistemas de referencia fijo (X, Y, Z) y en rotación (x, y, z) 37
Figura II.2.1.Representación gráfica de las coordenadas internas más usuales 45
Figura II.3.1.Esquematización del proceso iterativo de optimización de geometría.....64
Figura II.4.1. Ejemplo gráfico de cómo las repulsiones interelectrónicas no son función exclusivamente de las distancias electrón-núcleo 70
Figura II.7.1. Esquema simple de la cámara de difracción de un dispositivo para difracción de electrones en fase gaseosa (θ es el denominado ángulo de dispersión).....83
Figura II.7.2.Ejemplo de patrón de difracción.....84
Figura II.7.3.Ilustración gráfica del empleo de dos distancias distintas entre las placas fotográficas y el punto de contacto entre el haz electrónico y la muestra en un experimento GED 85
Figura II.7.4.Esquema representativo del paso de la curva de intensidad total dispersada a la curva de distribución radial 88
Figura II.7.5.Esquematización gráfica del efecto de shrinkage 93
Figura III.1.1. Esquema de la estructura molecular y numeración atómica para los compuestos de la familia de moléculas con fórmula $(CH_3)_3SiX$ (X=H,F,Cl,Br,I) 97
Figura III.1.2.Representación de las curvas experimentales y de las curvas diferencia experimental – teórica de las intensidades moleculares dispersadas para el TMIS 107
Figura III.1.3. Curvas de distribución radial experimental (en negro) y la diferencia experimental-teórica (en rojo) para el trimetiliodosilano 108
Figura III.1.4.Representación gráfica del incremento en el valor calculado para la longitud del enlace SiX en la familia de compuestos $(CH_3)_3SiX$ (X=H,F,Cl,Br,I) y comparación con los valores determinados experimentalmente.....110

Figura III.1.5.Representación gráfica de la variación en el valor calculado para la longitud del enlace SiC en la familia de compuestos $(CH_3)_3SiX$ (X=H,F,Cl,Br,I) y comparación con los valores determinados experimentalmente..... 111

Figura III.1.6. Representación gráfica de la variación en el valor calculado para la longitud de los enlaces CH en la familia de compuestos $(CH_3)_3SiX$ (X=H,F,Cl,Br,I)..... 112

Figura III.1.7.Espectros IR de la fase gaseosa (arriba), IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el TMCS..... 125

Figura III.1.8. Diferentes regiones del espectro IR de la fase líquida (arriba y central) y del espectro Raman de la fase líquida (abajo) del TMCS, junto a la representación gráfica de la segunda derivada de la intensidad espectral..... 126

Figura III.1.9. Espectros IR de la fase gaseosa (arriba), IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el TMBS 130

Figura III.1.10. Espectros IR de la fase gaseosa (arriba), IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el TMIS..... 134

Figura III.1.11. Representación gráfica y numeración atómica de la estructura molecular de los confórmeros antiperiplanar y synperiplanar del trimetilsilil-vinil-éter..... 145

Figura III.1.12. Representación gráfica de las unidades estructurales propuestas en la bibliografía para el trimetilsilanolato de potasio y de la orientación de los grupos metilo en cada una de ellas..... 156

Figura III.1.13. Estructura y numeración atómica del anión trimetilsilanolato 158

Figura III.1.14. Estructura y numeración atómica del monómero teórico de trimetilsilanolato de potasio 158

Figura III.1.15. Estructura y numeración atómica del modelo de cluster iónico simplificado de estequiometría $K_4[(OSiMe_3)(OSiH_3)_3]$..... 160

Figura III.1.16. Región de 3100 a 2800 cm^{-1} del espectro IR en suspensión de Fluorolube (parte superior derecha), región de 1300 a 600 cm^{-1} del espectro IR en suspensión de Nujol (parte superior izquierda) y espectro Raman del sólido puro en la región de 3100 a 50 cm^{-1} (parte inferior) obtenidos en la presente memoria para el trimetilsilanolato de potasio..... 169

Figura III.2.1. Representación esquemática de las posibles orientaciones del grupo etilo en las especies $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X=Cl, Br) 175

Figura III.2.2. Representación molecular de los distintos confórmeros encontrados para trietilclorosilano y trietilbromosilano 176

Figura III.2.3. Representación gráfica de las poblaciones de Boltzmann calculadas para los cinco confórmeros de TECS y TEBS con el método MP2 / aug-cc-pVDZ 178
Figura III.2.4. Orientaciones de los grupos etilo respecto al grupo SiOH en el trietilsilanol que se han demostrado correctas 179
Figura III.2.5. Representación gráfica de las poblaciones de Boltzmann (%) calculadas para los doce confórmeros del trietilsilanol con los métodos MP2 / DZP+diff y B3LYP /aug-cc-pVDZ 182
Figura III.2.6.Esquema molecular de los cinco confórmeros mayoritarios del trietilsilanol 183
Figura III.2.7.Estructura molecular de los siete confórmeros minoritarios del trietilsilanol 184
Figura III.2.8.Representación gráfica de la estructura molecular y numeración atómica de los dos confórmeros mayoritarios de la especie TECS 187
Figura III.2.9. Representación de las curvas experimentales y de las curvas diferencia experimental – teórica de las intensidades moleculares dispersadas para el TECS 190
Figura III.2.10. Curvas de distribución radial experimental (en negro) y la diferencia experimental-teórica (en rojo) para el trietilclorosilano 191
Figura III.2.11. Variación del cociente $R_G/R_{G(min)}$ con la proporción del confórmero II en TECS 192
Figura III.2.12. Representación gráfica de la estructura molecular y numeración atómica de los dos confórmeros mayoritarios de la especie TEBS 194
Figura III.2.13. Representación de las curvas experimentales y de las curvas diferencia experimental – teórica de las intensidades moleculares dispersadas para el TEBS 197
Figura III.2.14. Curvas de distribución radial experimental (en negro) y la diferencia experimental-teórica (en rojo) para el trietilbromosilano 198
Figura III.2.15. Variación del cociente $R_G/R_{G(min)}$ con la proporción del confórmero II en TEBS 198
Figura III.2.16. Representación gráfica de la estructura molecular y numeración atómica de los cinco confórmeros mayoritarios de la especie TESOH 200
Figura III.2.17. Comparación del espectro IR experimental del TECS con los calculados al nivel B3LYP / aug-cc-pVDZ para el confórmero IV (mayoritario, en rojo) y el obtenido al promediar los espectros calculados al mismo nivel para todos los confórmeros de la especie teniendo en cuenta sus distintas poblaciones de Boltzmann (en negro) 210
Figura III.2.18. Comparación del espectro IR experimental del TECS con los calculados al nivel B3LYP / aug-cc-pVDZ para el confórmero IV (mayoritario, en rojo) y el obtenido al promediar los espectros calculados al mismo nivel para todos los confórmeros de la

especie teniendo en cuenta sus distintas poblaciones de Boltzmann (en negro), en la región de 750 a 350 cm^{-1} 211
Figura III.2.19. Espectros IR de la fase gaseosa (arriba) IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el TECS 213
Figura III.2.20.Comparación del espectro IR experimental del TEBS con los calculados al nivel B3LYP / aug-cc-pVDZ para el confórmero IV (mayoritario, en rojo) y el obtenido al promediar los espectros calculados al mismo nivel para todos los confórmeros de la especie teniendo en cuenta sus distintas poblaciones de Boltzmann (en negro) 219
Figura III.2.21. Comparación del espectro IR experimental del TEBS con los calculados al nivel B3LYP / aug-cc-pVDZ para el confórmero IV (mayoritario, en rojo) y el obtenido al promediar los espectros calculados al mismo nivel para todos los confórmeros de la especie teniendo en cuenta sus distintas poblaciones de Boltzmann (en negro), en la región de 750 a 350 cm^{-1} 220
Figura III.2.22. Espectros IR de la fase gaseosa (arriba), IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el TEBS 222
Figura III.2.23. Comparación de los perfiles espectrales IR de la fase gas experimental (arriba) y los perfiles teóricos ponderados calculados al nivel B3LYP / aug-cc-pVDZ para los doce confórmeros del trietilsilanol (abajo en negro) y para los cinco confórmeros mayoritarios (abajo en rojo) 230
Figura III.2.24. Espectros IR de la fase gaseosa (arriba), IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el trietilsilanol....232
Figura III.2.25. Estructura molecular del dímero téorico de trietilsilanol construido a partir de dos unidades del confórmero I y parámetros geométricos más significativos calculados con el método B3LYP / aug-cc-pVDZ (distancias de enlace en angstrom y ángulos en grados 237
Figura III.2.26.Representación gráfica de los espectros teóricos IR (superior) y Raman (inferior) calculados con el método B3LYP / aug-cc-pVDZ para el dímero de trietilsilanol....238
Figura III.3.1. Representación gráfica de la estructura molecular y numeración atómica del trimetilmetoxisilano....246
Figura III.3.2 Espectros IR de la fase gaseosa (arriba), IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el trimetilmetoxisilano....249
Figura III.3.3. Representación gráfica de la estructura molecular y numeración atómica del trimetilsilanol 260

I. Introducción

Esta Tesis Doctoral se encuadra dentro de la línea de investigación "Estudio de las relaciones estructura molecular-espectro vibracional de compuestos organosilícicos como precursores e intermedios en procesos sol-gel" que viene desarrollándose desde el año 2002, en el grupo de Química Física Teórica y Experimental del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Jaén.

I. 1. JUSTIFICACIÓN

La técnica sol-gel está siendo ampliamente empleada en el ámbito industrial en la actualidad, al tratarse del método más versátil y eficiente para la preparación a bajas temperaturas de una gran variedad de materiales basados en óxidos metálicos amorfos con propiedades específicas, tales como vidrios, cerámicas, polvos monodispersos, películas, fibras, etc. ([bri89], [hen90]).

Los procesos sol-gel consisten, a grandes rasgos, en la hidrólisis (parcial o total) de alcóxidos metálicos para dar especies intermedias con grupos OH, que en una etapa subsiguiente condensarán formando redes tridimensionales y en último extremo óxidos hidratados. Una vez se inicia el proceso, las reacciones de hidrólisis y condensación transcurren de un modo simultáneo, aunque sus cinéticas y mecanismos dependerán en gran medida de las condiciones en que se produzcan. Factores tales como la naturaleza del alcóxido, la concentración del mismo, la temperatura, el disolvente, las cantidades de agua presentes o el empleo de catalizadores, van a condicionar la morfología y textura de los materiales oxídicos finales ([bri89], [hen90]).

Existe una gran variedad de alcóxidos de distintos metales que son actualmente empleados para la obtención de sus correspondientes óxidos mediante la técnica sol-gel [bri89, hen90 y referencias allí]. Entre ellos, destacan por lo extendido de su uso, los alcóxidos de silicio, a partir de los cuales se obtienen productos finales basados en redes de SiO_2.

Los procesos sol-gel de compuestos organosilícicos transcurren como muestra el siguiente esquema simple:

$$R_{4-n}Si(OR')_n \rightarrow R_{4-n}Si(OR')_{n-m}(OH)_m \rightarrow R_{4-n}Si(OR')_{n-m}\left[OSiR_{4-n}(OR')_{n-m}\right]_m$$

La primera etapa del proceso consiste en la hidrólisis de los alcóxidos de silicio. Las especies intermedias, silanoles, condensan durante la segunda etapa dando lugar a redes oxídicas o siloxanos (dependiendo del número de grupos alcóxido hidrolizados).

El mecanismo por el cual se producen las reacciones de hidrólisis y condensación va a condicionar las propiedades de los materiales oxídicos finales, razón por la cual su correcta comprensión es crucial para que puedan proponerse mejoras del proceso que faciliten la obtención de productos que posean las características deseadas.

Con este fin, se están empleando diversas técnicas experimentales para llevar a cabo la monitorización de los procesos sol-gel de los compuestos organosilícicos, como son la Resonancia Magnética Nuclear (^{29}Si NMR), la espectroscopía IR o la espectrometría Raman, entre otras ([bri89], [hen90] y referencias allí).

El uso de las dos últimas, se fundamenta en el seguimiento de la desaparición de las bandas vibracionales características de los precursores y la aparición y posterior desaparición de las bandas vibraciones del grupo silanol presente en los intermedios de reacción. Por este motivo, el empleo de ambas técnicas precisa de un conocimiento adecuado de la estructura (que condicionará la reactividad) y el espectro vibracional tanto de los alcóxidos de silicio, precursores, como de los mencionados intermedios conteniendo el grupo silanol.

Sin embargo, el registro del espectro vibracional de silanoles aislados y su posterior interpretación son procesos complejos.

En primer lugar, los silanoles presentan una elevada tendencia a la hidrólisis (incluso en presencia de agua atmosférica), lo que dificulta notablemente la obtención de información experimental.

Desde el punto de vista interpretativo, las principales dificultades residen, por una parte en la incidencia de enlaces de hidrógeno, que afectan (especialmente en los espectros registrados en fases condensadas) a la posición de las bandas vibracionales características del grupo silanol. Por otra parte, ocurre que en los alquil-silanoles las vibraciones características del grupo –SiOH, principalmente la tensión del enlace SiO y la deformación de dicho grupo, suelen aparecer mezcladas en sus correspondientes espectros IR y Raman, con vibraciones de la parte alquílica de las moléculas estudiadas, lo cual complica considerablemente su asignación.

Las dificultades que presentan tanto la obtención de los espectros vibracionales de los silanoles individuales como su posterior interpretación podrían ser evitadas en gran medida mediante la utilización de cálculos teóricos.

En este sentido, los cálculos químico cuánticos basados en la Teoría del Funcional de Densidad (DFT) han demostrado ser capaces de predecir los espectros vibracionales de moléculas poliatómicas de hasta un notable tamaño con gran aproximación ([ril07] y referencias allí). Especialmente, se obtienen buenos resultados, con moderados costes computacionales, con el funcional conocido como B3LYP ([mer07], [ril07]).

Por otra parte, el uso de la metodología del escalado mecano-cuántico de campos de fuerza (SQMFF) puede mejorar las predicciones teóricas de los espectros vibracionales mediante el empleo de factores de escala para las constantes de fuerza moleculares ([fog85], [fog92], [rau95]). De hecho, el escalamiento es esencial en el caso de vibraciones moleculares en que estén implicados átomos de hidrógeno, para corregir su marcado carácter anarmónico. Asimismo, también lo es para intentar conseguir una correcta reproducción de las vibraciones de sistemas moleculares que presenten mezcla vibracional de sus modos normales. Ambas circunstancias se presentan en los espectros de silanoles, razón por la cual el uso de la metodología SQMFF es esencial para su correcta asignación y análisis vibracional.

Además, para la obtención de información estructural y vibracional fiable de sistemas organosilícicos complejos y/o de difícil estudio directo desde la espectroscopía vibracional, es necesario también tomar en consideración los datos teórico-experimentales procedentes de sistemas más simples y accesibles a poder ser estudiados experimentalmente. Este es el caso de los halo-silanos, alcoxi-silanos o incluso de silanoles simples. En este último extremo, ha de tratarse de especies lo suficientemente estables como para poder ser estudiadas experimentalmente y de un tamaño no excesivo, para poder ser accesibles a cálculos computacionales.

El estudio sistemático de los espectros vibracionales de familias de moléculas formadas por las especies mencionadas puede, entre otras cosas, permitir la obtención de unos conjuntos de factores de escala de las constantes de fuerza moleculares que puedan ser transferidos a sus correspondientes compuestos silanólicos, como aquellos que pudieran aparecer en los procesos sol-gel como especies intermedias, menos estables y accesibles, por tanto, a los métodos experimentales de la espectroscopía vibracional.

I.2. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta las consideraciones expuestas anteriormente, el esquema de trabajo planteado para la elaboración de esta Tesis Doctoral ha pretendido alcanzar una serie de objetivos generales:

Llevar a cabo el estudio teórico y/o experimental de la estructura molecular de la serie de trimetil-silil derivados con fórmula general $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I, OK, OCH_2CH_3) y de la serie de trietil-silil derivados con fórmula general $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X=Cl, Br, OH), como punto de partida para su posterior estudio vibracional.

Hacer una profunda revisión de las asignaciones vibracionales existentes en la bibliografía para las moléculas en estudio, tratando de emplear un criterio uniforme para la interpretación de los hechos experimentales observados en las especies componentes de una misma serie.

Obtener, mediante el uso de la Metodología del Escalamiento Mecano-Cuántico de Campos de Fuerza para llevar a cabo las asignaciones vibracionales, conjuntos de factores de escala para las vibraciones propias de la parte alquílica (trimetil-silílica y trietil-silílica) y de la parte silanólica de las moléculas estudiadas, que puedan ser transferidos a otras moléculas de naturaleza semejante, aunque más reactivas o inestables y, por tanto, menos accesibles a la experimentación, con objeto de poder estimar teóricamente sus espectros vibracionales.

Demostrar la transferibilidad de los factores de escala obtenidos mediante la correcta estimación teórica del espectro vibracional de las moléculas de trimetilmetoxisilano, $(CH_3)_3SiOCH_3$, y trimetilsilanol, $(CH_3)_3SiOH$, seleccionadas como compuestos modelo de precursores (la primera) e intermedios (la segunda) de los procesos sol-gel de compuestos organosilícicos.

I.3. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

La mayor parte del trabajo realizado durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, aparece ya publicado en revistas científicas del área.

Estas publicaciones, que se adjuntan en el último capítulo de la presente Memoria, son las siguientes, por orden cronológico:

1) Vibrational spectrum of methoxytrimethylsilane

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, I. Ignatyev, J.J. López González

Journal of Molecular Structure 744-747 (**2005**) 331.

En este artículo se lleva a cabo una profunda revisión del espectro vibracional del trimetilmetoxisilano basada en el registro de nuevos espectros IR y Raman, el uso de cálculos DFT de campos de fuerza y la posterior aplicación de la metodología SQMFF. Este esquema de trabajo permitió completar la asignación del espectro vibracional de la especie, incluyendo la reasignación de algunos modos normales de vibración de la molécula, así como la obtención de un conjunto de factores de escala para las vibraciones propias del grupo metóxido en este tipo de compuestos.

2) Vibrational spectrum of chlorotrimethylsilane

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, I. Ignatyev, J.J. López González

Spectrochimica Acta, Part A 62 *(**2005**)* 293.

En este artículo se lleva a cabo una profunda revisión del espectro vibracional del trimetilclorosilano basada en el registro de nuevos espectros IR y Raman y el análisis de las regiones con un perfil más complejo mediante el cálculo de la segunda derivada de la intensidad espectral. El uso de cálculos DFT de campos de fuerza y la posterior aplicación de la metodología SQMFF ofrecen soporte teórico a la propuesta de asignación vibracional que se realiza. De esta forma se pudo completar la asignación del espectro vibracional de la especie, incluyendo la reasignación de algunos modos normales de vibración de la molécula frente a las interpretaciones realizadas en trabajos previos, así como la obtención de un conjunto de factores de escala para las vibraciones propias del grupo trimetil-silil en este tipo de compuestos.

3) The vibrational spectra of $(CH_3)_3SiX$ (X=H,F,Br) molecules, revisited. Transferable scale factors sets for methylsilane derivatives.

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, J.J. López González

Spectrochimica Acta, Part A 62 (**2005**) 1058.

En este trabajo se lleva a cabo un estudio teórico-experimental del espectro vibracional de las especies de trimetilsilano, trimetilfluorosilano y trimetilbromosilano, basado en el registro de nuevos espectros Raman para el derivado bromado y los datos experimentales existentes en la bibliografía, para las otras dos especies. La realización de cálculos de los espectros vibracionales teóricos de las especies y el uso de la metodología SQMFF, permitió llevar a cabo la asignación vibracional de las tres moléculas siguiendo un criterio unificado en cuanto a la interpretación de los hechos experimentales. Además,

siguiendo este esquema de trabajo, se obtuvieron factores de escala para las vibraciones propias de la parte alquílica de las moléculas, que tras ser promediados entre ellos y con los obtenidos en un trabajo previo para el derivado trimetilclorosilano, demostraron ser capaces de estimar teóricamente el espectro vibracional de la parte alquílica de las especies trimetilmetoxisilano y trimetilsilanol.

4) An experimental and theoretical study of the molecular structure and vibrational spectra of iodotrimetilsilane (SilMe3)

M. Montejo, S.L. Hinchley, A. Ben Altabef, H.E. Robertson, F. Partal Ureña, D.W.H. Rankin, J.J. López González,

Physical Chemistry Chemical Physics 8 (**2006**) 477.

En este trabajo se resolvió la estructura molecular del trimetiliodosilano en fase gaseosa mediante el empleo de la técnica experimental de Difracción de Electrones en Fase Gaseosa. Más allá, el registro de sus espectros IR y Raman, la realización de cálculos teóricos de campos de fuerza basados en la teoría DFT y la posterior implementación de la metodología SQMFF, permitió llevar a cabo una interpretación completa del espectro vibracional de la especie.

5) Structure and vibrational spectra of vinyl ether conformers. The comparison of B3LYP and MP2 predictions

I. Ignatyev, M. Montejo, T. Sundius, F. Partal, J.J. López González,

Chemical Physics 333 (**2007**) 148

En este artículo se discute la estructura molecular y el espectro vibracional de la especie trimetilsilil-vinil-éter. Para este fin se realizó el cálculo de los campos de fuerza teóricos de cuatro éteres vinílicos distintos (trimetilsilil-vinil-éter, tert-butil-vinil-éter, silil-vinil-éter y metil-vinil-éter) con los métodos DFT/B3LYP y ab initio/MP2 y varios conjutos de funciones base de distinta naturaleza. La preferencia por la conformación antiperiplanar en el trimetil-silil-vinil-éter, predicha por el método B3LYP como la más estable, es corroborada por las observaciones experimentales de su espectro vibracional, en contraste con la errónea predicción del método MP2, que calcula al confórmero synperiplanar como el más estable. Estas diferencias en la correcta determinación del confórmero más estable de la especie, son justificadas en términos de las distintas distribuciones de carga sobre los átomos de C de los grupos metilo y del grupo vinilo que calculan los métodos B3LYP y MP2, las cuales son analizadas mediante la realización de cálculos de localización electrónica según el método de los Orbitales Naturales de Enlace.

6) Validation of the existence of tetrameric species of potassium trimethylsilanolate in the gas phase with a theoretical cluster model: Role of the counterion as charge localizer in the structure

M. Montejo, A.J. Cruz Cabeza, F. Partal Ureña, F. Márquez, J.J. López González
Journal of Physical Chemistry A 111 (**2007**) 2629.

En este trabajo se estudia la estructura molecular de la especie iónica trimetilsilanolato de potasio. Para este fin, se diseñó un clúster iónico basado en la estructura experimental tetramérica de la especie (previamente determinada mediante difracción de RX). El modelo propuesto demostró reproducir correctamente los parámetros geométricos experimentales de la especie, incorrectamente predichos por otros modelos teóricos (como un mónomero de la especie o el anión trimetilsilanolato). El resultado da, asimismo, soporte a la posibilidad, apuntada en trabajos anteriores, en que se usaba la técnica de Espectrometría de Masas, de la existencia de la especie tetramérica como especie aislada en fase gaseosa.

7) Conformations, structures and vibrational spectra of triethylchloro- and triethylbromosilane using theoretical methods, gas phase electron diffraction and IR and Raman spectroscopy
M. Montejo, D.A. Wann, F. Partal Ureña, F. Márquez, D.W.H. Rankin, J.J. López González
Journal of Physical Chemistry A 111 (**2007**) 2870

En este trabajo se hace un profundo análisis conformacional teórico de las moléculas de trietilclorosilano y trietilbromosilano previo a su elucidación estructural mediante la técnica experimental de Difracción de Electrones en Fase Gaseosa. De ambos estudios se obtiene que, al menos, dos de los cinco confórmeros que son mínimos de la superficie de energía potencial de ambas moléculas se encuentran presentes en la muestra en fase gaseosa en una proporción considerable. El estudio del espectro vibracional IR y Raman de ambas especies confirma este extremo, dado que para su correcta interpretación es preciso tener en cuenta la contribución del espectro vibracional de más de un confórmero. Además, el empleo, para llevar a cabo la asignación vibracional completa de ambas especies, de un criterio uniforme en la interpretación de los hechos experimentales y la utilización de cálculos basados en la teoría DFT y la posterior implementación de la metodología SQMFF, han permitido la obtención de factores de escala para las vibraciones propias de la parte trietil-silílica de las moléculas.

8) Triethylsilanol: Molecular Conformations and Role of the Hydrogen Bonding Oligomerization in its Vibrational Spectra
M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, J.J. López González,
Journal of Physical Chemistry A 112 (**2008**) 1545

En este trabajo se lleva a cabo un análisis conformacional teórico detallado del trietilsilanol en términos de la ecuación de distribución de Boltzmann, del que se concluye que, de entre los doce confórmeros que

demostraron ser mínimo de la superficie de potencial de la molécula, cinco de ellos se encontrarían en mayor proporción en la muestra en fase gaseosa. Asimismo, se obtuvieron nuevamente los espectros IR (de las fases líquida y gaseosa) y Raman (de la fase líquida) de la especie. El empleo de cálculos mecano-cuánticos DFT y la metodología SQMFF permitió la asignación vibracional completa del espectro de la especie en fase gaseosa. Más allá, los factores de escala obtenidos para las vibraciones parte trietil-silílica que fueron obtenidos en un trabajo anterior demostraron su validez y transferibilidad al ser capaces de estimar teóricamente con un elevado grado de acierto el espectro vibracional de la parte alquílica de la especie. Finalmente, los efectos de la oligomerización por enlaces de hidrógeno, patentes en el espectro vibracional de la fase líquida de la especie (IR y Raman), fueron analizados con ayuda del espectro vibracional teórico calculado para un modelo de dímero por enlaces de hidrógeno del trietilsilanol diseñado a tal efecto.

9) **Raman and IR spectra of the unstable ionic species potassium trimethylsilanolate: The role of the counterion in its theoretical interpretation**

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, A. Marchal, J.J. López González

Journal of Raman Spectroscopy 39 (**2008**) 460

En este trabajo se recoge el primer espectro Raman del trimetilsilanolato de potasio así como nuevos registros de los espectros IR de la especie en suspensión de Nujol y Fluorolube. Esta información experimental y el soporte de cálculos mecano-cuánticos DFT y la metodología SQMFF, han permitido llevar a cabo una asignación vibracional completa para la especie. Además, se ha comprobado la conveniencia de incluir al átomo de potasio en los cálculos mecano-cuánticos del espectro vibracional, para una adecuada reproducción de los datos experimentales desde la teoría.

Además de estas publicaciones, se han presentado un total de diez comunicaciones a Congresos Científicos, de carácter nacional e internacional en las que han recogido parcialmente los resultados que se presentan en esta Memoria.

II. Fundamentos

II.1. TEORÍA CLÁSICA DE VIBRACIONES MOLECULARES [1]

II.1.a. Generalidades

Los átomos en una molécula nunca están en reposo, cualquiera que sea la temperatura. De hecho, incluso en un sólido cerca del cero absoluto los átomos están oscilando constantemente alrededor de una posición de equilibrio.

Si la molécula posee N átomos que pueden moverse en las tres dimensiones del espacio, el sistema poseerá 3N grados de libertad, de los cuales tres grados pertenecen a la traslación del centro de masas de la molécula, otros tres grados (dos si la molécula es lineal) pertenecen a la rotación del conjunto molecular y los 3N-6 restantes (3N-5 si la molécula es lineal) corresponderán a los movimientos de vibración de los 3N átomos del sistema respecto de sus posiciones de equilibrio.

El estudio de los movimientos atómicos de una molécula poliatómica en el espacio es, por lo tanto, un problema, en general, muy complejo. Por ello necesitamos construir un modelo adecuado que nos permita resolver el problema de la dinámica molecular. Dicho modelo debe contemplar simultáneamente los movimientos de traslación, rotación y vibración mencionados, describiéndolos adecuadamente. Sin embargo, para estudiar sólo las vibraciones, que son los movimientos que nos interesan, debemos encontrar la manera de separar, tanto como sea posible, el conjunto de movimientos en traslaciones, rotaciones y vibraciones. Este problema fue tratado por Casimir, Eckart y más generalmente por Sayvetz ([cal76] y referencias allí) y su estudio consistió en elegir un conjunto de coordenadas propias con las cuales poder realizar tal separación de la forma más adecuada y extensa posible.

Consideremos una molécula genérica, en la cual la posición del núcleo atómico α-ésimo en el sistema en rotación viene definida por el vector de posición r_α, de componentes x_α, y_α y z_α, y la posición de equilibrio por el vector $r^0{}_\alpha$ de componentes $x^0{}_\alpha$, $y^0{}_\alpha$ y $z^0{}_\alpha$. El desplazamiento instantáneo del núcleo α-ésimo en el sistema en rotación, desde la posición de equilibrio, se define por el vector:

$$\rho_\alpha = r_\alpha - r_\alpha^0 \qquad \text{(II.1.1)}$$

con los componentes $\Delta x_\alpha = x_\alpha - x^o{}_\alpha$, $\Delta y_\alpha = y_\alpha - y^o{}_\alpha$, $\Delta z_\alpha = z_\alpha - z^o{}_\alpha$ (Figura II.1.1).

[1] Elaborado a partir de referencia [cal76]

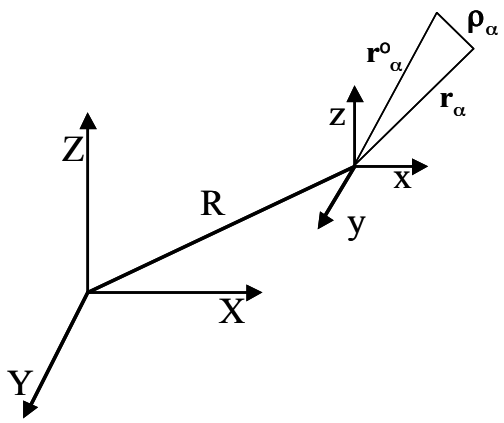


Figura II.1.1. Elección de los sistemas de referencia fijo (X, Y, Z) y en rotación (x, y, z).

La velocidad total V_α del núcleo α-ésimo será entonces

$$V_\alpha = \dot{R} + \omega \times r_\alpha + \dot{\rho}_\alpha \qquad \text{(II.1.2)}$$

siendo ω la velocidad angular del sistema de ejes en rotación.

La energía cinética del átomo α-ésimo será, por tanto,

$$2T = \sum_\alpha m_\alpha V_\alpha \cdot V_\alpha = \dot{R}^2 \sum_\alpha m_\alpha + \sum_\alpha m_\alpha (\omega \times r_\alpha) \cdot (\omega \times r_\alpha) + \sum_\alpha m_\alpha \dot{\rho}_\alpha^2$$
$$+ 2\dot{R} \cdot \omega \times \sum_\alpha m_\alpha r_\alpha + 2\dot{R} \cdot \sum_\alpha m_\alpha \dot{\rho}_\alpha + 2\sum_\alpha m_\alpha \omega \times r_\alpha \cdot \dot{\rho}_\alpha \qquad \text{(II.1.3)}$$

Los tres primeros términos de la ecuación (II.1.3) representan las energías cinéticas traslacional, rotacional y vibracional puras, mientras que los tres últimos representan las energías de interacción traslación-rotación, traslación-vibración y rotación-vibración correspondientes. Debemos eliminar o reducir al máximo los tres términos de interacción de (II.1.3), y para ello resulta útil tener en cuenta las denominadas condiciones de Sayvetz:

Primera condición de Sayvetz: durante una vibración molecular el centro de masas de la molécula no debe sufrir ningún tipo de desplazamiento:

$$\sum_\alpha m_\alpha r_\alpha = 0 \Rightarrow \sum_\alpha m_\alpha \dot{r}_\alpha = \sum_\alpha m_\alpha \dot{\rho}_\alpha = 0 \qquad \text{(II.1.4)}$$

Segunda condición de Sayvetz: durante una vibración molecular el momento angular vibracional de orden cero debe ser nulo:

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{\alpha}^{0} \times r_{\alpha} = 0 \Rightarrow \sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{\alpha}^{0} \times \dot{\rho}_{\alpha} = 0 \quad \text{(II.1.5)}$$

Sustituyendo estas restricciones en la ecuación (II.1.3) la expresión de la energía cinética total queda de la forma:

$$2T = \dot{R}^2 \sum_{\alpha} m_{\alpha} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\omega \times r_{\alpha}) \cdot (\omega \times r_{\alpha}) + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\rho}_{\alpha}^2 + 2\omega \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} \rho_{\alpha} \times \dot{\rho}_{\alpha} \quad \text{(II.1.6)}$$

La separación de la energía cinética en sus términos traslacional, rotacional y vibracional puros es posible sólo si el último término de (II.1.6), denominado energía de Coriolis, puede ser despreciado. Es fácil ver que este término es pequeño si lo comparamos con el término vibracional puro, ya que depende de las coordenadas de desplazamiento, ρ_{α}, y de la velocidad angular, ω, que son cantidades pequeñas comparadas con las velocidades vibracionales, $\dot{\rho}_{\alpha}$. Se puede incluir la energía de Coriolis en la parte rotacional y tratar los otros dos términos separadamente. Además, para un estudio vibracional, podemos ignorar la energía cinética traslacional debido a que está completamente desacoplada con los otros términos.

II.1.b. Tratamiento elemental de vibraciones pequeñas

Para escribir la ecuación de movimiento vibracional de una molécula, se necesitan las expresiones para las energías cinética, T, y potencial, V. Empleando como coordenadas las componentes cartesianas del vector ρ_{α}, definido anteriormente, la energía cinética vibracional toma la forma:

$$2T = \sum_{i=1}^{3n} m_i \dot{x}_i^2 \quad \text{(II.1.7)}$$

donde el índice de la sumatoria va desde 1 hasta 3n, siendo n el número de átomos de la molécula, por x_i se indica la coordenada de desplazamiento cartesiana genérica, y m_i toma los valores m_1 para i = 1, 2 y 3, m_2 para i = 4, 5 y 6 y así sucesivamente. A menudo es conveniente utilizar un conjunto de coordenadas cartesianas ponderadas en masa, q_i , definidas por la relación:

$$q_i = \sqrt{m_i}\, x_i \qquad \text{(II.1.8)}$$

Teniendo en cuenta estas nuevas coordenadas la expresión para la energía cinética toma la forma más simplificada:

$$2T = \sum_{i=1}^{3n} \dot{q}_i^2 \qquad \text{(II.1.9)}$$

La forma analítica de la energía potencial del sistema es desconocida. Sólo sabemos que debe ser una función de las coordenadas de desplazamiento. Teniendo en cuenta esto, para pequeños desplazamientos podemos expandir la energía potencial en una serie de potencias de las coordenadas de desplazamiento de la forma:

$$2V = 2V_0 + 2\sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 q_i + \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 q_i q_j + \ldots \qquad \text{(II.1.10)}$$

En nuestro estudio no estamos interesados en el valor absoluto de la energía potencial, sino en su variación con las coordenadas q_i, con lo cual podemos fijar el cero de la escala de energía en la posición de equilibrio del sistema, esto es, tomar $V_0 = 0$. Además, como la posición de equilibrio es, por definición, el mínimo de la curva de energía potencial y todas las q_i son independientes entre sí, se cumple que:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 = 0 \qquad \text{(II.1.11)}$$

Para pequeños desplazamientos de los átomos alrededor de la posición de equilibrio, los términos de un orden más elevado que el término cuadrático de la ecuación (II.1.10) pueden despreciarse y nos queda la expresión para la energía potencial de la forma:

$$2V = \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 q_i q_j = \sum_{ij} f_{ij} q_i q_j \qquad \text{(II.1.12)}$$

En esta ecuación, los términos f_{ij} son parámetros denominados normalmente como constantes de fuerza, ya que representan los factores de proporcionalidad entre el desplazamiento de los núcleos y las fuerzas restauradoras que actúan sobre ellos durante una vibración. Como V es una función continua, el orden de

derivación en (II.1.10) es indiferente y tenemos que $f_{ij} = f_{j\,i}$; por ello, el número de constantes de fuerza cuadráticas distintas es, en principio, [3n (3n + 1)] / 2.

Una vez obtenidas las expresiones para T y V, se puede escribir la ecuación de movimiento para la molécula en vibración en su forma lagrangiana:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\right)+\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)=0 \qquad i=1,2,...,3n \qquad \text{(II.1.13)}$$

y sustituyendo las ecuaciones (II.1.9) y (II.1.12) en la expresión anterior nos queda:

$$\ddot{q}_i + \sum_j f_{ij} q_j = 0 \qquad \text{(II.1.14)}$$

Este es un sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden simultáneas, y las soluciones son las funciones del oscilador armónico de la mecánica clásica:

$$q_i = A_i \cos(2\pi c\nu t + \phi) \qquad \text{(II.1.15)}$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, ν es el número de ondas vibracional en cm^{-1}, ϕ es un factor de fase y A_i es el desplazamiento máximo del átomo desde su posición de equilibrio.

Por sustitución de (II.1.15) en (II.1.14) se obtiene:

$$\sum_j f_{ij} A_j - 4\pi^2 c^2 \nu^2 A_i = 0 \qquad \text{(II.1.16)}$$

la cual puede rescribirse de la forma

$$\sum_j \left(f_{ij} - \lambda \delta_{ij}\right) A_j = 0 \qquad \text{(II.1.17)}$$

donde $\lambda = 4\pi^2\nu^2c^2$ y δ_{ij}, que toma valor 0 si i≠j y valor 1 si i=j, es la función delta de Krönecker.

La ecuación (II.1.17) es un sistema homogéneo de 3n ecuaciones lineales simultáneas en los 3n parámetros A_j desconocidos, el cual tiene soluciones diferentes de la trivial, $A_j = 0$ (j = 1, 2, ..., 3n), sólo si el determinante de los coeficientes (II.1.18) es igual a cero.

Este es el llamado determinante secular, el cual, cuando se expande, nos da una ecuación algebraica de orden 3n en λ, denominada ecuación secular. Existen, por lo tanto, 3n valores de λ, es decir, 3n números de ondas vibracionales armónicas ν_k, para las cuales el determinante se hace cero.

$$\begin{vmatrix} f_{1,1}-\lambda & f_{1,2} & f_{1,3} & \cdots & f_{1,3n} \\ f_{1,2} & f_{2,2}-\lambda & f_{2,3} & \cdots & f_{2,3n} \\ f_{1,3} & f_{2,3} & f_{3,3}-\lambda & \cdots & f_{3,3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{1,3n} & f_{2,3n} & f_{3,3n} & \cdots & f_{3n,3n}-\lambda \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(II.1.18)}$$

Seis de tales valores son cero, y corresponden a las traslaciones y rotaciones moleculares (cinco si la molécula es lineal); por lo tanto, en general, existen sólo 3n - m raíces distintas de cero de la ecuación secular, donde n es el número de átomos del sistema. Si el valor de una de estas raíces, λ_k, se sustituye en la ecuación (II.1.17), obtenemos una solución para la incógnita A_j.

A partir de la teoría para la resolución de los sistemas de ecuaciones lineales [jos83], se sabe que no es posible determinar los 3n valores de A_{jk} desconocidos de la ecuación (II.1.17), sino que sólo se pueden determinar las relaciones existentes entre ellos, así, puede obtenerse un conjunto arbitrario de soluciones A'_{jk} dando el valor uno a la incógnita A_{1k}. Una solución matemática única y conveniente podría ser la representada por las cantidades l_{jk}, que se definen en función de una solución arbitraria $A'_{j\,k}$ por la siguiente ecuación [wil55]:

$$l_{jk} = \frac{A'_{jk}}{\sqrt{\sum_j \left(A'_{jk}\right)^2}} \qquad \text{(II.1.19)}$$

Se comprueba fácilmente, sin más que sustituir A'_{jk} por CA'_{jk}, donde C es una constante arbitraria cualquiera, que el valor de l_{jk} no depende del valor que asumamos para A_{1k}. Estas amplitudes están normalizadas, en el sentido de que:

$$\sum_j l_{jk}^2 = 1 \qquad \text{(II.1.20)}$$

II.1.c. Coordenadas normales

Las expresiones (II.1.9) y (II.1.12) para T y V pueden reescribirse de una forma muy simple y compacta utilizando la notación matricial [cal76]. Si denominamos q a un vector columna, cuyos componentes vienen dados por los desplazamientos cartesianos q_i ponderados en masa de los átomos, la ecuación (II.1.9) queda:

$$2T = \dot{q}^t \dot{q} \qquad \text{(II.1.21)}$$

y la ecuación (II.1.12) queda:

$$2V = q^t f q \qquad \text{(II.1.22)}$$

donde el superíndice t indica el vector traspuesto y f es una matriz cuadrada simétrica de orden 3n x 3n, cuyos elementos son las constantes de fuerza f_{ij} de la ecuación (II.1.12).

La matriz f no es diagonal, con lo cual la resolución analítica del problema vibracional clásico se complica enormemente y la del cuántico se hace sencillamente imposible. Las coordenadas cartesianas son muy convenientes para visualizar el problema gráficamente, pero, desde el punto de vista de encontrar una solución analítica, es una mala elección. Por ello, debemos buscar un conjunto mejor de coordenadas que nos hagan diagonales las matrices energía potencial y energía cinética y que al mismo tiempo satisfagan las condiciones de Sayvetz. Estas nuevas coordenadas se denominan coordenadas normales y definen un nuevo vector columna, Q, de componentes dados por las 3n coordenadas normales, Q_k. La transformación desde coordenadas cartesianas ponderadas en masa a coordenadas normales debe ser una transformación lineal del tipo:

$$Q_k = \sum_i l'_{ki} q_i \qquad \text{(II.1.23)}$$

lo cual significa que cada coordenada normal Q_k es una combinación lineal de las 3n coordenadas cartesianas q_i con coeficientes l'_{ki}, que deberán determinarse. En notación matricial esta transformación se escribe:

$$Q = L^{-1} q \qquad \text{(II.1.24)}$$

donde L^{-1} es la matriz de transformación de coordenadas cartesianas ponderadas en masa a coordenadas normales, y cuyos elementos son los coeficientes l'_{ki} de la ecuación (II.1.23). La transformación inversa de coordenadas normales a coordenadas cartesianas se escribiría:

$$q = LQ \qquad \text{(II.1.25)}$$

donde L es la inversa de la matriz L^{-1} , es decir, $L\,L^{-1} = E$, donde E es la matriz unidad de dimensión 3n x 3n.

Como ya se ha indicado, se requiere que Q_k cumpla las condiciones de Sayvetz y que, además, nos expresen las energías potencial y cinética en forma diagonal, es decir, queremos que la energía cinética y la energía potencial tengan, respectivamente, la forma

$$2T = \dot{Q}^t\dot{Q} \qquad \text{(II.1.26)}$$

$$2V = Q^t\Lambda Q \qquad \text{(II.1.27)}$$

donde Λ es una matriz diagonal cuyos elementos son los λ_k de la expresión (II.1.17) para cada modo normal de vibración.

Las ecuaciones (II.1.26) y (II.1.27) imponen severas restricciones sobre la matriz L; en primer lugar, la matriz L debe ser ortogonal, es decir, $L^t\,L = E$, lo cual, a su vez implica que $L^t = L^{-1}$. Además, la matriz L debe diagonalizar a la matriz f de constantes de fuerza, es decir, que se debe cumplir que:

$$L^t f L = \Lambda \qquad \text{(II.1.28)}$$

Ya que L es ortogonal, podemos escribir la expresión (II.1.28) de la forma:

$$fL = L\Lambda \qquad \text{(II.1.29)}$$

que es una ecuación en valores propios o autovalores. Podemos considerar la matriz $\boldsymbol{f}$ como un operador que actúa sobre una columna L_k de la matriz L y que nos da como resultado la misma columna L_k multiplicada por un factor λ_k, que es el correspondiente elemento diagonal de la matriz Λ. Por ello, se denomina a las columnas de la matriz L autovectores y a los elementos de Λ autovalores de la matriz f.

Esto nos lleva a una forma alternativa de escribir el determinante secular (II.1.18) correspondiente al sistema de ecuaciones homogéneas simultáneas (II.1.17),

$$\left| f - E\lambda_k \right| = 0 \qquad \text{(II.1.30)}$$

En la representación gráfica de una coordenada normal es más conveniente utilizar las coordenadas de desplazamiento cartesianas. Así, si *M* es una matriz diagonal cuyos elementos son las masas atómicas, podemos reescribir la ecuación (II.1.24) de la forma:

$$Q = L^{-1}q = L^t q = L^t M^{1/2} x = L_x^t x \quad \text{(II.1.31)}$$

teniendo en cuenta para ello la relación entre las coordenadas ponderadas en masa y las coordenadas de desplazamiento cartesianas,

$$q = M^{1/2} x \qquad \text{(II.1.32)}$$

Si utilizamos las coordenadas de desplazamiento cartesianas, las energías cinética y potencial adquieren la forma:

$$\begin{aligned} 2T &= \dot{x}^t M \dot{x} \\ 2V &= x^t f_x x \end{aligned} \qquad \text{(II.1.33)}$$

donde f_x tiene por expresión:

$$f_x = M^{1/2} f M^{1/2} \quad \text{(II.1.34)}$$

y la ecuación secular (II.1.29) toma la forma:

$$M^{-1} f_x L_x = L_x \Lambda \quad \text{(II.1.35)}$$

II.1.d. Coordenadas internas

Como se ha mostrado en la sección anterior, el uso de coordenadas normales simplifica enormemente la resolución analítica del problema vibracional clásico. Sin embargo, dicho conjunto de coordenadas es, en

principio, de poca ayuda para la resolución del problema vibracional, dado que, generalmente, son desconocidas hasta que la ecuación secular no ha sido resuelta. Son coordenadas sólo en el sentido generalizado de que describen los movimientos vibracionales, pero no son útiles para el cálculo de números de ondas vibracionales, tarea para la que, hasta ahora, disponemos únicamente de las coordenadas cartesianas de desplazamiento ponderadas, que, sin embargo, no proporcionan constantes de fuerza que puedan relacionarse, al menos de un modo directo, con propiedades fisicoquímicas del sistema.

Para poder obtener información relacionada con la estructura molecular a partir de datos vibracionales, incluyendo parámetros, tales como las constantes de fuerza, con alta significación fisicoquímica, que puedan llegar a resultar comparables entre especies moleculares semejantes, y que no dependan del sistema de ejes elegido, Wilson [wil55] definió las denominadas coordenadas internas, las cuales describen movimientos internos de la molécula, independientemente de las traslaciones y rotaciones.

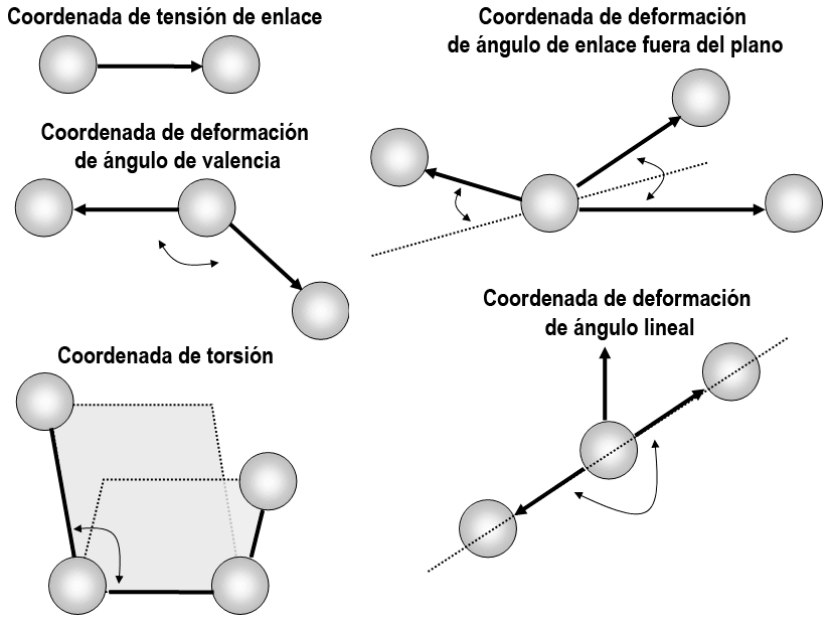


Figura II.1.2. Representación gráfica de las coordenadas internas más usuales.

Estas coordenadas, que pueden expresarse mediante vectores internos de desplazamiento, se corresponden con las variaciones que sufren las longitudes y ángulos de enlace durante las vibraciones moleculares. Los tipos más frecuentes de ellas, que quedan representados en la Figura II.1.2, son:

- Tensión de enlace o cambio en la longitud de un enlace (en inglés, *stretching*).
- Deformación de ángulo de valencia (en inglés, *bending*).

- Deformación de ángulo de enlace fuera del plano o deformación del ángulo formado por un enlace y el plano formado por dos enlaces adyacentes (en inglés, *wagging*). Un caso especial es la deformación de un ángulo lineal (ver Figura II.1.2).
- Torsión de enlace o deformación del ángulo formado por dos planos definidos cada uno por dos enlaces, uno de los cuales es común a ambos planos (en inglés, *torsion*).

Al igual que en el caso de las coordenadas normales, puede establecerse una relación entre las coordenadas internas y las cartesianas, en este caso a través de la denominada matriz *B*:

$$s = Bx \qquad \text{(II.1.36)}$$

donde B es, en general, una matriz no cuadrada, por lo que no puede ser invertida en el sentido usual del término. No obstante, si incluimos las tres rotaciones y las tres traslaciones, *B* se convierte en una matriz cuadrada, que, ahora si, puede invertirse, por lo que:

$$x = B^{-1}s \qquad \text{(II.1.37)}$$

La ecuación que relaciona las coordenadas internas y las coordenadas normales es la siguiente:

$$s = Bx = BM^{1/2}q = BM^{-1/2}LQ = L'Q \qquad \text{(II.1.38)}$$

donde $L' = BM^{-1/2}L$.

La forma de las energías cinética y potencial en coordenadas internas será, por analogía con las expresiones II.1.33, la siguiente:

$$\begin{aligned} 2T &= \dot{x}^t M\dot{x} = \dot{s}^t B^{t^{-1}} MB^{-1}\dot{s} = \dot{s}^t G^{-1}\dot{s} \\ 2V &= x^t f_x x = s^t B^{t^{-1}} f_x B^{-1} s = s^t Fs \end{aligned} \qquad \text{(II.1.39)}$$

donde se denomina *G* a la matriz

$$G = BM^{-1}B^t \qquad \text{(II.1.40)}$$

Describiendo de este modo las energías cinética y potencial, se pueden plantear de nuevo las ecuaciones del movimiento en su forma lagrangiana, lo que nos llevará a poder expresar el determinante secular de la expresión II.1.18 en la forma:

$$\begin{vmatrix} F_{1,1}-(G^{-1})_{1,1}\lambda & F_{1,2}-(G^{-1})_{1,2}\lambda & \cdots \\ F_{2,1}-(G^{-1})_{1,1}\lambda & F_{2,2}-(G^{-1})_{2,2}\lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(II.1.41)}$$

En notación matricial, la expresión II.1.41 queda como:

$$\left|F - G^{-1}\lambda\right| = 0 \qquad \text{(II.1.42)}$$

la cual, si la multiplicamos a derechas por *G* adopta la forma:

$$\left|GF - \lambda\right| = 0 \qquad \text{(II.1.42)}$$

Así, conocidas G y F, podemos obtener los valores de λ (y por tanto de ν, es decir los números de ondas vibracionales armónicos), sin más que resolver el determinante secular, mediante un procedimiento conocido como método GF de Wilson [wil55].

II.2. TRATAMIENTO CUÁNTICO DE LAS VIBRACIONES MOLECULARES [2]

II.2.a. El operador Hamiltoniano. Aproximación de Born-Oppenheimer

Los postulados fundamentales de la mecánica cuántica nos enseñan que los estados de los sistemas vendrán representados por funciones de ondas, Ψ, y que las medidas de los diferentes observables fisicoquímicos en ellos se obtendrán mediante la aplicación de los correspondientes operadores ϑ, asociados a dichos observables, sobre las mencionadas funciones de onda, de manera que la ecuación de medida será:

$$\vartheta\Psi = e\Psi \qquad \text{(II.2.1)}$$

[2]Elaborado a partir de referencia [cal76]

donde *e* es un valor escalar de la magnitud que lleva asociada el operador ϑ en el sistema (autovalor de dicha propiedad en el estado del sistema representado por Ψ). Cuando se cumple la expresión (II.2.1), Ψ se denomina autofunción (*eigenfunction* o función propia) y *e* es un autovalor del operador ϑ (*eigenvalue* o valor propio).

El operador que, aplicado según la ecuación (II.2.1), nos da como respuesta la energía del sistema, E, se denomina operador Hamiltoniano, H, con lo cual podemos escribir la denominada ecuación de Schrödinger estacionaria del sistema,

$$H\Psi = E\Psi \qquad \text{(II.2.2)}$$

Si suponemos que los núcleos y los electrones son masas puntuales y despreciamos las interacciones spin-órbita, así como otras interacciones relativistas, el Hamiltoniano molecular tiene en cuenta cinco contribuciones a la energía total de un sistema: las energías cinéticas de los electrones y los núcleos, la contribución a la energía potencial de la atracción de los electrones por parte de los núcleos, las repulsiones interelectrónicas y las repulsiones internucleares, pudiendo expresarse como sigue

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k}\nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l e^2}{r_{kl}} \qquad \text{(II.2.3)}$$

donde *i* y *j* se refieren a los electrones y *k* y *l* a los núcleos, ∇^2 es el operador Laplaciano, Z_k es el número atómico del núcleo k-ésimo, *e* es la carga del electrón y r_{ab} es la distancia entre las partículas *a* y *b*. La función de ondas Ψ es una función de *3n* coordenadas, donde *n* es el número total de partículas (núcleos y electrones). El signo negativo en la energía potencial nos indica atracción, mientras que el positivo indica repulsión entre las partículas que componen el sistema.

Una forma simplificada de escribir la ecuación (II.2.3) es:

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \qquad \text{(II.2.4)}$$

donde los términos que dan cuenta de la energía cinética, T_e y T_n, se corresponden con los dos primeros términos de la expresión (II.2.3) y los términos de energía potencial, V_{en}, V_{ee} y V_{nn}, se corresponden con los tres últimos ([lev00], [sim97]).

Las funciones de onda y las energías de una molécula se calculan a partir de la ecuación de Schrödinger estacionaria

$$H\Psi(q_i, q_\alpha) = E\Psi(q_i, q_\alpha) \qquad \text{(II.2.5)}$$

donde q_i y q_α simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente.

Debido a la compleja forma del Hamiltoniano, la ecuación de ondas (II.2.5) no tiene soluciones exactas conocidas en sistemas atómico moleculares, excepto para átomos hidrogenoides. No obstante, pueden introducirse aproximaciones que simplifican dicho operador, algunas de ellas incluso drásticamente. La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en considerar a los núcleos en reposo respecto al movimiento de los electrones, ya que estos son mucho más ligeros que los primeros. Cuando se produce un cambio en la configuración nuclear los electrones se reordenan rápidamente. El hacer esta aproximación nos permitirá factorizar la función de ondas molecular como el producto de dos funciones

$$\Psi(q_i, q_\alpha) = \Psi_n(q_\alpha)\Psi_e(q_i, q_\alpha) \qquad \text{(II.2.6)}$$

la primera, denominada función de ondas nuclear, dependiente de las coordenadas nucleares, q_α, y la segunda, función de ondas electrónica, que depende de las coordenadas electrónicas, q_i, para una configuración nuclear dada.

Eligiendo un sistema de referencia molecular cuyo origen sea el centro de masas de la molécula, el cual satisfaga la primera condición de Sayvetz (II.1.4) y factorice la energía traslacional, podemos escribir el Hamiltoniano de la forma [cal76]:

$$\begin{aligned} H &= H_e + H_n \\ H_e &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \sum_{i,j}\frac{e^2}{q_{ij}} - \sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{q_{i\alpha}} \\ H_n &= -\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2m_\alpha}\frac{\partial^2}{\partial q_\alpha^2} + \sum_{i,j}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{q_{\alpha\beta}} \end{aligned} \qquad \text{(II.2.7)}$$

donde el H_e corresponde al Hamiltoniano electrónico y H_n al Hamiltoniano nuclear (ambos expresados en unidades atómicas). Teniendo en cuenta (II.2.6) y (II.2.7) podemos escribir la expresión (II.2.2) de la forma

$$(H_n + H_e)\Psi_n\Psi_e = E\Psi_n\Psi_e \qquad \text{(II.2.8)}$$

Si desarrollamos el término de la izquierda de la igualdad,

$$(H_n + H_e)\Psi_n\Psi_e = H_n\Psi_n\Psi_e + H_e\Psi_n\Psi_e \qquad \text{(II.2.9)}$$

y tenemos en cuenta que, para una configuración nuclear fija, la función de ondas electrónica sólo depende de las coordenadas electrónicas (por tanto es constante para el hamiltoniano nuclear) podemos continuar escribiendo:

$$\begin{aligned} &H_n\Psi_n\Psi_e + H_e\Psi_n\Psi_e = \Psi_e H_n\Psi_n + H_e\Psi_e\Psi_n = \\ &= \Psi_e H_n\Psi_n + E_e\Psi_e\Psi_n = \Psi_e H_n\Psi_n + \Psi_e E_e\Psi_n \end{aligned} \qquad \text{(II.2.10)}$$

Si sustituimos de nuevo en la expresión (II.2.8):

$$\Psi_e H_n\Psi_n + \Psi_e E_e\Psi_n = \Psi_e E\Psi_n \qquad \text{(II.2.11)}$$

donde Ψ_e es, en general, una constante distinta de cero, pudiendo, por tanto, simplificarse a ambos lados de la igualdad, quedando:

$$(H_n + E_e)\Psi_n = E\Psi_n \qquad \text{(II.2.12)}$$

expresión que muestra que la energía electrónica, E_e, se considera como un parámetro cuya variación con las distancias internucleares puede considerarse como parte de la energía potencial de los núcleos.

II.2.b. La ecuación de ondas vibracional

A efectos vibracionales sólo interesan los autovalores y las autofunciones del Hamiltoniano nuclear.

Si introducimos un sistema de referencia adecuado, que rote junto con la molécula y que satisfaga la segunda condición de Sayvetz (II.1.5), la función de ondas nuclear puede descomponerse como producto de una función de ondas rotacional, Ψ_r, y una función de ondas vibracional, Ψ_V:

$$\Psi_n = \Psi_v\Psi_r \qquad \text{(II.2.13)}$$

y el Hamiltoniano nuclear puede escribirse como suma de un Hamiltoniano vibracional, H_v, y un Hamiltoniano rotacional H_r (ver [all63], [pap82]):

$$H_n = H_v + H_r \qquad \text{(II.2.14)}$$

Para resolver la ecuación de Schrödinger vibracional, es conveniente elegir un sistema de coordenadas adecuado, que haga sencilla su resolución. Este sistema de coordenadas es el formado por las coordenadas normales, ya que cada coordenada normal corresponde a un modo simple de vibración de la molécula en estudio. En el estudio de las vibraciones de una molécula poliatómica, podemos encontrarnos tanto con vibraciones no degeneradas como doble, triple, cuádruple y quíntuplemente degeneradas.

La ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico isótropo en n dimensiones tiene la forma:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial^2 \Psi_i}{\partial Q_i^2} + \frac{2}{\hbar^2}\left[E - \frac{\lambda}{2}\sum_{i}^{n} Q_i^2\right]\Psi = 0 \qquad \text{(II.2.15)}$$

factorizable, cuando no hay interacción de vibraciones, según

$$\Psi = \prod_{i=1}^{n} \Psi_i \qquad \text{y} \qquad E = \sum_{i=1}^{n} E_i \qquad \text{(II.2.16)}$$

lo que conduce a n ecuaciones del tipo de las del oscilador armónico isótropo monodimensional,

$$\frac{\partial^2 \Psi_i}{\partial Q_i^2} + \frac{2}{\hbar^2}\left[E_i - \frac{\lambda}{2} Q_i^2\right]\Psi_i = 0 \qquad \text{(II.2.17)}$$

cuyos autovalores son de la forma

$$E_i = hv\left(u_i + \frac{1}{2}\right) \qquad \text{(II.2.18)}$$

Haciendo un cambio adecuado a coordenadas polares en n dimensiones, la autofunción Ψ permite su factorización según

$$\Psi = R(r)\prod_{i=1}^{n-1}\Theta_i(\theta_i) \qquad \text{(II.2.19)}$$

donde tenemos una parte puramente radial, R(r), y otra sólo angular. Operando convenientemente [lev00, sim97] las autofunciones angulares completas se podrán escribir como:

$$\prod_{i=1}^{n-1}\Theta_i(\theta_i) = Y(l_{n-1}, l_{n-2}, ..., l_2, l_1) = (2\pi)^{1/2} e^{\pm i l_1^2 \theta_1} \prod_{k=2}^{n-1}\theta_k(l_k, l_{k-1}) \qquad \text{(II.2.20)}$$

que son conocidas como armónicos esféricos generalizados en una hiperesfera de n-1 dimensiones.

II.2.c. Niveles energéticos en la molécula poliatómica

De acuerdo con la expresión (II.2.18), la energía vibracional de una molécula poliatómica en la aproximación armónica es

$$E_i = \sum_{i=1}^{3N-6}\left(u_i + \frac{1}{2}\right)hc\nu_i \qquad \text{(II.2.21)}$$

El estado vibracional más bajo se denomina nivel cero o fundamental y corresponde a una situación vibracional en la cual todas los modos normales poseen un valor de su correspondiente número cuántico vibracional, u_i, igual a cero. La energía de este estado, sin embargo, no es cero, sino que su valor es

$$E_0 = \frac{1}{2}hc\sum_i \nu_i \qquad \text{(II.2.22)}$$

el cual puede ser relativamente alto en el caso de una molécula poliatómica. Esta energía se denomina energía del punto cero y es de vital importancia para el estudio de una gran cantidad de propiedades y procesos físicos y químicos.

Si todos los números cuánticos vibracionales, u_i, tienen valor cero, excepto uno, que toma el valor unidad, el nivel de energía correspondiente es el primer nivel excitado, y el tránsito desde el nivel cero a este nivel se denomina transición fundamental, que se corresponde con la excitación por un cuanto del correspondiente modo normal.

Si todos los números cuánticos tienen valor cero, excepto uno que lo tiene distinto de cero y de la unidad, el tránsito desde el nivel cero hasta dicho nivel se denomina transición sobretono. El tránsito desde el nivel fundamental hasta un nivel donde dos o más números cuánticos son distintos de cero genera una transición denominada banda de combinación.

Las transiciones entre los distintos niveles de energía están determinadas por la regla de Bohr,

$$v_{u'u''} = \frac{E_{u'} - E_{u''}}{hc} \quad \text{(II.2.23)}$$

donde $E_{u'}$ es la energía del nivel superior y $E_{u''}$ la energía del nivel inferior. Las transiciones más importantes en los espectros de absorción son las que se dan entre el nivel cero y los primeros niveles excitados, es decir, las fundamentales.

En la aproximación armónica, los niveles vibracionales estarían igualmente espaciados entre si para un modo de vibración dado, u_k, esto es, las transiciones desde el nivel fundamental al primer estado excitado $u_k = 1$ tendrían el mismo número de ondas que una transición desde el nivel excitado $u_k = m$ hasta el nivel $u_k = m + 1$. Tales transiciones entre dos niveles excitados del mismo modo normal de vibración se denominan transiciones calientes.

Pueden darse transiciones entre dos estados excitados correspondientes a dos modos normales de números cuánticos diferentes u_k y u_l . El número de ondas asociado a esta transición se denomina número de ondas de diferencia, y para el tránsito entre los primeros estados excitados de dichos modos normales es exactamente la diferencia que existe entre los números de ondas ν_k y ν_l.

II.3. PRINCIPIOS DE LA TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES[3]

II.3.a. Principio variacional. Construcción de funciones de onda de prueba

La teoría cuántica nos permite calcular observables físicos mediante la aplicación del operador apropiado sobre la función de ondas molecular. Desgraciadamente, como antes se ha mencionado, no siempre es posible resolver de manera exacta la ecuación de Schrödinger estacionaria. Si suponemos una función

[3]Elaborado a partir de referencia [cra02]

arbitraria, Φ, y un conjunto ortonormal completo de autofunciones del operador hamiltoniano, Ψ_i, esta función arbitraria debe ser una combinación lineal de las funciones del conjunto completo, es decir,

$$\Phi = \sum_i c_i \Psi_i \qquad \text{(II.3.1)}$$

donde, si no conocemos las funciones individuales del conjunto completo, tampoco podemos conocer el valor de los coeficientes de la combinación lineal. Debido a que tanto la función Φ, como las Ψ_i del conjunto completo deben estar normalizadas, puede escribirse que

$$\int \Phi^2 d\tau = 1 = \sum_i c_i^2 \qquad \text{(II.3.2)}$$

La energía asociada con la función genérica Φ viene dada por la expresión

$$\int \Phi H \Phi d\tau = \int \left(\sum_i c_i \Psi_i \right) H \left(\sum_j c_j \Psi_j \right) d\tau = \sum_{ij} c_i c_j \int \Psi_i H \Psi_j d\tau = \sum_{ij} c_i c_j E_j \int \Psi_i \Psi_j d\tau = \sum_{ij} c_i c_j E_j \delta_{ij} = \sum_{ij} c_i^2 E_i \qquad \text{(II.3.3)}$$

Sin embargo, en el conjunto de todos los posibles valores de energía E_i debe haber un valor mínimo, es decir, el conjunto de las energías está acotado por abajo. Si denominamos E_0 a esta energía mínima, combinando las expresiones (II.3.2) y (II.3.3) tenemos:

$$\int \Phi H \Phi dr - E_0 \int \Phi^2 dr = \sum_i c_i^2 \left(E_i - E_0 \right) \qquad \text{(II.3.4)}$$

y, como puede observarse, debemos conocer el valor de todos los coeficientes de la combinación lineal de cada una de las funciones que forman el conjunto completo y las energías asociadas con ellas, los cuales, en principio, no conocemos.

Si asumimos que los coeficientes c_i son números reales (lo deben ser pues el hamiltoniano es un operador hermítico) y que, por definición, E_i menos E_0 es mayor o igual que cero, tenemos que

$$\int \Phi H \Phi dr - E_0 \int \Phi^2 dr \geq 0 \qquad \text{(II.3.5)}$$

Reordenando la expresión obtenemos la expresión matemática del Principio Variacional:

$$\frac{\int \Phi H \Phi dr}{\int \Phi^2 dr} \geq E_0 \qquad \text{(II.3.6)}$$

La ecuación (II.3.6) tiene implicaciones muy importantes. Si estamos buscando la mejor función de ondas para definir el estado fundamental de un sistema, podemos juzgar la calidad de las distintas funciones posibles atendiendo a la energía asociada a cada una: cuanto más baja es la energía asociada, mejor es la función de ondas. Este resultado es muy relevante debido a que nos muestra que no tenemos que construir nuestra función de ondas de ensayo como una combinación lineal de funciones ortonormales desconocidas, sino que podemos construirla de la manera que elijamos.

Si consideramos sistemas moleculares unielectrónicos, las autofunciones de la ecuación (II.3.6) para estos pueden llamarse propiamente orbitales moleculares. La energía electrónica pura asociada con cada uno de los orbitales moleculares es la energía del electrón en ese orbital.

II.3.b. La Aproximación de la Combinación Lineal de Orbitales Atómicos

Para los sistemas unielectrónicos mononucleares, la ecuación de Schrödinger se resuelve exactamente y las autofunciones que se determinan son los orbitales atómicos hidrogenoides. Como funciones, estos orbitales hidrogenoides pueden ser muy útiles en la construcción de orbitales moleculares más complicados. En particular, se puede construir una función de ondas de prueba ϕ como una combinación lineal de funciones de ondas atómicas φ,

$$\phi = \sum_{i=1}^{N} a_i \varphi_i \qquad \text{(II.3.7)}$$

donde al conjunto de N funciones φ_i se le denomina conjunto de funciones base y cada una tiene asociada un coeficiente a_i. Esta forma de obtener la función de prueba es conocida como la Aproximación de la Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO, acrónimo en inglés).

La ecuación (II.3.7) no indica las localizaciones de las funciones base. Estas funciones podrían estar centradas sobre los átomos de la molécula, aunque no es necesario. Se eligen orbitales atómicos porque

podemos anticipar que son funciones eficientes para representar los orbitales moleculares, pero matemáticamente debemos tener en cuenta que sólo son funciones.

El cuadrado de la función de ondas se acostumbra a interpretar den mecánica cuántica como una función de densidad de probabilidad, y ésta nos indica donde es más o menos probable encontrar al electrón. Por ello, necesitamos funciones base con la flexibilidad necesaria para permitir al electrón "ir" donde su presencia a densidades mayores disminuya la energía. Por ejemplo, para estudiar el enlace de un átomo de hidrógeno con uno de carbono es deseable utilizar una función *p* sobre el hidrógeno, orientada a lo largo del eje de enlace, lo que permite localizar la densidad electrónica en la región de enlace de una manera más eficiente de lo que es posible con sólo una función de tipo *s* de simetría esférica. Esta función *p* aumenta la flexibilidad con la cual se describe el orbital molecular, pero no nos indica que el hidrógeno presente hibridación sp,, por ello, los coeficientes de la combinación lineal deben ser interpretados con precaución.

La sumatoria en (II.3.7) se extiende a *N* términos, las *N* funciones φ_i que constituyen el conjunto de funciones base, que en principio puede ser tan grande como se quiera. No obstante, no se puede trabajar con una base infinita de una forma conveniente (al menos, cuando estamos trabajando con orbitales atómicos). Sin embargo, a mayor número de orbitales incluidos en la combinación lineal, más cerca estará nuestra base de describir el verdadero espacio de los orbitales moleculares.

II.3.c. La ecuación secular

Si evaluamos la energía de nuestra función de prueba variacional aplicando la expresión del Principio Variacional (II.3.6) tenemos

$$E = \frac{\int\left(\sum_i a_i\varphi_i\right)H\left(\sum_j a_j\varphi_j\right)dr}{\int\left(\sum_i a_i\varphi_i\right)\left(\sum_j a_j\varphi_j\right)dr} = \frac{\sum_{ij} a_i a_j \int\varphi_i H\varphi_j dr}{\sum_{ij} a_i a_j \int\varphi_i\varphi_j dr} = \frac{\sum_{ij} a_i a_j H_{ij}}{\sum_{ij} a_i a_j S_{ij}} \quad \text{(II.3.8)}$$

donde H_{ij} es la conocida como integral de resonancia y S_{ij} es la integral de solapamiento.

Estas integrales se denominan elementos matriciales y no son sencillos de resolver debido a que los orbitales atómicos no son ortonormales en general.

Una vez seleccionado el conjunto de funciones base, debemos elegir los coeficientes a_i que minimicen la energía para todas las posibles combinaciones de las mismas que puedan construirse. Para que la energía sea mínima, su primera derivada con respecto a cada uno de los coeficientes a_i (manteniendo el resto constantes) debe ser cero. Si realizamos esta derivada parcial en la expresión (II.3.6) para cada una de los *N* coeficientes llegamos a un sistema de *N* ecuaciones que contienen *N* variables desconocidas, los a_i de la combinación lineal,

$$\sum_{i}^{N} a_i \left(H_{ki} - ES_{ki}\right) = 0 \qquad \text{(II.3.9)}$$

Este sistema de ecuaciones tiene una solución distinta de la trivial si y sólo si el determinante formado por los coeficientes de las variables desconocidas, es decir $(H_{ki} - ES_{ki})$, es igual a cero, esto es:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1N} - ES_{1N} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2N} - ES_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} - ES_{N1} & H_{N2} - ES_{N2} & \cdots & H_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(II.3.10)}$$

Esta ecuación se denomina ecuación secular. En general, habrá *N* raíces E_j, las cuales permiten que la ecuación secular se cumpla. Es decir, habrá *N* valores de energía (algunos de los cuales podrán ser iguales entre sí, en cuyo caso se habla de raíces 'degeneradas') donde cada valor de energía nos da un conjunto diferente de coeficientes, que se obtendrán sin más que resolver el sistema (II.3.9) para cada valor de E, y tal conjunto de coeficientes definirán una función de ondas dentro del conjunto de funciones base dado,

$$\phi_j = \sum_{i}^{N} a_{ij} \varphi_i \qquad \text{(II.3.11)}$$

En un sistema unielectrónico el orbital molecular de menor energía define el estado fundamental del sistema, y los orbitales de mayor energía los estados excitados. Obviamente, como son diferentes orbitales moleculares, presentarán distintos conjuntos de coeficientes en la combinación lineal. Debe resaltarse que el principio variacional se cumple también para los estados excitados, es decir, la energía

calculada para ellos debe estar acotada inferiormente por la energía verdadera del estado excitado en cuestión, si para cada uno de ellos hubiera sido posible resolver la ecuación de Schrödinger estacionaria.

Así, para obtener la función de ondas unielectrónica óptima que describa nuestro sistema molecular, debemos:

1. Seleccionar un conjunto de *N* funciones base.
2. Para este conjunto de funciones base determinar todos los N^2 valores de H_{ij} y de S_{ij}.
3. Formar el determinante secular y determinar las *N* raíces E_j de la ecuación secular.
4. Para cada uno de los valores de E_j, resolver el sistema de ecuaciones lineales (II.3.10) para determinar el conjunto de coeficientes a_{ij} del orbital molecular.

Todos los orbitales moleculares obtenidos de esta manera son mutuamente ortogonales.

II.3.d Funciones de onda polielectrónicas. Método del campo autoconsistente de Hartree-Fock. Determinantes de Slater

Cuando los términos en el Hamiltoniano son sólo la energía cinética y la atracción nuclear unielectrónicas, el operador es separable y puede expresarse de la forma

$$H = \sum_{i}^{N} h_i \qquad \text{(II.3.12)}$$

donde *N* es el número total de electrones en la molécula polielectrónica considerada y h_i es el Hamiltoniano unielectrónico definido, en unidades atómicas, como:

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k=1}^{M} \frac{Z_k}{r_{ik}} \qquad \text{(II.3.13)}$$

donde *M* es el número total de núcleos.

Las autofunciones del Hamiltoniano unielectrónico definido por la expresión (II.3.13) deben satisfacer la correspondiente ecuación de Schrödinger unielectrónica,

$$h_i\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \qquad \text{(II.3.14)}$$

Ya que el Hamiltoniano es separable, sus autofunciones polielectrónicas pueden construirse como productos de autofunciones unielectrónicas, es decir,

$$\Psi_{HP} = \psi_1\psi_2\psi_3\ldots\psi_N \qquad \text{(II.3.15)}$$

A la función de ondas definida de esta manera se le denomina función de ondas Producto de Hartree. La obtención de los autovalores para esta función requeriría la solución de la ecuación:

$$H\Psi_{HP} = \left(\sum_i^N \varepsilon_i\right)\Psi_{HP} \qquad \text{(II.3.16)}$$

donde puede observarse que el autovalor energía de la función de ondas polieletrónica es simplemente la suma de los autovalores de energía unielectrónicos.

En (II.3.16) no se incluyen las repulsiones interelectrónicas, ya que estas no dependen de un único electrón, sino de todas las posibles interacciones entre pares de electrones. Si se introducen dichas interacciones en forma de un potencial promedio, se puede comprobar que cada orbital es una autofunción de su propio operador h_i definido como:

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k=1}^{M}\frac{Z_k}{r_{ik}} + V_i\{j\} \qquad \text{(II.3.17)}$$

en unidades atómicas [cra02].

Esta es la forma del llamado Hamiltoniano de Hartree, donde el término final representa, como se ha mencionado, un potencial de interacción con todos los otros electrones que están ocupando los orbitales *{j}* y que se calcula como

$$V_i\{j\} = \sum_{j\neq i}\int\frac{\rho_j}{r_{ij}}dr \qquad \text{(II.3.18)}$$

donde ρ_j es la densidad de carga asociada con el electrón *j*. El tercer término repulsivo de la expresión (II.3.17) es análogo al segundo término atractivo, siendo la única diferencia que los núcleos se tratan

como cargas puntuales, mientras que los electrones se tratan como funciones de onda y se requiere la integración en todo el espacio. Además, no conviene olvidar que $\rho_j = |\psi_j|^2$.

El problema radica en que las expresiones para los orbitales son desconocidas, y son necesarias para poder utilizar los Hamiltonianos unielectrónicos. Para superar este problema, Hartree (ver [cra02] y referencias allí) propuso un método iterativo, el método del campo autoconsistente (SCF). En una primera etapa, se suponen unas funciones de onda ψ_i de orden 0 para todos los orbitales moleculares ocupados y se utilizan para construir el operador unielectrónico necesario h_i. La solución de cada ecuación (II.3.14) nos proporciona un nuevo conjunto de funciones ψ_i mejoradas, presumiblemente diferentes de las primeras. Así, se construyen nuevos hamiltonianos unielectrónicos usando estas nuevas funciones, que son más exactas para determinar cada ρ necesario. El proceso se repite hasta obtener todavía un conjunto mejor de ψ_i. En algún punto del proceso, la diferencia entre el nuevo conjunto determinado y el anterior cae dentro de un intervalo previamente definido y arbitrario, con lo cual el proceso ha terminado y las funciones ψ_i reciben el nombre de orbitales SCF convergidos.

La suma de los operadores individuales h_i define un Hamiltoniano separable para el cual Ψ_{HP} es una autofunción. Este Hamiltoniano separable se corresponde con un sistema no interaccionante de electrones en el sentido de que cada electrón individual "ve" simplemente un potencial constante con el cual él está interactuando (el potencial se determina de una forma promediada, a partir de los otros electrones y sus interacciones individuales e instantáneas no son tenidas en cuenta). Sin embargo, el Hamiltoniano no-interaccionante no es una buena aproximación al Hamiltoniano verdadero, ya que cada h_i incluye la repulsión de su electrón asociado con el potencial promedio de los otros electrones, con lo cual se estarían contando dos veces las mismas interacciones electrón-electrón. Para corregir esto, la energía se obtiene de la forma

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\iint \frac{|\Psi_i|^2|\Psi_j|^2}{r_{ij}} dr_i dr_j \qquad \text{(II.3.19)}$$

donde i y j corren sobre todos los electrones del sistema considerado, ε_i es la energía del orbital molecular i y ρ se reemplaza por el cuadrado de la función de ondas. La integral que aparece se denomina integral de Coulomb y se abrevia como J_{ij}.

Uno de los problemas que presentan los productos de Hartree es que consideran a los electrones distinguibles. El principio de exclusión de Pauli, generalmente definido mediante la afirmación de que dos

electrones no pueden estar caracterizados por el mismo conjunto de números cuánticos, nos dice que las funciones de onda electrónicas deben cambiar de signo siempre que las coordenadas de dos electrones se intercambien, es decir, que la función de ondas debe ser antisimétrica, y Ψ_{HP} no lo es.

Una forma adecuada para construir funciones de onda antisimétricas es definir el denominado determinante de Slater,

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \qquad \text{(II.3.20)}$$

donde *N* es el número total de electrones y χ es un espín-orbital (el producto de un orbital espacial, ψ_1, y una autofunción de espín electrónico, α o β).

Los determinantes de Slater tienen una serie de propiedades de importancia. Primero, cada electrón aparece en cada espín-orbital, lo que es una manifestación de la indistinguibilidad de las partículas cuánticas, la cual era violada en las funciones de onda Producto de Hartree. Otra característica es el llamado intercambio mecanocuántico. Supongamos, por simplicidad, un sistema formado por dos electrones. La energía de repulsión interelectrónica se evaluaría de la forma:

$$\int \Psi_{SD} \frac{1}{r_{12}} \Psi_{SD} d\vec{r}_1 d\omega_1 d\vec{r}_2 d\omega_2 = \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{l} \int |\psi_1(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_2(2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \\ 2\int \psi_1(1)\psi_2(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_2(2)\psi_1(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ \int |\psi_1(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_2(1)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{array} \right\} = J_{12} - K_{12} \qquad \text{(II.3.21)}$$

Para esta función de ondas, la repulsión de Coulomb clásica entre las nubes electrónicas en los orbitales 1 y 2 (simbolizada por J_{12}, términos primero y tercero del paso intermedio) es corregida por K_{12}, denominada integral de intercambio, que no tiene análoga clásica (segundo término en el paso intermedio). Esta consecuencia del principio de exclusión de Pauli representa la probabilidad reducida de encontrar dos electrones con el mismo autovalor de espín cerca uno del otro, y se dice que un agujero de Fermi rodea a cada electrón. Esta propiedad es un efecto de correlación único para electrones del mismo espín. Si consideramos el determinante de Slater formado por dos electrones de espines diferentes, la evaluación de la repulsión interelectrónica nos daría

$$\int \Psi_{SD} \frac{1}{r_{12}} \Psi_{SD} d\vec{r}_1 d\omega_1 d\vec{r}_2 d\omega_2 = J_{12} \quad \text{(II.3.22)}$$

Fock fue el primero en proponer una extensión del método de Hartree para funciones de onda definidas mediante determinantes de Slater. Los orbitales Hartree-Fock pueden ser determinados individualmente como autofunciones de un conjunto de operadores unielectrónicos, pero la interacción de cada electrón con el campo estático de los otros electrones incluye los efectos de intercambio en la repulsión de Coulomb.

Algunos años más tarde, Roothaan [cra02 y referencias alí] describió ecuaciones matriciales algebraicas que permitían que los cálculos Hartree-Fock (HF) se llevaran a cabo utilizando una representación a partir de funciones base de los orbitales moleculares (obteniéndose las denominadas ecuaciones Roothaan-Hall).

En sistemas denominados de capa cerrada, todos los electrones están apareados (dos por orbital) y sus funciones de onda se representan como un único determinante de Slater. Este formalismo se denomina Hartree-Fock restringido (RHF).

El operador de Fock unielectrónico se define para cada electrón *i* como:

$$f_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k}^{núcleos} \frac{Z_k}{r_{ik}} + V_i^{HF}\{j\} \quad \text{(II.3.23)}$$

donde el término final, el potencial HF, es $2J_i - K_i$ y los operadores J_i y K_i se definen de manera que obtengamos a partir de ellos las integrales $J_{i\,j}$ y $K_{i\,j}$ vistas anteriormente. Para determinar los orbitales moleculares siguiendo la aproximación de Roothaan debemos resolver la ecuación secular

$$\begin{vmatrix} F_{11} - ES_{11} & F_{12} - ES_{12} & \cdots & F_{1N} - ES_{1N} \\ F_{21} - ES_{21} & F_{22} - ES_{22} & \cdots & F_{2N} - ES_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{N1} - ES_{N1} & F_{N2} - ES_{N2} & \cdots & F_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(II.3.24)}$$

para encontrar las diferentes raíces E_j. En este caso, los valores de los elementos matriciales *F* y *S* (elementos de la matriz de solapamiento) son calculados explícitamente.

Para un elemento matricial general $F_{\mu\nu}$ (de ahora en adelante se adoptará como criterio representar las funciones base con subíndice en letras griegas, y los orbitales moleculares mediante subíndices en letras romanas) se calcula

$$F_{\mu\nu} = \left\langle \mu \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \nu \right\rangle - \sum_{z}^{núcleos} Z_k \left\langle \mu \left| \frac{1}{r_k} \right| \nu \right\rangle + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \qquad \text{(II.3.25)}$$

La notación $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ representa la integración

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(1)\phi_\nu(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2)dr(1)dr(2) \qquad \text{(II.3.26)}$$

donde $\phi_\mu \cdot \phi_\nu$ representa la densidad de probabilidad de un electrón y $\phi_\lambda \cdot \phi_\sigma$ la del otro electrón.

La integral de intercambio $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ va precedida en la expresión (II.3.25) por el factor 1/2 debido a que está limitada a los electrones del mismo espín, mientras que las interacciones de Coulomb están presentes para cualquier combinación de espines. La suma final pondera las llamadas integrales de cuatro centros mediante los elementos de la matriz de densidad *P*.

Esta matriz describe el grado en el cual las funciones base individuales contribuyen a la función de ondas polielectrónica, y el "peso energético" de las integrales de Coulomb y de intercambio. Los elementos de *P* se calculan de la forma

$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{i}^{ocupados} a_{\lambda i} a_{\sigma i} \qquad \text{(II.3.27)}$$

donde los coeficientes $a_{\lambda i}$ especifican la contribución normalizada de la función de base ζ al orbital molecular *i* y el factor dos se debe a que con la teoría RHF consideramos los orbitales doblemente ocupados.

En el formalismo HF debemos conocer los coeficientes de los orbitales para formar la matriz de densidad, que será usada en los elementos de la matriz de Fock, de manera que podamos resolver la ecuación secular y obtener así los coeficientes de los orbitales, que es lo que pretendemos obtener. Al igual que en el formalismo de Hartree, debemos proceder mediante un proceso iterativo, similar al que se muestra en la Figura II.3.1.

a teoría HF tiene ciertas limitaciones. Debido a que el operador de Fock es de naturaleza unielectrónica, la correlación electrónica se tiene en cuenta solamente como un potencial promedio, aunque sí se considera el intercambio. Desde un punto de vista computacional, si utilizamos orbitales hidrogenoides como conjunto de funciones base es necesaria la resolución numérica de las integrales de cuatro centros que aparecen en los elementos de la matriz de Fock. Además, el número de estas integrales es, en principio, N^4.

Históricamente, aparecieron dos filosofías distintas de cómo acometer el problema de llevar a cabo un proceso HF computacionalmente. La primera de ella contempla introducir aproximaciones para simplificar las ecuaciones HF, a la vez que se introducían parametrizaciones para reproducir datos experimentales que mejoraran la precisión de los resultados. Estas teorías se conocen con el nombre de Teorías del Orbital Molecular Semiempíricas. La segunda filosofía consiste en resolver las ecuaciones HF sin utilizar ninguna aproximación, dando lugar a la Teoría HF ab initio.

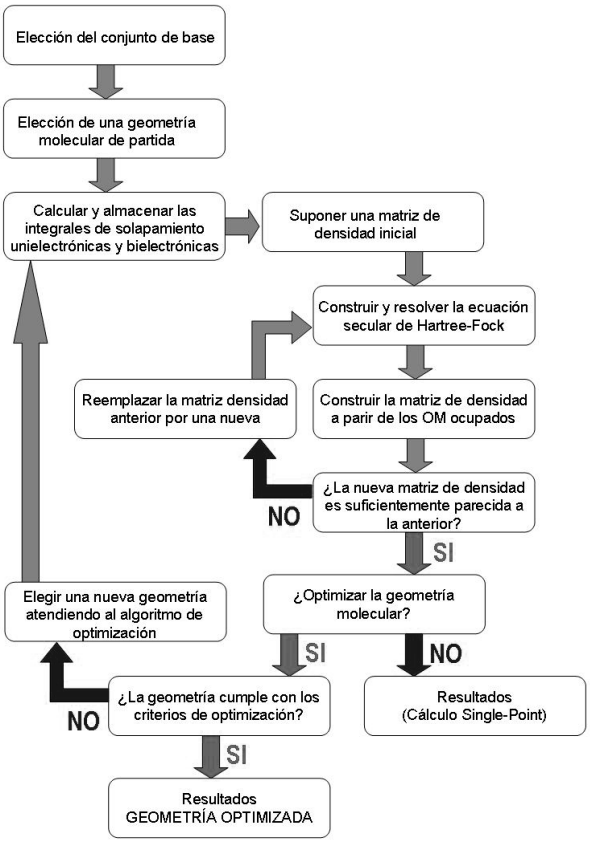


Figura II.3.1. Esquematización del proceso iterativo de optimización de geometría (tomado de [cra02] y modificado parcialmente)

II.4. IMPLEMENTACIONES *ab initio* DE LA TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES [4]

II.4.a. Filosofía ab initio

La filosofía *ab initio* se centra en el desarrollo de una metodología rigurosa que tiene como fin la resolución de la ecuación de Schrödinger sin recurrir a ninguna simplificación.

Sin embargo, la ecuación de Schrödinger no es resoluble para la mayoría de los casos, aunque estos sean sencillos. Por ello, se adopta la teoría HF, ya que es una buena base para posteriores mejoras teóricas, es decir, es un buen camino para desarrollar teorías que se aproximen a los resultados que cabría esperar de la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger. Para ello, se han desarrollado técnicas matemáticas y computacionales para alcanzar el límite HF, lo que es equivalente a resolver las ecuaciones HF con el equivalente a un conjunto de funciones base infinito, sin utilizar ningún tipo de aproximación. Si se alcanza dicho límite, el error en la energía asociado con la aproximación HF para un sistema dado, la denominada energía de correlación electrónica, puede determinarse de la forma

$$E_{corr} = E - E_{HF} \qquad \text{(II.4.1)}$$

donde E es la energía verdadera y E_{HF} es la energía en el límite HF.

II.4.b. Conjuntos de funciones base

El conjunto de funciones base es el conjunto de funciones matemáticas a partir del cual se construye la función de ondas. Cada orbital atómico se expresa como una combinación lineal de funciones base, y los coeficientes se determinan de una forma iterativa, resolviendo las ecuaciones HF SCF. La función de ondas se expresa como un determinante de Slater formado por cada uno de los orbitales moleculares individuales. Se trata de identificar las funciones matemáticas que permiten a las funciones de onda obtenidas aproximarse al límite HF de la forma más eficiente posible.

La eficiencia incluye tres puntos: a) que el número total de funciones sea mínimo; b) que los conjuntos de funciones base permitan la evaluación de las integrales de una forma computacional eficiente; y c) que las funciones base sean elegidas de manera que sean útiles desde un punto de vista químico. La optimización simultánea de estos tres puntos es el fundamento del desarrollo de un conjunto de funciones base.

[4]Elaborado a partir de referencia [cra02]

II.4.b.1. Formas funcionales

Boys, en 1950, ([cra02] y referencias allí) propuso que las funciones del tipo orbital atómico se escogieran de manera que presentaran la forma de función gaussiana, cuya forma matemática es:

$$\phi(x,y,z;\alpha,i,j,k)=\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)\left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k}\,i!\,j!\,k!}{(2i)(2j)(2k)}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\alpha\left(x^2+y^2+z^2\right)} \qquad \text{(II.4.2)}$$

donde α es un exponente que controla la anchura del orbital tipo gaussiano (GTO, acrónimo en inglés), y los índices *i*, *j* y *k* son números enteros no negativos que dictan la naturaleza del orbital en un sentido cartesiano. Cuando estos tres índices son cero, el GTO tiene una simetría esférica y se denomina GTO tipo s. Cuando uno de ellos tiene valor 1, y el resto cero, la función tiene simetría axial y se denomina GTO tipo p, cuando la suma es igual a dos, tenemos un GTO tipo d y así sucesivamente.

Las funciones GTO presentan propiedades específicas que disminuyen su utilidad como funciones base, como el ser diferenciable para r = 0 (el núcleo atómico), y el presentar un decaimiento más acusado que los STO (acrónimo en inglés de orbitales de tipo Slater) a medida que aumenta r. Debido a esto, en un cálculo SCF no se utilizan GTOs individuales, sino una combinación lineal de GTOs que reproduzcan lo mejor posible un STO,

$$\varphi(x,y,z;\{\alpha\},i,j,k)=\sum_a^M c_a\phi(x,y,z;\alpha_a,i,j,k) \qquad \text{(II.4.3)}$$

donde M es el número de gaussianas utilizadas en la combinación lineal (denominadas gaussianas primitivas, PGTOs), y los coeficientes c_a se eligen de manera que optimicen la forma de la función base suma y la obtengamos normalizada. Cuando una función base se define como combinación lineal de gaussianas, se denomina función base contraída. De esta forma, en un conjunto de funciones base de GTOs contraídas, cada función base se define mediante el coeficiente de contracción *c* y los exponentes α de cada una de sus primitivas.

II.4.b.2. Conjunto de funciones base ζ-Sencilla, Múltiple y Valencia Desdoblada

Cuando cada tipo de orbital, desde los "core" hasta los de valencia se define mediante una única función base, al conjunto se le denomina conjunto de funciones base mínimo o conjunto de ζ-sencilla que, por supuesto, no está cerca del conjunto límite infinito.

Hehre, Stewart y Pople ([cra02] y referencias allí) fueron los primeros que sistemáticamente determinaron coeficientes de contracción y exponentes óptimos para simular STOs mediante GTOs contraídas y desarrollaron las primeras bases mínimas, denominadas STO-MG, donde M es un número de 2 a 6 y representa el número de primitivas utilizadas. Descubrieron que la combinación óptima de velocidad y precisión (cuando se comparaba con cálculos utilizando STOs) se conseguía para M = 3, denominándose la función STO-3G, la cual actualmente se ha desarrollado para casi todos los elementos de la tabla periódica.

Una manera de incrementar la flexibilidad de un conjunto de funciones base es no contrayéndolo. Si imaginamos que estamos trabajando con la base STO-3G, en vez de construir cada función de base como la suma de tres gaussianas podemos construir dos funciones base para cada orbital atómico, siendo la primera la contracción de las dos primeras primitivas gaussianas, y la segunda simplemente la tercera primitiva normalizada. Esto no nos aumenta el tamaño del conjunto de funciones base, pero sí aumenta el de la ecuación secular. Un conjunto de funciones base con dos funciones para cada orbital atómico se denomina una base doble-ζ y se denota DZ.

De entre las bases DZ, se puede destacar como las más comunes las desarrolladas por Dunning y Huzinaga y la desarrollada por McLean y Chandler para elementos del segundo período, como extensión de las primeras ([cra02], [jen99] y referencias allí). Las bases D-H (Dunning-Huzinaga) no tienen la restricción de las bases de Pople de imponer iguales exponentes para las funciones s y p, con lo cual son más flexibles, pero computacionalmente más costosas. La razón principal de la popularidad de estos conjuntos de funciones base, las D-H y las de Pople, reside en que están calibradas para un gran número de elementos químicos.

Otra opción es tratar cada primitiva de forma separada, y representar cada orbital mediante tres funciones, con lo cual tenemos una base triple-ζ, (TZ) y podemos decidir si añadir más funciones, con lo cual obtenemos las múltiple-ζ.

Se comprueba que los orbitales de "core" (internos) se ven muy poco afectados por el enlace químico, al contrario de los orbitales de valencia, los cuales pueden variar ampliamente como una función del enlace. Desde un punto de vista químico, conviene tener más flexibilidad a la hora de construir las funciones base de valencia que en las de "core", y esto llevó al desarrollo de los conjuntos de funciones base de valencia desdoblada (en inglés, split-valence) o múltiple-ζ de valencia. En tales conjuntos, los orbitales de "core" se representan por una función de base contraída, mientras que los orbitales de valencia se desdoblan en un número arbitrario de funciones.

Entre los conjuntos de funciones base de valencia desdoblada usados actualmente se encuentran los desarrollados por Pople y colaboradores, denominados 3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G y 6-311G ([heh86], [jen99] y referencias allí).

La nomenclatura es una guía para conocer el esquema de contracción. El primer número indica el número de primitivas usadas en las funciones "core" contraídas. Los números tras el guión indican los números de primitivas utilizadas en las funciones de valencia (si hay dos números, es una base de valencia doble-ζ, si hay tres una base de valencia triple-ζ). Esta notación es más informativa que la de las bases de Pople, ya que esta última no especifica qué primitivas se incluyen en cada una de las funciones contraídas.

Uno de los aspectos de los conjuntos de funciones base de Pople es que se utiliza la llamada contracción segmentada. Ésta implica que las primitivas utilizadas para una función de base no se utilizan para otra función de base del mismo momento angular, por ejemplo, no existen primitivas comunes entre las funciones base 2s y 3s para el fósforo. Este esquema de contracción es típico de conjuntos de funciones base antiguos.

Un método alternativo para llevar a cabo una contracción segmentada es la denominada contracción general, propuesta por Raffenetti ([cra02] y referencias allí). Según dicho método, existe un conjunto sencillo de primitivas que se usan en todas las funciones base contraídas, pero que aparecen con diferentes coeficientes en cada una. Ejemplos de estos conjuntos de funciones base de valencia desdoblada que utilizan contracciones generales son los cc-pVDZ, cc-pVTZ,... de Dunning y col. ([cra02], [jen99] y referencias allí), donde el acrónimo se refiere al nombre consistente con la correlación "cc", polarizada, "p", de valencia "VnZ" (donde n puede ser D, T… denotando doble, triple…). La parte consistente con la correlación implica que los exponentes y los coeficientes de contracción se optimizan variacionalmente no sólo para cálculos HF, sino también para cálculos que incluyan la correlación electrónica.

II.4.b.3. Funciones de polarización

Los orbitales moleculares envuelven múltiples núcleos en varias posiciones del espacio. Sin embargo, las funciones s y p centradas sobre los átomos no nos dan la suficiente flexibilidad matemática para, en algunos casos, describir adecuadamente la función de ondas para el sistema en estudio. Debido a la utilidad de los GTOs de tipo orbital atómico descritos hasta ahora, esta flexibilidad casi siempre se añade en forma de funciones base, denominadas funciones de polarización, que se corresponden con un número cuántico de mayor momento angular que los orbitales de valencia. Así, para un átomo del primer período, las funciones de polarización más usadas son GTOs de tipo d, y para el hidrógeno GTOs de tipo p.

Existe una gran variedad de propiedades moleculares que son sensibles a la utilización de funciones de polarización. Por ejemplo, para hacer una predicción de las geometrías de las moléculas que incluyen átomos del segundo período en una situación de enlace hipervalente se requieren necesariamente funciones de tipo d.

Debido a que la introducción de funciones de polarización aumenta el coste computacional, típicamente se hace uso de sólo un conjunto sencillo. Pople y colaboradores ([heh86], [jen99] y referencias allí), introdujeron una nomenclatura simple para indicar la presencia de estas funciones. Así 6-31G* significa que se añade un conjunto de funciones d para polarizar las funciones de tipo p de la base 6-31G en átomos pesados, y 6-31G** nos indica que, además, se añade un conjunto de funciones p sobre el hidrógeno y el helio.

II.4.b.4. Funciones difusas

Los orbitales de mayor energía de los aniones, los estados electrónicos altamente excitados, y los complejos supermoleculares tienden a ser espacialmente más difusos que los orbitales moleculares tratados hasta ahora. Si el conjunto de funciones base no es lo suficientemente flexible para permitir un enlace débil, lejos de la densidad electrónica restante, se pueden obtener grandes errores en las energías y el resto de las propiedades moleculares. Para sortear esta limitación, los conjuntos de funciones base estándar se aumentan con funciones difusas, cuyos coeficientes son muy pequeños.

En la familia de conjuntos de funciones base de Pople ([heh86], [jen99] y referencias allí), la presencia de funciones difusas se indica mediante el símbolo “+” en el nombre. Así, 6-31+G(d) indica que el conjunto

de funciones base se ha aumentado con un conjunto de funciones s y otro de funciones p que poseen pequeños exponentes, para los átomos pesados. Si el nombre es 6-31++G(d) nos indica que, además, se ha aumentado con un conjunto de funciones difusas s para el hidrógeno.

En la familia de Dunning cc-pVnZ ([cra02], [jen99] y referencias allí), las funciones difusas sobre todos los átomos se indica mediante el prefijo 'aug-'. Además, se añade un conjunto de funciones difusas para cada momento angular presente. Así, aug-cc-pVTZ tiene funciones difusas f, d, p y s sobre los átomos pesados y funciones difusas d, p y s sobre el hidrógeno y el helio.

Para el cálculo de acidez, afinidades electrónicas y enlaces de hidrógeno las funciones difusas son absolutamente imprescindibles.

II.4.c. Incorporación de la correlación electrónica

Una de las principales limitaciones de la teoría Hartree-Fock es que no tiene en cuenta la correlación electrónica.

Bajo esta aproximación se considera que el electrón "se mueve" en el seno de un campo eléctrico estático generado por el resto de los electrones del sistema, es decir, tiene en cuenta un valor medio de la repulsión interelectrónica.

La probabilidad de encontrar a un electrón en una posición determinada del sistema depende de la distancia entre éste y el núcleo, pero no de la posición de los demás electrones. Este razonamiento, claramente erróneo, queda ilustrado en la Figura II.4.1.

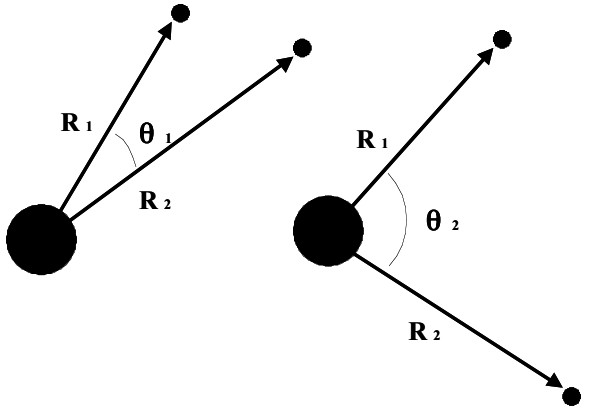


Figura II.4.1. Ejemplo gráfico de cómo las repulsiones interelectrónicas no son función exclusivamente de las distancias electrón-núcleo.

Una posible solución para tener en cuenta la correlación y dado que la función de ondas HF no puede mejorarse como un único determinante que es, puede ser considerar que la función de ondas no es un solo determinante de Slater, sino una combinación lineal de determinantes de Slater:

$$\Psi = c_0\psi_{HF} + c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots \quad \text{(II.4.4)}$$

donde los coeficientes c_i son indicativos del "peso" de cada determinante en la expansión.

Aunque podemos tomar otras como punto de partida, la primera función de la expresión es la función de ondas HF, la cual puede ser una buena primera aproximación. De hecho, en la mayoría de los sistemas, el coeficiente c_0 es el mayor de toda la expresión, es decir, la ψ_{HF} es la contribución más fuerte a la función de ondas final.

II.4.d Teoría de perturbaciones de Möller-Plesset

Un modo de introducir la correlación electrónica puede ser considerarla como una perturbación de la función de ondas HF.

En un caso general, la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger se puede expresar a través de la ecuación:

$$A = A^{(0)} + \lambda V \quad \text{(II.4.5)}$$

donde A es un operador genérico asociado con un determinado observable α, $A^{(0)}$ es el valor de orden cero de dicho operador (para el cual tenemos autofunciones), V es el llamado operador de la perturbación y λ es un parámetro adimensional (cuyo valor oscila entre 0 y 1) indicativo de la importancia de la perturbación sobre el observable asociado al operador.

Si desarrollamos las autofunciones y los autovalores de A_0 (operador A para el estado fundamental del sistema) como series de Taylor en λ:

$$\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \lambda \left.\frac{\delta\psi_0^{(0)}}{\delta\lambda}\right|_{\lambda=0} + \frac{1}{2!}\lambda^2 \left.\frac{\delta^2\psi_0^{(0)}}{\delta\lambda^2}\right|_{\lambda=0} + \frac{1}{3!}\lambda^3 \left.\frac{\delta^3\psi_0^{(0)}}{\delta^3\lambda}\right|_{\lambda=0} + \cdots \quad \text{(II.4.6)}$$

$$a_0 = a_0^{(0)} + \lambda \left.\frac{\delta a_0^{(0)}}{\delta \lambda}\right|_{\lambda=0} + \frac{1}{2!}\lambda^2 \left.\frac{\delta^2 a_0^{(0)}}{\delta \lambda^2}\right|_{\lambda=0} + \frac{1}{3!}\lambda^3 \left.\frac{\delta^3 a_0^{(0)}}{\delta^3 \lambda}\right|_{\lambda=0} + \cdots \qquad \text{(II.4.7)}$$

donde $a_0^{(0)}$ es el autovalor de $\psi_0^{(0)}$ que es a su vez una autofunción del operador $A_0^{(0)}$.

Para mayor simplicidad las expresiones (II.4.6) y (II.4.7) pueden transcribirse como:

$$\Psi_0 = \Psi_0^{(0)} + \lambda\Psi_0^{(1)} + \lambda^2\Psi_0^{(2)} + \lambda^3\Psi_0^{(3)} + \cdots \quad \text{(II.4.8)}$$

$$a_0 = a_0^{(0)} + \lambda a_0^{(1)} + \lambda^2 a_0^{(2)} + \lambda^3 a_0^{(3)} + \cdots \qquad \text{(II.4.9)}$$

donde los superíndices (n) indican correcciones de orden n-ésimo al término de orden 0.

En la siguiente expresión, (II.4.10), se muestra directamente el valor de la corrección de segundo orden, que será de utilidad posteriormente, y que se obtiene operando según los supuestos considerados anteriormente:

$$a_0^{(2)} = \sum_{j>0} \frac{\left|\left\langle \Psi_j^{(0)} \middle| V \middle| \Psi_0^{(0)} \right\rangle\right|^2}{a_0^{(0)} - a_j^{(0)}} \qquad \text{(II.4.10)}$$

Considerando ahora que el operador genérico A (generalizando para cualquier nivel, ya sea el nivel cero o niveles excitados) es el Hamiltoniano, H. Möller y Plesset [mol34] propusieron valores para $A^{(0)}$ y V para tratar de corregir la energía mediante la aplicación de esta estrategia. Esta aproximación se suele expresar con el acrónimo MPn, donde n es el orden en que se trunca la perturbación (MP2, MP3, MP4...).

Según la aproximación MP

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^{n} f_i \qquad \text{(II.4.11)}$$

es decir, se considera el Hamiltoniano sin perturbar como la suma de los operadores de Fock unielectrónicos en la forma en que se expresan en la ecuación (II.3.23). Asimismo, $\psi^{(0)}$ es la función de ondas HF (un determinante de Slater formado por orbitales ocupados). Por analogía, el autovalor genérico $a^{(0)}$ pasará a ser la suma de las energías orbitales de todos los operadores unielectrónicos:

$$H^{(0)}\psi^{(0)} = \sum_{i}^{ocupados} \varepsilon_i \psi^{(0)} \qquad \text{(II.4.12)}$$

Pero esta no es la forma en que se calcula la energía HF, sino que generalmente se obtiene el valor de expectación de la energía para el Hamiltoniano corregido. El problema de la energía obtenida en (II.4.12) es que en ella se tienen en cuenta las repulsiones electrónicas por duplicado (una vez por cada orbital correspondiente a cada par de electrones).

De esta manera, el término genérico de corrección V tendrá la forma:

$$V = \sum_{i}^{ocup.ocup.} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i}^{ocup.ocup.} \sum_{j>i} \left(J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right) \qquad \text{(II.4.13)}$$

en la cual el primer término es la manera exacta de considerar la repulsión electrónica y el segundo expresa como se computa ésta desde los operadores de Fock aplicados sobre orbitales ocupados, donde *J* es el operador de Coulomb y *K* el operador de intercambio.

La energía corregida de primer orden según el esquema MP podrá considerarse como la suma de los dos primeros términos de la ecuación (II.4.9):

$$\begin{aligned} a^{(0)} + a^{(1)} &= \left\langle \psi^{(0)} \middle| H^{(0)} \middle| \psi^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi^{(0)} \middle| V \middle| \psi^{(0)} \right\rangle = \left\langle \psi^{(0)} \middle| H^{(0)} + V \middle| \psi^{(0)} \right\rangle = \\ &= \left\langle \psi^{(0)} \middle| H \middle| \psi^{(0)} \right\rangle = E_{HF} \end{aligned} \qquad \text{(II.4.14)}$$

es decir, directamente la energía HF.

MP1 no supone, pues, ninguna ventaja sobre lo que ya habíamos obtenido, por lo cual hay que llegar, al menos, a la aproximación de orden 2. Para evitar un tedioso desarrollo matemático, se expone simplemente la forma final que tiene la corrección. Para obtenerla hay que partir de la ecuación (II.4.10), teniendo en cuenta el teorema de Brillouin y las reglas de Condon-Slater ([cra02] y referencias allí).

$$a^{(2)} = \sum_{i}^{ocup.ocup.} \sum_{j>i} \sum_{a}^{vittual virtual} \sum_{b>a} \frac{\left[\left(ij \middle| ab \right) - \left(ia \middle| jb \right) \right]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \qquad \text{(II.4.15)}$$

donde *i* y *j* son orbitales ocupados del estado fundamental y *a* y *b* son orbitales virtuales (del estado excitado).

La suma de las correcciones de orden 0, 1 y 2 ($a^{(0)}$, $a^{(1)}$ y $a^{(2)}$) nos dará la energía MP2. Este tipo de cálculos pueden hacerse con un coste computacional razonable, debido a que la expresión (II.4.15) puede evaluarse, relativamente, sin mucha dificultad.

Una ventaja del esquema MP es que teóricamente los resultados pueden mejorarse al aumentar el número de términos que tomamos en cuenta en la perturbación. No obstante, hay que mencionar que funcionará bien sólo cuando la perturbación suponga una energía pequeña comparada con la E_{HF}.

I.5. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD[5]

II.5.a. Filosofía DFT

La función de ondas depende de la coordenada de espín y de las tres coordenadas espaciales (asumiendo las posiciones de los núcleos como fijas), por lo que, para sistemas con más de un electrón, no es fácilmente interpretable, desde un punto de vista físico-químico.

La aproximación HF permite expresar la función de ondas como determinantes de Slater unielectrónicos, haciéndola un poco más comprensible, aunque sigue siendo un "ente" un tanto inescrutable, que efectivamente da respuestas adecuadas al ser "preguntada" por operadores mecanocuánticos.

Esta dificultad en la interpretación llevó a plantearse la posibilidad de partir de algún observable físico para el cálculo de la energía de un sistema, en vez de usar la función de ondas.

La premisa de la que parte la teoría DFT (acrónimo en inglés de Teoría del Funcional de Densidad) es que la energía de una molécula puede determinarse a partir de la densidad electrónica, en vez de a partir de la función de ondas. Esta teoría tiene su base en el teorema de Hohenberg-Kohn ([cra02], [jen99] y referencias allí) y aunque en principio se aplicó sólo para la obtención de las energías electrónicas en el estado fundamental, posteriormente fue extendida por Kohn y Sham ([cra02], [jen99] y referencias allí) como un método cuya formulación es similar a la estructura que sigue el método Hartree-Fock.

[5] [5]Elaborado a partir de referencia [cra02]

II.5.b. Método del campo autoconsistente de Kohn-Sham

En esta formulación, la densidad electrónica se expresa como una combinación lineal de funciones base que, en su formulación matemática, son parecidas a los orbitales HF, denominadas orbitales de Kohn-Sham.

Tomaron como punto de partida un sistema ficticio en el que los electrones no interactuaran entre ellos, con una densidad electrónica del estado fundamental igual que otro sistema en el que los electrones sí lo hicieran (al depender la densidad electrónica exclusivamente de las posiciones de los núcleos estas cantidades son necesariamente iguales).

A continuación definieron el funcional de energía. Matemáticamente, un funcional es una función que tiene como variables otras funciones, que a su vez dependen de ciertos parámetros. En este caso, la energía está expresada en función de la densidad electrónica, que es a su vez función de las coordenadas electrónicas.

Dicho funcional de energía quedó dividido en varias partes:

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \qquad \text{(II.5. 1)}$$

donde T_{ni} da cuenta de la energía cinética de los electrones no interactuantes, V_{ne} de la interacción electrón-núcleo, V_{ee} es la repulsión electrón-electrón clásica, ΔT es la corrección a la energía cinética derivada de la naturaleza interactuante de los electrones, y ΔV_{ee} es la corrección no clásica a la interacción electrón-electrón.

Expresando la densidad en función de los orbitales de Kohn-Sham:

$$E[\rho(r)] = \sum_{i}^{N}\left(\left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \chi_i \right\rangle - \left\langle \chi_i \left| \sum_{k}^{\text{núcleos}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} \right| \chi_i \right\rangle\right) + \sum_{i}^{N}\left\langle \chi_i \left| \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' \right| \chi_i \right\rangle + E_{xc}[\rho(r)] \qquad \text{(II.5. 2)}$$

donde N es el número de electrones y hemos considerado que la densidad es:

$$\rho = \sum_{i=1}^{N} \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad \text{(II.5. 3)}$$

Además, los términos ΔT y ΔV_{ee} de la ecuación (II.5.1) se han incluido juntos en el término $E_{xc}[\rho(r)]$, que incluye la energía de correlación e intercambio.

La ecuación que permitirá encontrar los orbitales de Kohn-Sham que minimicen los pseudo-valores propios de energía será:

$$h_i^{KS}\chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad \text{(II.5. 4)}$$

donde el operador unielectrónico de Kohn-Sham vendrá dado por la expresión

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{k}^{núcleos} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|ri - r'|} dr' + V_{xc} \quad \text{(II.5. 5)}$$

Siendo

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \quad \text{(II.5. 6)}$$

V_{xc} puede decirse que es la derivada de un funcional, es decir, un operador unielectrónico para el que el valor de expectación de los determinantes de Kohn-Sham es la llamada energía de correlación e intercambio.

En este punto cabe resaltar que, como la E de la ecuación (II.5.1) (expresión que estamos minimizando) es exacta, los orbitales χ deben proporcionarnos la densidad electrónica exacta. La suma de los autovalores de los operadores de Kohn-Sham sobre dichos orbitales puede expresarse como:

$$\sum_{i=1}^{N} h_i^{KS} | \chi_1\chi_2\chi_3 \cdots \chi_N \rangle = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i | \chi_1\chi_2\chi_3 \cdots \chi_N \rangle \quad \text{(II.5. 7)}$$

lo que demuestra que la aproximación de Kohn-Sham, consistente en considerar la densidad del sistema no interactuante igual a la del sistema real, es una buena aproximación.

La obtención de la forma de los orbitales de Kohn-Sham se hace partiendo de combinaciones lineales de funciones base $\{\phi\}$ y calculando los coeficientes mediante la resolución del determinante secular, siguiendo un procedimiento matemático análogo al del apartado II.4. para la teoría de HF, en el que los términos $F_{\mu\nu}$ son sustituidos por términos $K_{\mu\nu}$ de la forma:

$$K_{\mu\nu} = \left\langle \phi_\mu \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_k^{núcleos} \frac{z_k}{|r - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc} \right| \phi_\nu \right\rangle \quad \text{(II.5.8)}$$

La diferencia clave entre la teoría HF y la DFT es que para la última no hemos hecho ningún tipo de aproximación, es decir, es exacta en su planteamiento del problema y para obtener resultados exactos, sólo necesitaríamos conocer la forma exacta de E_{xc} como función de la densidad electrónica, lo que no es del todo posible.

En resumen: HF es una teoría aproximada cuyo desarrollo se debe en parte a la posibilidad de resolver exactamente las principales ecuaciones, mientras que DFT es una teoría exacta en la que algunas de las ecuaciones deben resolverse aproximadamente.

II.5.c. Funcionales de intercambio-correlación

Como ha podido verse, la metodología KS tiene muchas similitudes y pocas, pero importantes, diferencias con respecto a la aproximación HF. La principal de ellas puede ser como determinar la forma de E_{xc}, funcional de correlación e intercambio. Cabe señalar en este punto que la dependencia de E_{xc} con la densidad electrónica es expresada como:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]dr \quad \text{(II.5.9)}$$

Diferentes aproximaciones han de introducirse en el formalismo Kohn-Sham para tener en cuenta la correlación electrónica. De las más extendidas, pasamos a hablar a continuación.

II.5.c.1. Aproximación de la Densidad Local (Local Density Aproximation, LDA)

Bajo esta aproximación se considera que la ε_{xc} en cualquier posición *r* puede ser calculada exclusivamente partiendo del valor de la densidad electrónica en dicha posición, es decir, el valor "local" de la densidad. En principio, lo único que se requiere es que ρ tenga un valor único en cada posición.

En la práctica, los únicos funcionales conforme a esta definición que han sido utilizados son aquellos que proceden de estudio del gas electrónico uniforme (donde la densidad electrónica tiene el mismo valor en todos los puntos).

La aplicación del formalismo matemático que implica la metodología KS nos devolverá las ecuaciones para la energía de intercambio y correlación.

Debemos tener claro, no obstante, que considerar el gas electrónico uniforme como punto de partida para la obtención de dichas ecuaciones no es equivalente a asumir que la densidad electrónica de una molécula es una constante en el espacio. Sin embargo, sí que se asume que la densidad energética de intercambio-correlación en una determinada posición del espacio para la molécula es la misma que la que podría definirse para un gas electrónico uniforme que tuviera una densidad electrónica igual a la que puede medirse en dicha posición.

En un sistema molecular, no obstante, la densidad electrónica está muy lejos de la uniformidad espacial, lo cual es un buen motivo para pensar que la aproximación LDA tendrá sus limitaciones.

II.5.c.2. Aproximación del Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation, GGA)

Una vía obvia de mejora de la aproximación LDA es considerar que la energía de correlación no depende sólo del valor local de la densidad sino de la variación de dicha densidad en el espacio, es decir, del gradiente de densidad.

La obtención de las ecuaciones para determinar las energías de intercambio y correlación bajo la aproximación GGA es un proceso muy tedioso, por lo que nos limitaremos a decir que dicha energía se obtiene mediante la adición a la energía LDA (cuya expresión general también ha sido omitida por la misma razón) de un término:

$$\varepsilon_{x/c}^{GGA}[\rho(r)] = \varepsilon_{x/c}^{LDA}[\rho(r)] + \Delta\varepsilon_{x/c}\left[\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)}\right] \qquad \text{(II.5.10)}$$

donde el subíndice *x/c* indica que los funcionales de intercambio y correlación se corrigen de la misma forma.

El funcional de intercambio más conocido y ampliamente utilizado ha sido el desarrollado por Becke [bec88] conocido por "B". Dicho funcional tiene un comportamiento asintótico correcto para la densidad energética e incorpora un parámetro empírico cuyo valor fue optimizado tomando como referencia el valor de la energía de intercambio para átomos de gases nobles, que es un valor exactamente conocido. En la literatura pueden encontrarse más funcionales de intercambio parecidos al de Becke: CAM(B), PW, FT97 y mPW ([cra02], [jen99] y referencias allí).

Otros funcionales GGA han sido desarrollados basándose en una función racional de expansión del gradiente reducido. Como ejemplo de dichos funcionales, que no contienen ningun tipo de parámetro optimizado, citaremos: B86, P, LG y PBE ([cra02], [jen99] y referencias allí).

Finalmente, se propuso una forma alternativa para la energía completa de intercambio (que no implica una corrección a la energía LDA) que depende de la densidad, su gradiente reducido y las derivadas de los orbitales de Kohn-Sham. Además, van Voorhis y Scuseria han propuesto diferente funcionales de correlación e intercambio (VSXC) dependientes de la densidad y su gradiente y de la densidad de energía cinética de los electrones no interaccionantes ([cra02] y referencias allí).

Respecto a la correlación electrónica, correcciones que satisfacen la ecuación (II.5.10) vienen dadas por los funcionales P86, PW91, B95 ([cra02], [jen99] y referencias allí), entre otros.

Otro funcional de correlación muy popular es el denominado LYP [lee88], pero en este caso, no se corrige la energía LDA, sino que se computa la energía de correlación completa. Dicho funcional contiene cuatro parámetros empíricos que se obtienen del ajuste del átomo de He. De todos los funcionales de correlación, es el único que elimina por completo el error de auto-interacción en sistemas unielectrónicos.

La nomenclatura que se utiliza en la literatura para dar cuenta de un funcional que tenga en cuenta la correlación electrónica y la energía de intercambio es colocar ambos seguidos en ese orden, por ejemplo BLYP, supondría el uso del funcional de intercambio B [bec88] en combinación con el funcional de correlación LYP [lee88].

II.5.c.2. Métodos de Conexión Adiabática (Adiabatic Connection Methods, ACM)

De todos los funcionales de intercambio-correlación modernos, el que ha tenido y sigue teniendo un uso más extendido, por la buena relación entre la calidad de los resultados que se obtienen y los moderados costes computacionales que supone su uso, es el conocido como B3LYP ([ril07], [mer07]). Este funcional es uno de los conocidos como funcionales híbridos o funcionales ACM.

Alejándonos del complejo tratamiento matemático que tiene como base el teorema de Hellmann-Feynman [sem95], podemos decir que los métodos de conexión adiabática llevan a cabo el cálculo de una fracción mayoritaria de la energía total de correlación e intercambio de un modo exacto, mientras que la fracción restante, más pequeña, es computada como la diferencia entre la energía total de intercambio-correlación DFT y la energía exacta HF (supuesto el sistema sin interacción electrónica), multiplicada por un factor *z* que es determinado empíricamente mediante el ajuste de datos experimentales, es decir:

$$E_{xc} = E_x^{HF} + z\left(E_{xc}^{DFT} - E_x^{HF}\right) \qquad \text{(II.5.11)}$$

Este tratamiento puede extenderse a la inclusión de más parámetros, todos de naturaleza empírica, al desglosarse las contribuciones de correlación y de intercambio.

En primer lugar, Becke [bec93] desarrolló su funcional triparamétrico de intercambio,"B3", para el funcional de correlación PW91.

Mas tarde, Stevens et al. [ste93] aplicaron dicho formalismo y el funcional B3 de intercambio con el funcional de correlación LYP [lee88]. La expresión que da cuenta de la energía de correlación-intercambio para este funcional B3LYP adopta la forma [cra02]:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B} + (1-c)E_c^{LSDA} + c(1-a)E_c^{LYP} \qquad \text{(II.5.12)}$$

donde a,b y c son, en este caso, los tres parámetros empíricos.

El hecho de tener en cuenta las energías de intercambio HF y DFT hace que a estos funcionales derivados de la aplicación de los métodos ACM se les denomine híbridos.

II.6. METODOLOGÍA DEL ESCALAMIENTO DE CAMPOS DE FUERZA MECANO-CUÁNTICOS

En 1995, Guntram Rauhut y Peter Pulay, en un artículo publicado en Journal of Physical Chemistry titulado *"Transferable scaling factors for density functional vibrational force fields"* ("Factores de escala transferibles para campos de fuerza vibracionales DFT") [rau95], propusieron la aplicación de la metodología SQM (acrónimo de Escalamiento Mecano-Cuántico en inglés), descrita años antes por Pulay y colaboradores ([fog85], [fog92]), a la espectroscopía vibracional, partiendo de campos de fuerzas moleculares calculados mediante métodos teóricos basados en la Teoría del Funcional de Densidad. Empleando un conjunto de moléculas poliatómicas, obtuvieron y propusieron unos valores promediados de factores de escala de las constantes de fuerza moleculares calculadas con el método DFT, más en concreto los funcionales B3LYP y BLYP, expresados en coordenadas naturales.

Desde entonces el empleo de cálculos teóricos a nivel DFT, con la posterior aplicación de la metodología SQMFF, ha sido una herramienta ampliamente utilizada en las asignaciones de espectros vibracionales.

La metodología del escalamiento surge de la necesidad de corregir los resultados de los cálculos teóricos que, haciendo uso de la aproximación armónica, generalmente, sobreestiman los valores de las constantes de fuerza y de los números de ondas vibracionales experimentales.

Sin duda, lo más conveniente sería comparar los espectros experimentales con los teóricos calculados teniendo en cuenta las desviaciones anarmónicas, pero, dado que a fecha de hoy dichos cálculos requieren costes computacionales muy elevados, los errores han de tratar de corregirse en la medida de lo posible, con la aplicación del método SQM. Al tratarse, en general, de desviaciones altamente sistemáticas, la estrategia de los métodos es introducir unos parámetros semiempíricos, denominados factores de escala, que ajustan los valores de los números de ondas vibracionales teóricos de los modos normales a los de las bandas que son asignadas experimentalmente a los mismos.

Dado que los programas de cálculo teórico de campos de fuerza moleculares dan las constantes de fuerza expresadas en coordenadas cartesianas, que no son apropiadas para ser escaladas, la aplicación del procedimiento SQMFF lleva consigo transformar tales constantes de fuerza en función de un tipo de coordenadas más apropiado. Dicho sistema de coordenadas debe reunir tres requisitos:

- Carácter local, de modo que podamos considerar a la molécula como a un ente formado por diferentes fragmentos relativamente independientes conectados entre sí. Esto permitirá definir coordenadas para cada fragmento independientemente del resto.

- Tener una cierta pseudo-simetría local, lo cual ayuda a la eliminación de redundancias locales y de acoplamientos entre coordenadas centradas sobre el mismo átomo.
- Por último, el conjunto definido para la totalidad de la molécula ha de estar libre de redundancias, para evitar, en la medida de los posible, ambigüedades.

Estas tres premisas llevaron a Pulay y colaboradores a la construcción de un conjunto estándar de coordenadas internas de valencia naturales, construidas a partir de las coordenadas internas de valencia simple, que se pueden aplicar a cualquier sistema molecular en que las condiciones de enlace sean normales.

La transformación de las constantes de fuerza moleculares, calculadas teóricamente en coordenadas cartesianas, a dichas coordenadas naturales conlleva dos beneficios fundamentalmente. En primer lugar, facilita la comparación de dichas constantes de fuerza entre moléculas estructuralmente parecidas. En segundo lugar, el tratamiento del campo de fuerzas en coordenadas naturales produce una mejor localización de los errores sistemáticos del método de cálculo. Esto es posible dado que la transformación provoca que el mayor peso en la descripción de las vibraciones resida en los elementos de la diagonal principal de la matriz de constantes de fuerza. Este hecho sería mucho más problemático si se trabajase en coordenadas cartesianas, ya que en ellas el significado fisicoquímico de las constantes de fuerza es más confuso.

Una vez transformadas a un sistema de coordenadas adecuado las constantes de fuerza teóricas han de ser escaladas mediante la inclusión de un parámetro empírico, llamado factor de escala. Las constantes de fuerza cuadrática son escaladas por la ecuación:

$$F'_{ij} = \left(\lambda_i \lambda_j\right)^{1/2} F_{ij} \qquad \text{(II.6.1)}$$

donde F'_{ij} es la constante de fuerza escalada, F_{ij} la constante de fuerza original y λ_i y λ_j son los factores de escala, que irán asociados a cada una de las coordenadas naturales definidas y, a su vez, operan sobre las constantes de fuerza transformadas, correspondientes a dichas coordenadas naturales.

Existen varios conjuntos de factores de escala promediados en la literatura obtenidos mediante el ajuste de los espectros teóricos a los experimentales ([rau95], [kal02]), generalmente mediante un procedimiento de mínimos cuadrados. Dicho proceso se sigue para un número de moléculas más o menos grande, obteniéndose valores promedio de factores de escala, que pueden ser luego transferidos a otros sistemas

moleculares cuyos datos experimentales sean difíciles de obtener, para tratar de reproducir e interpretar, lo más acertadamente posible, su espectro vibracional.

II.7. DIFRACCIÓN DE ELECTRONES EN FASE GASEOSA

II.7.a. El experimento GED

La técnica de Difracción de Electrones en Fase Gaseosa (en inglés Gas Electron Diffraction o su acrónimo GED) encuentra su origen en la observación experimental de la dispersión que sufre un haz de electrones acelerados cuando incide sobre un haz, de aproximadamente el mismo diámetro, de moléculas en fase gaseosa.

En el caso más sencillo, un dispositivo para difracción de electrones consta de las partes que se muestran en el esquema simple presentado en la Figura II.7.1.

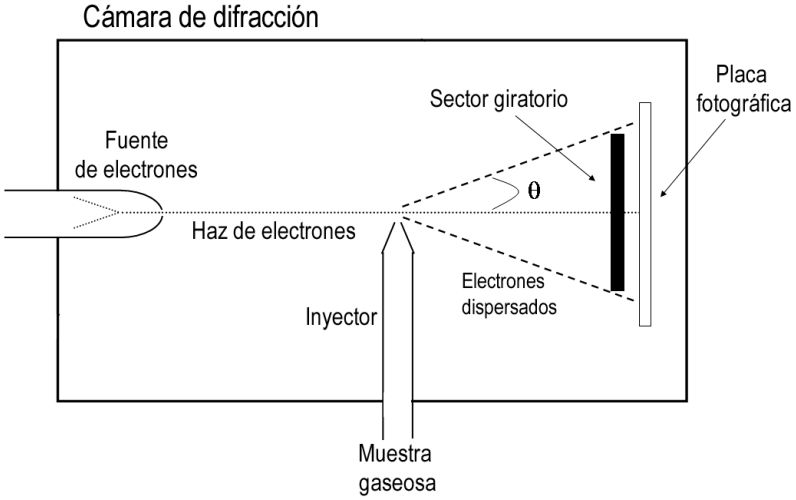


Figura II.7.1. Esquema simple de la cámara de difracción de un dispositivo para difracción de electrones en fase gaseosa (θ es el denominado ángulo de dispersión). Reproducida, tras ser parcialmente modificada, desde [mas00].

Durante el experimento, los electrones, producidos térmicamente en un cátodo de wolframio, son acelerados por el potencial del ánodo dando un haz monocromático que es colimado por un sistema de imanes antes de hacerse incidir, en el interior de la llamada cámara de difracción (donde previamente se ha hecho vacío), en un haz de muestra vaporizada a baja presión, que se deja salir por una rendija de diámetro similar al haz electrónico.

El fenómeno de difracción es posible porque la longitud de onda de los electrones es del mismo orden de magnitud que las separaciones interatómicas. Así, los electrones difractados por cada par de átomos interfieren y la suma de estas interferencias, procedentes de las múltiples distancias interatómicas existentes en las moléculas en fase gaseosa (orientadas al azar), da lugar a un patrón de difracción que consta de una serie de anillos concéntricos.

Dicho patrón de difracción se recoge en placas fotográficas delante de las cuales, en el camino de los electrones dispersados, se sitúa un sector giratorio que ayuda a la deposición electrónica, haciendo que ésta sea uniforme y por tanto cuantificable (ver Figura II.7.1). Un ejemplo del patrón de difracción obtenido tras un experimento GED, se muestra en la Figura II.7.2.

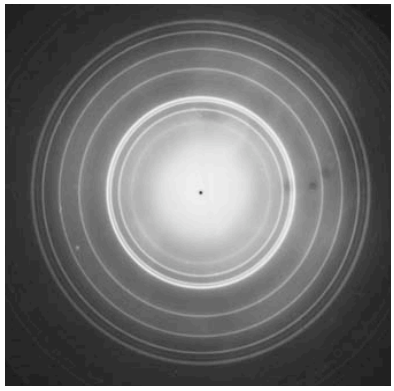


Figura II.7.2. Ejemplo de patrón de difracción

Cada uno de los anillos observados en la Figura II.7.2 es debido a la presencia de una determinada distancia internuclear. Asimismo, la intensidad de cada anillo será indicativa del poder dispersante que tengan los átomos implicados.

Cabe mencionar que lo usual en un experimento de difracción de electrones es emplear dos distancias distintas entre el punto de colisión de los haces electrónico y de muestra y la placa fotográfica, adquiriéndose dos patrones: el obtenido usando la distancia más cercana, abarcará un mayor rango de ángulos de dispersión y proporcionará información de las distancias internucleares más largas (se abarca un mayor rango de θ) y el más lejano, mejorará la información obtenida de las distancias internucleares más cortas, como queda ilustrado en la siguiente Figura II.7.3.

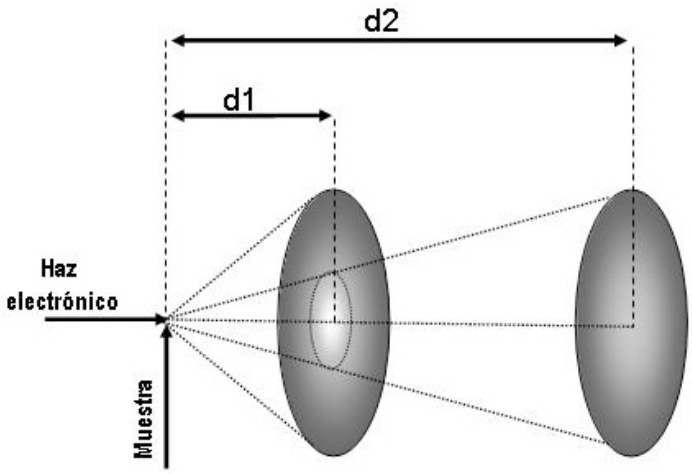


Figura II.7.3. Ilustración gráfica del empleo de dos distancias distintas entre las placas fotográficas y el punto de contacto entre el haz electrónico y la muestra en un experimento GED.

Finalmente, las placas fotográficas, con el patrón de difracción, son procesadas con ayuda de un escáner, que mide con precisión tanto la separación entre los anillos como la intensidad de cada uno (clásicamente este proceso se llevaba a cabo por densitometría [sch76]).

De este modo, conocida la longitud de onda del haz de electrones incidente, las distancias entre los átomos podrán obtenerse del análisis del patrón de difracción, a partir del cual podrá, por tanto, determinarse la estructura molecular.

Sin embargo, durante el experimento GED, en la muestra en fase gaseosa se producirán dos fenómenos de dispersión electrónica distintos: atómica y molecular. La intensidad del primero no contiene información estructural, puesto que no se genera interferencia al provenir los electrones dispersados de una misma fuente. En cuanto a la dispersión molecular, si los electrones ceden parte de su energía a la molécula, la cual pasa a un estado excitado, el proceso se denomina dispersión inelástica.

Sólo si el proceso se produce sin pérdida de energía podremos hablar estrictamente de difracción de electrones, y, por tanto, sólo la denominada dispersión elástica molecular será el fenómeno que nos aportará información estructural.

Así, la intensidad de la dispersión elástica molecular vendrá dada por la diferencia entre la intensidad total dispersada y la intensidad dispersada a consecuencia de los otros procesos de dispersión mencionados anteriormente.

El fundamento del uso de la técnica de GED como herramienta para la determinación estructural reside en la relación existente entre la función de probabilidad que da cuenta de la distribución electrónica en la distancia internuclear, *P(r)*, y la intensidad de la dispersión elástica molecular, denominada I_M, expresada como una función del ángulo de difracción, θ. Más concretamente, la intensidad dispersada suele expresarse en función de la variable *s*, que a su vez se define a partir del ángulo de difracción θ, siendo:

$$s = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) \qquad \text{(II.7.1)}$$

donde λ es la longitud de onda del haz electrónico.

La intensidad molecular, I_M, puede expresarse teóricamente [mas00] según la siguiente ecuación para el caso de una molécula en vibración:

$$I_M(s) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} g_{ij}(s)\exp\left(\frac{-1}{2}l_{ij}^2 s^2\right)\frac{\sin s\left(r_{aij} - \kappa_{ij}s^2\right)}{sr_{aij}} \text{ con i} \neq \text{j} \qquad \text{(II.7.2)}$$

donde la función $g_{ij}(s)$ depende de los factores de dispersión atómica, parámetros que están tabulados, siendo la recopilación más reciente de ellos la llevada a cabo por Ross y colaboradores [ros92]. En la misma expresión, l_{ij} es la amplitud vibracional (a veces también denotada como u_{ij}), κ_{ij} es una constante de asimetría, que está relacionada con la constante a del potencial anarmónico de Morse y r_{aij} es un parámetro operacional, que da cuenta de la separación internuclear efectiva entre los átomos i y j.

Cabe mencionar que para llegar a esta expresión han de hacerse varias aproximaciones. Por ejemplo, los átomos son considerados como entidades independientes en el seno de una molécula, que retienen una simetría esférica en la distribución electrónica a su alrededor, incluso durante la vibración molecular. Asimismo, se ignora la polarización de los átomos por parte de los electrones dispersados, el intercambio electrónico y los efectos relativistas (para un detallado desarrollo matemático ver [mas00], [har88] y referencias allí).

Así, tras el experimento GED, se obtiene, una vez le es restada (normalmente mediante el empleo de funciones matemáticas) la señal de fondo (en inglés *background*), la denominada Curva de Intensidad Molecular Dispersada Experimental, donde se representa $I_M^E(s)$ frente a *s*, donde el superíndice *E* significa experimental. En este punto cabe mencionar que es una práctica usual el representar $s^4 I_M^E(s)$ frente a *s*, dado que la intensidad decrece con s^4 (existe un decrecimiento en la intensidad de 10^4:1 en un

rango típico de *s* experimental [sch76]) y los dispositivos tienen un sector que corrige los datos, de tal modo que el observable es $s^4 I_M^E(s)$.

En definitiva, el término molecular de intensidad dispersada experimental vendrá dado por:

$$I_M^E(s) = I_T^E(s) - I_B^E(s) \qquad \text{(II.7.3)}$$

A efectos prácticos, es asimismo común el uso de las relaciones:

$$\frac{I_T^E(s) - I_B^E(s)}{I_B^E(s)} = \frac{I_M^E(s)}{I_B^E(s)} = M^E(s) \quad \text{ó} \quad s\left(\frac{I_M^E(s)}{I_B^E(s)}\right) = sM^E(s) \qquad \text{(II.7.4)}$$

La aplicación de la transformada de Fourier conduce a la obtención de [har88]:

$$P(r) = \int_0^{s_{max}} sM^E(s)\exp(-as^2)\sin(sr)ds \qquad \text{(II.7.5)}$$

donde la constante *a* del término exponencial tiene un valor tal que hace que la función de distribución radial tenga un valor despreciable en las distancias que sobrepasan la máxima *s* experimental, es decir hacen despreciable la expresión:

$$\int_{s_{max}}^{\infty} sM^E(s)\exp(-as^2)\sin(sr)ds \qquad \text{(II.7.6)}$$

Además, tampoco se contará con información experimental para la región de los valores de *s* próximos a 0 (ángulos de dispersión muy pequeños), con lo cual estos serán sustituidos por valores teóricos calculados para un modelo. De este modo, la curva de distribución radial experimental tendrá la siguiente forma ([har88] y referencias allí):

$$P(r) = \int_0^{s_{min-1}} sM^T(s)\exp(-as^2)\sin(sr)ds + \int_{s_{min}}^{s_{maz}} sM^E(s)\exp(-as^2)\sin(sr)ds \qquad \text{(II.7.7)}$$

La representación gráfica de *P(r)/r* frente a la distancia internuclear (genéricamente r) conduce a la obtención de la denominada curva de distribución radial. En la Figura II.7.4, se muestra gráficamente la evolución desde la curva experimental de intensidades total hasta la mencionada curva de distribución radial.

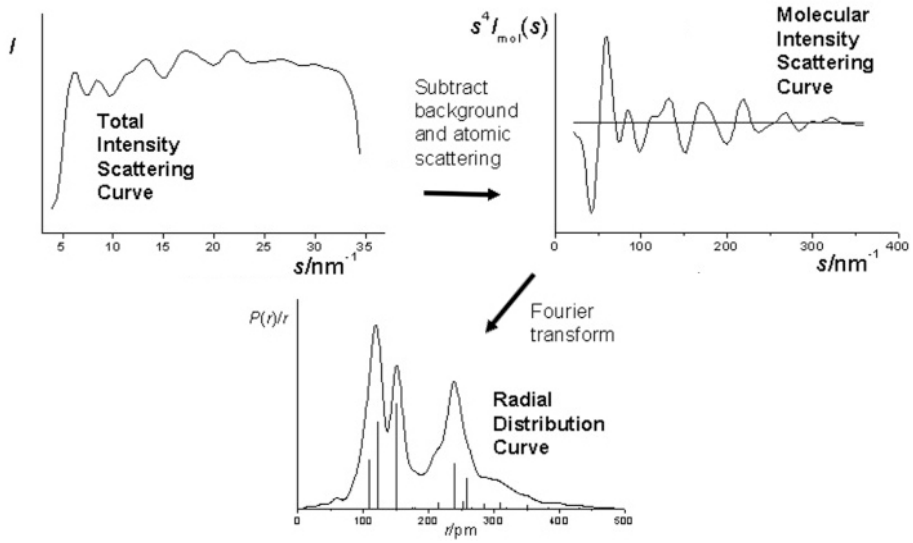


Figura II.7.4. Esquema representativo del paso de la curva de intensidad total dispersada a la curva de distribución radial (figura parcialmente modificada tomada de [hin05])

La curva de distribución radial es una función muy descriptiva, ya que, aunque la determinación cuantitativa de los parámetros estructurales suele hacerse a partir de las intensidades moleculares, la simple inspección de dicha curva puede aportarnos directamente información acerca de la forma de la molécula, e incluso el valor de algunas distancias de enlace.

En la curva de distribución radial experimental pueden observarse una serie de picos más o menos anchos, cuya posición depende de la distancia internuclear y su anchura a media altura de la amplitud vibracional. Asimismo, el área de cada uno de los picos es:

$$A \propto \frac{n_{ij} Z_i Z_j}{r_{ij}} \qquad \text{(II.7.8)}$$

siendo n_{ij} el número de veces que se repite la distancia entre los átomos i y j en la molécula, Z_i y Z_j sus números atómicos y r_{ij} la distancia internuclear.

II.7.b. Determinación de estructuras moleculares mediante GED. Método SARACEN

Para llevar a cabo la elucidación de la estructura en fase gas de una molécula, a partir de su patrón de difracción de electrones, ha de llevarse a cabo el refinamiento de los valores de partida otorgados a un conjunto de parámetros geométricos (concretamente longitudes, ángulos de enlace y amplitudes

vibracionales) que definan el sistema a estudiar, tratando de aproximar dichos valores teóricos de partida a los datos experimentales observados. La estructura inicial ha de definirse como un modelo matemático en función del mínimo número de parámetros geométricos posibles. Dichos parámetros tomarán de inicio su valor calculado al más alto nivel computacional que sea posible.

Con estos parámetros, se puede construir una curva de distribución radial teórica con relativa facilidad, que pueda trasformarse en la curva de intensidades moleculares teórica, $sM^T(s)$, que se intentará aproximar a la obtenida experimentalmente mediante un proceso de refinamiento por mínimos cuadrados. Durante este proceso, todas las distancias internucleares y amplitudes vibracionales de partida alterarán su valor hasta minimizar la expresión:

$$\sum_{k=1}^{n}\left[s_k M_k^E(s_k) - s_k M_k^T(s_k)\right]^2 W_k \qquad \text{(II.7.8)}$$

donde n es el número de puntos observados y W la función de peso (*weight* en inglés).
La calidad del ajuste nos la indicará el valor de la función "bondad del ajuste " (en inglés *goodness-of-fit)*, R_G, que es el cociente:

$$R_G = \left\{ \frac{\sum_{k=1}^{n}\left[s_k M_k^E(s_k) - s_k M_k^T(s_k)\right]^2 W_k}{\sum_{k=1}^{n}\left[s_k M_k^E(s_k)\right]^2 W_k} \right\}^{1/2} \qquad \text{(II.7.9)}$$

Puede darse que más de un modelo sea capaz de reproducir las distribuciones experimentales correctamente. Todos esos modelos serían soluciones igualmente válidas a nuestro problema, en un sentido matemático, y por tanto no se podrá tomar parte por ninguna de ellas teniendo en cuenta sólo los datos provenientes de la difracción de electrones.

No obstante, el refinamiento por mínimos cuadrados es un proceso meramente matemático, por lo que puede darse que ciertos parámetros pueden llegar a alcanzar valores incongruentes.

Esta circunstancia clásicamente se ha evitado otorgando valores fijos a una serie de parámetros, principalmente distancias y ángulos de enlace que implicaban a los átomos de hidrógeno o diferencias entre distancias interatómicas muy similares.

Para evitar el tener que fijar ningún parámetro, el grupo del profesor David W.H. Rankin ha desarrollado el denominado método SARACEN (Structure Analysis Restrained by Ab Initio Calculations for Electron diffractioN) ([bra96], [bla96], [mit03]), que consiste en no fijar ningún parámetro, sino en sujetar a algunos de ellos a restricciones más o menos flexibles. Partiendo de un valor para el parámetro obtenido al nivel de cálculo más elevado posible, se otorga a dicho valor un cierto margen de variación basado en la calidad del cálculo empleado o en datos anteriores obtenidos para dicho parámetro en sistemas similares.

Mediante la utilización de esta estrategia, tras el proceso iterativo anteriormente descrito, se consiguen obtener los parámetros geométricos que minimizan las diferencias entre la curva de distribución radial experimental y la teórica, es decir los parámetros geométricos experimentales.

Pero, ¿cuál es la naturaleza de los parámetros experimentales que se obtienen tras es proceso de refinamiento? En la Tabla II.7.1 se recogen los distintos tipos de parámetros empleados para expresar distancias internucleares.

Tabla II.7.1. Compendio de los parámetros de distancia internuclear más utilizados ([har88], [mas02], [mcc07]).

Parámetros operacionales		
r_a	Distancia internuclear efectiva en la expresión de la curva de intensidades moleculares (ecuación II.7.2). Se corresponde con el centro de gravedad de la función de distribución radial *P(r)/r* a la temperatura experimental	
r_0	Distancia internuclear efectiva obtenida a partir de constantes rotacionales (generalmente referida al estado vibracional fundamental)	
Parámetros con un significado físico definido		
r_e	Distancia de equilibrio entre las posiciones de los núcleos atómicos en el mínimo de energía potencial	
r_α	Distancia entre las posiciones nucleares promedio en el equilibrio térmico a una temperatura dada.	
r_α^0	Distancia entre las posiciones nucleares promedio en el estado vibracional fundamental (0K)	
	r_{h0}	Distancia entre las posiciones nucleares promedio en el estado vibracional fundamental admitiendo correcciones de orden cero (rectilíneas) al campo de fuerzas armónico.[1]
	r_{h1}	Distancia entre las posiciones nucleares promedio en el estado vibracional fundamental admitiendo correcciones de primer orden (curvilíneas) al campo de fuerzas armónico.[1]

Tabla II.7.1. (Continuación)	
r_z	Distancia entre las posiciones nucleares promedio en el estado vibracional fundamental (tiene el mismo significado físico que r_α^0 pero es obtenida a partir de datos espectroscópicos)
r_g	Distancia internuclear promedio a una temperatura dada. Se corresponde con el centro de gravedad de la distribución de probabilidad *P(r)* para cada par de átomos en la molécula.

[1] En una notación más general, estos parámetros se denotan como $r_{m,n}$ siendo m el nivel del campo de fuerzas y n el nivel de las correcciones.

Sin lugar a dudas, de todos ellos, el parámetro más inambiguo para representar estructuras moleculares es r_e, pero este parámetro resulta inaccesible al experimento excepto en los casos más sencillos.

Directamente del experimento GED se obtiene r_a, que es el valor de distancia internuclear efectiva que aparecía en la expresión de las intensidades moleculares (Ecuación II.7.2). Como se explica en la Tabla II.7.1, este parámetro carece de un significado físico claro. No obstante, fácilmente puede relacionarse con r_g mediante las amplitudes vibracionales (elongación de la distancia internuclear con motivo de una vibración):

$$r_g = r_a - \frac{l^2}{r_e} \qquad \text{(II.7.10)}$$

Para pasar de r_g a r_α hay que tener en cuenta las correcciones debidas tanto la elongación centrífuga de las distancias como a los movimentos atómicos perpendiculares a la distancia internuclear, obteniéndose la siguiente relación entre ellos:

$$r_\alpha = r_g - K \qquad \text{(II.7.11)}$$

siendo K el factor que contiene las correcciones mencionadas.

El valor del parámetro r_α^0, que equivale al término r_z obtenido mediante datos espectroscópicos, se obtiene por extrapolación del parámetro r_α:

$$r_\alpha^0 = \lim_{T \to 0} r_\alpha \qquad \text{(II.7.12)}$$

Finalmente, se aplican correcciones de primer orden (curvilíneas) a las amplitudes vibracionales calculadas desde la obtención del campo de fuerzas armónico de la molécula. Esto equivale a contemplar el hecho de que las distancias internucleares se ven afectadas por las vibraciones moleculares, durante las cuales, los átomos implicados, siguen trayectorias no necesariamente perpendiculares a la distancia internuclear. Este efecto se denomina *shrinkage* (encogimiento, en inglés).

De este modo se puede decir que las distancias de enlace determinadas experimentalmente son r_{h1}, es decir, se determinan las distancias entre las posiciones atómicas promedio en el nivel vibracional fundamental, teniendo en cuenta correcciones de orden 1 (curvilíneas) al campo de fuerzas armónico.

II.7.c. Limitaciones de la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa

Aun siendo una herramienta muy útil para la determinación estructural, la técnica GED presenta unas serie de limitaciones, que, si bien en el pasado podían restringir el uso de la técnica a un determinado tipo de moléculas, actualmente están en mayor o menor medida solventadas.

Sin lugar a dudas, el uso de datos geométricos provenientes de cálculos mecano-cuánticos para la definición de los modelos teóricos a refinar y el asignar a estos una incertidumbre flexible, basada en la experiencia en moléculas similares o en la calidad del método de cálculo empleado (método SARACEN), es una estrategia de gran ayuda para intentar salvar dos de las principales limitaciones que presenta la técnica GED.

Una de ellas puede ser el solapamiento de picos en la curva de distribución radial. Este hecho se produce si dos distancias internucleares son tan parecidas que hagan imposible la deconvolución del pico. Esta posible fuente de error se incrementará con el tamaño del sistema a estudiar (al existir un mayor número de distancias internucleares) y, evidentemente, una asignación incorrecta de distancias internucleares va a conducir a la obtención de estructuras moleculares de baja calidad. La aplicación del método SARACEN puede solventar en gran medida este problema.

Asimismo, un problema ligado a las técnicas de difracción es aquel relacionado con la dificultad que entraña para éstas asignar la posición de los átomos ligeros. En la Ecuación II.7.8 podemos ver que el área del pico en la curva de distribución radial depende de los números atómicos de los átomos que dan lugar a ese pico. Es fácil darse cuenta de que, de este modo, las posiciones de átomos ligeros siempre quedarán más pobremente descritas que las de los átomos pesados, debido a su menor capacidad

dispersante. Sin lugar a dudas, el uso de cálculos mecanocuánticos como fuente de datos de partida para la definición de los modelos teóricos a refinar ayuda a solventar este problema.

Más recientemente, también el grupo del profesor D. W. H. Rankin ha desarrollado el denominado método DYNAMITE (DYNAMic Interation of Theory and Experiment) [hin04] mediante el cual la posición de los átomos ligeros es continuamente actualizada mediante la realización de cálculos de mecánica molecular, mientras que las posiciones de los átomos pesados son refinadas haciendo uso de los datos experimentales.

Una importante fuente de error de la técnica GED reside en el hecho de que las moléculas no son entidades estacionarias, sino que se encuentran continuamente vibrando. Esto provoca que la "imagen" que mediante difracción de electrones podemos obtener sea una vibracionalmente promediada. No obstante, en ocasiones puede llevarnos a juicios erróneos como se ilustra en la siguiente Figura II.7.5:

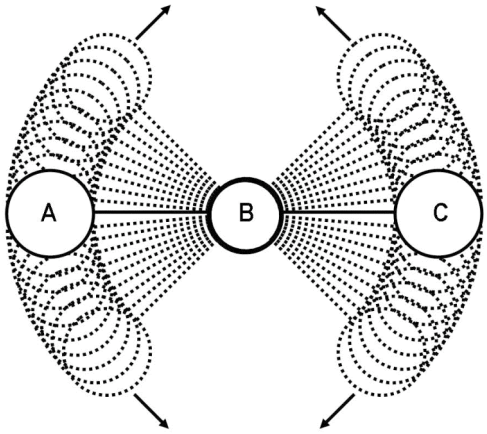


Figura II.7.5. Esquematización gráfica del efecto de shrinkage (figura parcialmente modificada tomada de [har88])

La distancia internuclear entre los átomos A y C sería la suma de las distancias de equilibrio A-B y B-C. Sin embargo, esta distancia podrá ser detectable sólo en un instante en el tiempo. Es así común que, en estudios por GED de moléculas lineales, la distancia entre los átomos de los extremos sea determinada como menor que la suma de las distancias intramoleculares de enlace. Este es el anteriormente mencionado efecto conocido como *shrinkage*.

En la actualidad, el impacto de este fenómeno sobre la estructura molecular que se determina puede corregirse introduciendo correcciones curvilíneas a las amplitudes vibracionales, obtenidas a partir de cálculos mecano-cuánticos, mediante la implementación de algoritmos matemáticos.

Otras variables que pueden afectar a los valores de distancias determinados experimentalmente mediante GED son la temperatura y la sustitución isotópica.

En el primer caso, las amplitudes vibracionales son especialmente sensibles a los cambios en la temperatura, de modo que un incremento de esta conllevará un ensanchamiento de los picos en la curva de distribución radial. Al hacerse la extrapolación de r_α (que depende de la temperatura) a r_α^0, eliminamos la influencia de la temperatura en el valor final del parámetro obtenido.

Sin embargo, los valores de distancia internuclear obtenidos no son invariantes con la sustitución isotópica, aunque, en cualquier caso, es un efecto relativamente pequeño que tiene especial incidencia en los átomos ligeros (donde el incremento de masa por sustitución isotópica es mucho más acusado).

En la Tabla II.7.2, se muestra un resumen de cómo afectan los efectos vibracionales a los distintos tipos de distancias interatómicas.

Tabla II.7.2. Efecto de los distintos efectos vibracionales sobre los distintos tipos de parámetros empleados de distancia internuclear.

	r_g	r_α	r_α^0	r_e
Shrinkage	X	-	-	-
Temperatura	X	X	-	-
Sustitución isotópica	X	X	X	-

III. Resultados y Discusión

III.1 ESTUDIO DE LA SERIE DE TRIMETILSILIL DERIVADOS CON FÓRMULA GENERAL $(CH_3)_3SiX$ (X= H, F. Cl, Br, I, OCH_2CH_3, OK)

A lo largo del apartado III.1 del Capítulo III de la presente Memoria van a presentarse los resultados concernientes al estudio teórico-experimental de la estructuras moleculares, estructuras electrónicas y espectros vibracionales de timetilsilil derivados con fórmula molecular $(CH_3)_3SiX$, con X = H, F, Cl, Br, I, $OCH=CH_2$, OK.

Así, los sub-apartados III.1.a y III.1.b de este capítulo versarán, respectivamente, sobre la estructura molecular y el espectro vibracional de un primer conjunto de esta familia de moléculas, aquellas con fórmula $(CH_3)_3SiX$ (X = H, F, Cl, Br, I).

Las similitudes encontradas entre las estructuras moleculares de la serie de moléculas serán puestas de manifiesto y discutidas en términos de su estructura electrónica calculada haciendo uso de la metodología NBO. Asimismo, los espectros vibracionales de los componentes de la serie serán también estudiados conjuntamente, más adelante en esta Memoria, haciéndose un análisis comparativo de los resultados obtenidos.

Las peculiaridades que presentan los restantes sistemas, es decir el trimetilsilil-vinil-éter $(CH_3)_3SiOCHCH_2$ y el trimetilsilanolato de potasio $(CH_3)_3SiOK$, motivaron que para ellos se llevara a cabo un estudio separado que requirió del uso de distintos niveles de cálculo y de metodologías diferentes. Los resultados obtenidos durante el estudio de las estructuras moleculares y los espectros vibracionales de estos dos últimos serán discutidos en los sub-apartados III.1.c y III.1.d del presente capítulo.

III.1.a. Estudio teórico-experimental de la estructura molecular de los compuestos pertenecientes a la serie $(CH_3)_3SiX$ con X = H, F, Cl, Br, I

III.1.a.1. Generalidades

En este sub-apartado van a exponerse y discutirse las estructuras moleculares individuales de cada uno de los compuestos de la serie, cuya estructura molecular genérica queda representada en la Figura III.1.1.

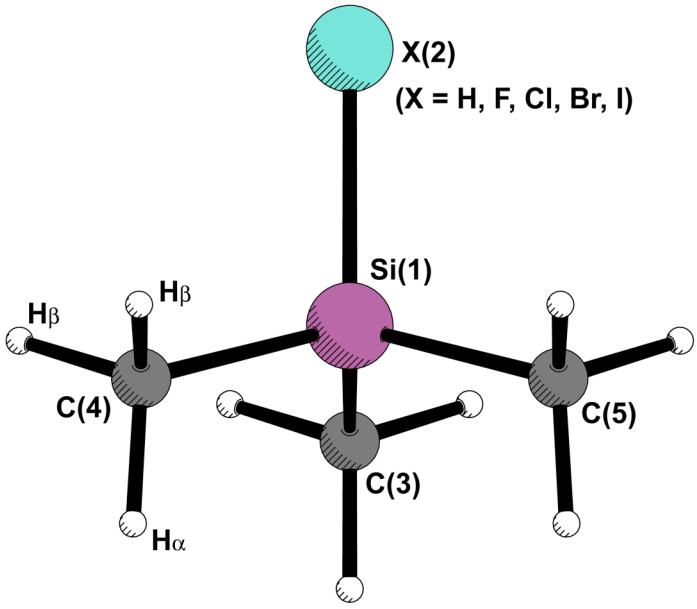


Figura III.1.1. Esquema de la estructura molecular y numeración atómica para los compuestos de la familia de moléculas con fórmula $(CH_3)_3SiX$ (X=H,F,Cl,Br,I)

El estudio estructural que se presenta en esta Memoria es solamente teórico en los casos de las moléculas de trimetilsilano, trimetilfluourosilano, trimetilclorosilano y trimetilbromosilano, para las cuales existía información estructural experimental suficiente en la bibliografía. No obstante, la ausencia de datos experimentales concernientes a la estructura molecular del compuesto trimetiliodosilano (TMIS) motivó que, en este caso, se llevara a cabo también la elucidación de su estructura molecular experimental con la técnica de Difracción de Electrones en Fase Gaseosa (GED).

Los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo de esta Memoria para cada una de las moléculas estudiadas serán expuestos y discutidos, primero individualmente y luego de manera conjunta en el caso de los parámetros más significativos, en la sección III.1.a.2.

III.1.a.1.a. Detalles experimentales

Como se ha mencionado con anterioridad, durante el desarrollo de la presente Memoria, se abordó el estudio experimental de la estructura molecular de uno de los componentes de la serie, TMIS, mediante la técnica de Difracción de Electrones en Fase Gaseosa.

Dicho estudio fue realizado en colaboración con el Grupo de Difracción de Electrones de la Escuela de Química de la Universidad de Edimburgo (ed@ed), donde se llevó a cabo el registro de los datos experimentales de difracción y su posterior refinamiento.

Las muestras (>99%) fueron adquiridas a Sigma-Aldrich y se emplearon sin llevar a cabo ninguna purificación adicional. Los registros experimentales se obtuvieron haciendo uso del Edinburgh Gas-Phase Electron Diffraction Apparatus [hun80]. Se empleó un voltaje de aceleración de 40 kV (equivalente a una longitud de onda electrónica de aproximadamente 6 pm). Los patrones de difracción se recogieron sobre unas placas fotográficas Kodak Electron Image situadas a dos distancias del inyector: 130.44 mm y 290.81 mm (determinadas mediante un patrón de benceno) a temperatura ambiente (293 K). Las intensidades de difracción fueron medidas con un escáner Epson Expression 1600 Pro y convertidas a densidades ópticas mediante el uso de un programa establecido [fle05]. El proceso de refinamiento fue llevado a cabo con el programa ed@ed [hin04] utilizando los factores de dispersión de Ross y colaboradores [ros92].

III.1.a.1.b. Métodos teóricos

Las estructuras moleculares de trimetilsilano (TMS), trimetilfluorosilano (TMFS), trimetilclorosilano (TMCS) y trimetilbromosilano (TMBS) fueron optimizadas teóricamente utilizando los métodos DFT / B3LYP ([lee88], [bec93], [ste93]) y ab initio / MP2 [mol34] con tres bases distintas, la estándar 6-31G* [heh86], la base de tipo Dunning aumentada y consistente con la correlación conocida como aug-cc-pVDZ ([dun89], [ken92]), y la de tipo Dunning denominada DZP+diff ([huz65], [dun70], [dun77]), modificada para el silicio, cuyo esquema de contracción es: Si, Cl(11s7p/6s4p), C(9s5p/4s2p) y H(4s/2s), aumentada con un conjunto de funciones *d* de polarización α_d(Si)=0.5, α_d(C)=0.75, α_d(Cl)=0.75 y otro de funciones *p* de polarización para el H [α_p(H)=0.75], y finalmente un conjunto de funciones difusas para H, C y Cl [α_s(H)=0.048273, α_p(C)=0.034, α_p(Cl)=0.05087 y α_s(Cl)=0.05048].

La presencia del átomo de iodo confiere a la molécula de trimetiliodosilano (TMIS) una cierta singularidad en relación a las restantes de la serie, en lo que a los métodos de cálculo a emplear con ella se refiere. Debido a ésta, no se han podido emplear las mismas bases que en el resto de componentes de la serie. En su caso han tenido que utilizarse, en combinación con los métodos B3LYP y MP2, la base tipo Pople denominada 6-311G**, la cual sí está definida para el I ([heh86], [glu95]) y, además, dos de los denominados potenciales efectivos de "core" (ECP), en concreto, la base LANL2DZdp ([ort92], [che01]), que se empleó sobre el total de la molécula, y la SBD-cc-pVTZ ([ber93], [mar01]), que se empleó sobre el átomo de iodo, combinada con la base, también de tipo Pople, 6-311+G* [heh86], que se usó sobre el resto de átomos (en su conjunto denotada SBD-cc-pVTZ//6-311+G*).

Todos los cálculos *ab initio* y DFT fueron realizados con el paquete de programas Gaussian98 [gau98].

Tambien con Gaussian98 [gau98], se llevó a cabo el cálculo de un campo de fuerzas armónico para la molécula de TMIS, con el método HF ([cra02], [jen99] y referencias allí) y la base SBD-cc-pVTZ//6-31G*, con el objeto de contar con un conjunto de amplitudes vibracionales de partida, necesarias para el proceso de refinamiento de datos teóricos asociado con la resolución de la estructura experimental de la molécula mediante GED. Dicho campo de fuerzas, obtenido en coordenadas cartesianas, fue transformado a un sistema de coordenadas de simetría adecuado para generar las correcciones perpendiculares a la distancia (k_{h1}) y las amplitudes de vibración (u_{h1}), corregidas según la aproximación armónica de primer orden (curvilínea). Estas tareas fueron llevadas a cabo por el programa SHRINK [sip85].

Para tener información acerca de la estructura electrónica de las especies en estudio se ha hecho uso de la metodología NBO [ree88]. De esta manera ha podido obtenerse una correlación entre los resultados de estructura molecular teórica y de la estructura electrónica de las especies en estudio.

Los cálculos NBO (acrónimo en inglés de Orbitales Naturales de Enlace) son cálculos de localización electrónica. En esta aproximación, la función de onda electrónica es interpretada como un conjunto de orbitales bielectrónicos (tipo Lewis) formalmente llenos, emparejados con otro conjunto de orbitales de bielectrónicos vacíos (tipo no-Lewis). Las deslocalizaciones electrónicas, es decir, las desviaciones de la estructura electrónica de Lewis, se interpretan como transferencias de carga entre los orbitales de tipo Lewis formalmente llenos (donadores de carga) y los orbitales de tipo no-Lewis teóricamente vacíos. La magnitud de estas deslocalizaciones es medida mediante el análisis de los términos de fuera de la diagonal de la matriz de Fock. Todas las interacciones posibles son tenidas en cuenta, calculándose su magnitud a partir de la teoría de perturbaciones de segundo orden.

Los mencionados cálculos NBO han sido llevados a cabo con el programa NBO 3.1 [gle88], implementado en Gaussian 03 [gau03].

III.1.a.2 Estructuras moleculares individuales de los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ con X = H, F, Cl, Br, I

III.1.a.2.a. Trimetilsilano $(CH_3)_3SiH$

III.1.a.2.a.1. Antecedentes

El primer intento realizado para la determinación experimental de la estructura molecular del trimetilsilano (TMS) data de 1954, año en que Bond y Brockway [bon54] resolvieron la estructura de la serie de compuestos $(CH_3)_nSiH_{4-n}$ (n = 1-3) mediante GED. Posteriormente, Pierce y Petersen [pie60] registraron y asignaron el espectro de microondas de hasta once especies isotopoméricas distintas de TMS, aportando datos experimentales de distancias y ángulos de enlace, momento dipolar y barreras torsionales y llegando, asimismo, a la conclusión de que la molécula es un trompo simétrico, perteneciente al grupo puntual de simetría C_{3v}.

Teóricamente, Chen y Allinger [che97] determinaron la estructura molecular del TMS mediante cálculos de mecánica molecular (MM3), obteniendo un buen acuerdo con los datos experimentales existentes [pie60]. Recientemente, McKean [mck99] también obtuvo valores para los parámetros geométricos utilizando los métodos HF, MP2 y B3LYP con las bases 6-31G* y 6-311G**, en un trabajo en el que observó una pequeña pero sistemática diferencia entre las distancias interatómicas calculadas, con todos los métodos empleados, para los enlaces CH_α y CH_β (aquellos en el plano y fuera del plano de simetría de la molécula, respectivamente, ver Figura III.1.1.).

III.1.a.2.a.2. Resultados estructurales teóricos

En el presente estudio, todos los métodos utilizados coinciden en señalar, de acuerdo también con los resultados experimentales, que la molécula de trimetilsilano presenta simetría C_{3v}. En la Tabla III.1.1 se presentan los valores que se obtuvieron para sus parámetros geométricos más significativos.

Como norma general, los resultados obtenidos para las distancias de enlace con los diferentes métodos guardan un buen acuerdo entre sí y también con los valores experimentales. En cualquier caso, las distancias calculadas con el método MP2/DZP+diff para los enlaces SiH y SiC son las que más próximas se encuentran a sus respectivos valores experimentales, siendo ligeramente sobrevaloradas por el resto de métodos. Del mismo modo que en el estudio de McKean [mck99], se observa una diferencia de

aproximadamente 0.001Å (redondeando por precisión decimal, pero de acuerdo con el valor de 0.0006 Å observado por McKean) en los valores calculados para las distancias CH_α y CH_β.

Tabla III.1.1. Valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de la molécula de trimetilsilano con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ, comparados con su valor experimental (distancias en angstroms, ángulos en grados).

	B3LYP			MP2			Experimental
	6-31G*	DZP+diff	aug-cc-pVDZ	6-31G*	DZP+diff	aug-cc-pVDZ	[pie60][a]
rSiH	1.496	1.492	1.502	1.495	1.482	1.499	1.489
rSiC	1.893	1.887	1.894	1.886	1.878	1.895	1.868
rCH_α	1. 097	1.099	1.100	1.094	1.098	1.103	1.095
rCH_β	1.096	1.098	1.100	1.094	1.097	1.102	
∠CSiH	108.4	108.4	108.4	108.8	108.7	108.9	-
∠CSiC	110.5	110.5	110.5	110.2	110.2	110.1	110.2
$\angle SiCH_\alpha$	111.3	111.3	111.3	110.9	111.1	110.7	-
$\angle SiCH_\beta$	111.3	111.3	111.3	111.3	111.5	111.3	-
$\angle H_\alpha CH_\beta$	107.6	107.6	107.7	107.6	107.5	107.8	107.9
$\angle H_\beta CH_\beta$	107.6	107.5	107.7	107.5	107.5	107.8	

[a] Obtenidos mediante espectroscopía de microondas.

Por otra parte, los valores obtenidos con todos los métodos empleados para los ángulos de enlace son muy similares, estando también en buen acuerdo con los datos experimentales disponibles.

III.1.a.2.b. Trimetilfluorosilano $(CH_3)_3SiF$

III.1.a.2.b.1. Antecedentes

El primer estudio acerca de la estructura molecular del compuesto data de 1954, en que Gunton y colaboradores [gun54] resolvieron su espectro de microondas. A partir de la medida de la constante rotacional B_0, se obtiene un valor de 1.55 Å para la distancia SiF, fijando valores para el resto de parámetros. El mismo año se registró e interpretó por primera vez el difractograma de electrones de la molécula [wil54], aunque la estructura tabulada más completa está recogida en el más reciente trabajo de Rempfer y colaboradores [rem86], en el que, también con la técnica GED, estudian una serie de alquilsilanos con enlaces SiF en su estructura y observan un acortamiento sistemático de dicha distancia, y de la longitud de los enlaces SiC, al aumentar el número de átomos de flúor unidos al silicio central.

III.1.a.2.b.2. Resultados estructurales teóricos

En la revisión bibliográfica realizada, no se han encontrado antecedentes de cálculos mecano-cuánticos con la molécula de trimetilfluorosilano. De este modo, los parámetros geométricos relacionados en la Tabla III.1.2 serían los primeros, calculados mediante métodos ab initio y DFT, existentes. Estos niveles de cálculo coinciden, como ya se sugiere desde el experimento, en que la molécula de TMFS es un rotor simétrico de simetría C_{3v}.

Tabla III.1.2. Valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de la molécula de trimetilfluorosilano con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ, comparados con su valor experimental (distancias en angstroms, ángulos en grados).

	B3LYP			MP2			Experimental
	6-31G*	DZP+diff	aug-cc-pVDZ	6-31G*	DZP+diff	aug-cc-pVDZ	[rem86][a]
rSiF	1.631	1.636	1.668	1.636	1.639	1.669	1.600
rSiC	1.879	1.873	1.879	1.872	1.864	1.879	1.848
rCH_α	1.097	1.099	1.100	1.095	1.097	1.103	1.110
rCH_β	1.096	1.098	1.099	1.094	1.096	1.102	
∠CSiF	107.5	106.8	106.5	107.7	107.0	106.8	-
∠CSiC	111.3	112.0	112.3	111.2	111.8	112.0	111.5
$\angle SiCH_\alpha$	111.0	111.3	111.1	110.8	111.2	110.8	-
$\angle SiCH_\beta$	111.3	111.2	111.0	111.3	111.3	111.0	-
$\angle H_\alpha CH_\beta$	107.6	107.6	107.8	107.7	107.6	107.9	108.2
$\angle H_\beta CH_\beta$	107.7	107.6	107.9	107.7	107.6	108.1	

[a] Obtenidos mediante Difracción de Electrones en Fase Gaseosa

Aunque los resultados obtenidos con todos los métodos empleados guardan un razonable acuerdo entre ellos, los resultados presentados en dicha Tabla III.1.2 indican una clara sobreestimación de todas las distancias de enlace respecto a sus respectivos valores experimentales. En este sentido, cabe mencionar el hecho, ya citado en el caso del trimetilsilano, de las sistemáticas diferencias en las distancias calculadas para los enlaces CH_α y CH_β, que en este caso vuelven a rondar la milésima de angstrom.

En el caso de los ángulos de enlace, las desviaciones de los valores teóricos respecto a los experimentales son, como puede observarse, menores.

III.1.a.2.c. Trimetilclorosilano $(CH_3)_3SiCl$

III.1.a.2.c.1. Antecedentes

Los primeros datos de la estructura molecular experimental del trimetilclorosilano (TMCS) de que se tiene constancia son del año 1946, en que Livingston y Brockway [liv46] resolvieron el difractograma de electrones de la molécula. De unos pocos años después data el trabajo de Mockler y colaboradores [moc53], en el que se obtuvieron los primeros datos procedentes del estudio del espectro de microondas de la molécula.

Posteriormente, no son pocos los trabajos que siguen tratando el problema de la estructura molecular del TMCS desde diversos puntos de vista. En 1970, en el estudio de microondas de Durig y colaboradores [dur72], se tuvieron en cuenta los datos de hasta cuatro especies isotopoméricas distintas de la molécula. Más recientemente, Merke y colaboradores [mer02], utilizaron cinco especies isotopoméricas distintas para la determinación estructural mediante la misma técnica experimental, en un trabajo en que además se presentan una gran cantidad de datos estructurales provenientes de cálculos mecano-cuánticos con los métodos HF, MP2 y DFT/B3LYP usados con una gran variedad de bases. También reciente es el trabajo de Iijima y colaboradores [iij95], en el que la estructura de trimetilclorosilano y metiltriclorosilano, en fase gas, es nuevamente investigada mediante difracción de electrones, llegando los autores a conclusiones similares a aquellas de Rempfer y colaboradores [rem86], en el caso de las moléculas fluoradas, es decir, que se produce un acortamiento sistemático de los enlaces SiCl y SiC conforme aumenta el número de átomos de cloro en las especies de la serie $(CH_3)_{4-n}SiCl_n$. La justificación que los autores dan a esta circunstancia se basa en el efecto inductivo de los átomos de cloro sobre el átomo central de silicio, que produciría un aumento de la carga positiva sobre éste, y por tanto su contracción, al aumentar el número de átomos de Cl a los que está unido.

Finalmente, encontramos los estudios teóricos llevados a cabo por Gyeong Cho y colaboradores [gye89], que realizaron cálculos de mecánica molecular (MM2) sobre un conjunto de clorosilanos, y de Wolff y Radeglia [wol94], que calcularon geometrías y constantes de apantallamiento de NMR de una serie de silanos y clorosilanos mediante métodos ab-initio.

III.1.a.2.c.2. Resultados estructurales teóricos

Al igual que los derivados TMS y TMFS, los estudios experimentales coinciden en señalar que la molécula de trimetilclorosilano presenta simetría C_{3v}. En la Tabla III.1.3 se recogen los parámetros estructurales calculados con los métodos mecano-cuánticos utilizados en la presente Memoria.

Tabla III.1.3. Valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de la molécula de trimetilclorosilano con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ, comparados con su valor experimental (distancias en angstroms, ángulos en grados).

	B3LYP			MP2			Experimental
	6-31G*	DZP+diff	aug-cc-pVDZ	6-31G*	DZP+diff	aug-cc-pVDZ	[mer02][a]
rSiCl	2.110	2.112	2.122	2.086	2.079	2.132	2.067
rSiC	1.881	1.875	1.881	1.874	1.865	1.882	1.861
rCH_α	1.098	1.099	1.103	1.095	1.098	1.101	1.099[b]
rCH_β	1.095	1.097	1.102	1.094	1.096	1.099	1.097[b]
∠CSiCl	107.3	1.070	106.8	107.5	107.2	106.9	107.6
∠CSiC	111.6	111.8	112.0	111.3	111.7	111.9	-
$\angle SiCH_\alpha$	110.5	110.6	108.2	110.5	110.9	108.0	110.2[b]
$\angle SiCH_\beta$	111.2	111.3	108.1	111.2	111.2	108.0	110.9[b]
$\angle H_\alpha CH_\beta$	107.9	107.9	110.5	108.0	107.8	110.5	-
$\angle H_\beta CH_\beta$	107.9	107.8	110.8	107.9	107.7	111.1	-

[a]Datos obtenidos mediante espectroscopía de microondas
[b]Valores asumidos desde la realización de cálculos teóricos

De los datos presentados puede concluirse que existe un buen acuerdo entre los distintos métodos empleados. En lo que a las distancias de enlace se refiere, al igual que en el caso de la molécula de TMS, el método MP2/DZP+diff es el que arroja valores más cercanos a los determinados experimentalmente, mientras que el resto de métodos sobreestiman ligeramente estos valores. En este caso, sigue manteniéndose la diferencia en los valores calculados de las distancias de los enlaces CH_α y CH_β, si bien ahora dicha diferencia se incrementa ligeramente (0.002 Å). En lo que a los ángulos de valencia se refiere, los valores calculados oscilan alrededor de un grado entre ellos y respecto al valor experimental (hasta dos grados cuando se emplea la base aug-cc-pVDZ).

III.1.a.2.d. Trimetilbromosilano $(CH_3)_3SiBr$

III.1.a.2.d.1. Antecedentes

Los primeros datos de la estructura en fase gaseosa del trimetilbromosilano (TMBS) datan de 1949, cuando Yamasaki y colaboradores [yam49] obtuvieron e interpretaron el patrón de difracción de

electrones de la molécula, obteniendo valores para la longitud de los enlaces SiBr, SiC y del ángulo CSiBr. El primer trabajo que aborda la estructura del TMBS empleando la espectroscopía de microondas es el de Ollom y colaboradores [oll55]. En éste se recogen algunos datos concernientes a las distancias SiBr y SiC, y al ángulo CSiBr.

Posteriormente, en 1980, Harmony y Strand [har80] hicieron uso de varias especies isotopoméricas para investigar el espectro de microondas del TMBS y determinaron, mediante la asunción de ciertos valores que implican a los átomos de hidrógeno, el conjunto de parámetros geométricos experimentales más reciente de los existentes en la bibliografía para la especie. En cuanto a la existencia de datos geométricos desde cálculos mecano-cuánticos, estos no son abundantes, aunque algunos parámetros obtenidos con distintos métodos se encuentran recogidos en trabajos de diversa índole [pal98, flo03].

III.1.a.2.d.2. Resultados estructurales teóricos

La molécula responde a la estructura de un trompo simétrico perteneciente al grupo puntual de simetría C_{3v}. Los parámetros geométricos optimizados para el TMBS, obtenidos con los métodos empleados durante la elaboración de esta Memoria, quedan recogidos en la Tabla III.1.4.

Tabla III.1.4. Valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de la molécula de trimetilbromosilano con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ, comparados con su valor experimental (distancias en angstroms, ángulos en grados).

	B3LYP			MP2			Experimental
	6-31G*	DZP+diff	aug-cc-pVDZ	6-31G*	DZP+diff	aug-cc-pVDZ	[har80][a]
rSiBr	2.256	2.283	2.298	2.248	2.280	2.257	2.235
rSiC	1.881	1.876	1.883	1.873	1.882	1.866	1.856
rCH_α	1.098	1.100	1.101	1.096	1.104	1.098	1.095[b]
rCH_β	1.095	1.097	1.098	1.093	1.102	1.095	
∠CSiBr	107.6	107.1	106.7	107.5	106.8	107.1	107.5
∠CSiC	111.3	111.7	111.9	111.4	112.0	111.7	-
$\angle SiCH_\alpha$	110.2	110.4	110.2	110.2	110.4	110.5	-
$\angle SiCH_\beta$	111.3	111.3	111.2	111.1	110.8	111.2	-
$\angle H_\alpha CH_\beta$	107.9	107.9	108.4	108.1	108.3	108.0	109.5[b]
$\angle H_\beta CH_\beta$	108.1	107.9	108.0	108.2	108.2	107.8	

[a] Datos obtenidos a partir de espectroscopía de microondas.
[b] Valores fijados.

Los resultados de los diferentes métodos empleados guardan un razonable acuerdo entre ellos. Respecto a su concordancia con los valores experimentales, podemos ver que, mientras las distancias de enlace

son levemente sobreestimadas de un modo sistemático (en mayor o menor medida dependiendo del método empleado), el ángulo CSiBr es ligeramente subestimado en la mayoría de casos.

Por otra parte, y de igual modo que en el caso del resto de compuestos de la familia anteriormente mencionados, existe una diferencia en los valores calculados para las longitudes de los enlaces CH_α y CH_β (es decir entre aquellos situados en los planos de simetría de la molécula y los que se sitúan fuera), que en este caso se ha incrementado hasta los 0.003 Å.

III.1.a.2.e. Trimetiliodosilano $(CH_3)_3SiI$

III.1.a.2.e.1. Antecedentes

De todos los compuestos de la serie, para el trimetiliodosilano (TMIS) es para el que menos datos estructurales, tanto experimentales como teóricos, hay disponibles en la bibliografía. Más concretamente, sólo consta la existencia de un trabajo en el que Rexroad y colaboradores [rex56] proponen un valor para la distancia SiI (2.46 Å) desde el estudio del espectro de microondas de la especie, habiendo sido fijados para ello los valores del resto de parámetros geométricos.

III.1.a.2.e.2. Estudio teórico-experimental de la estructura molecular mediante GED y cálculos mecano-cuánticos

La ausencia de datos experimentales motivó que durante el desarrollo de esta Memoria se abordara el estudio experimental de la estructura molecular del TMIS haciendo uso para ello de la técnica experimental de Difracción de Electrones en Fase Gaseosa (GED), combinada con cálculos teóricos.

Como paso previo, se procedió, mediante el uso de cálculos mecano-cuánticos, a la búsqueda de una estructura que fuese un mínimo de la superficie de energía potencial de la molécula. La única encontrada, mediante cálculos preliminares (HF / 3-21G*), presentaba simetría C_{3v}, correspondiéndose con la conformación molecular en que los tres ángulos torsionales ϕHCSiI tienen un valor de 180 grados.

A continuación se definió un modelo matemático que describiera dicha estructura, tratando de emplear el menor número de parámetros posible. En este caso, se utilizaron seis parámetros independientes: tres

longitudes de enlace, esto es, el valor medio de las distancias CH (p_1), las distancias SiC (p_2) y SiI (p_3), dos ángulos de enlace SiCH (p_4) y ISiC (p_5) y la torsión de los grupos metilo (p_6).

Seguidamente, se realizaron cálculos de más alto nivel, para obtener valores más precisos de los parámetros geométricos seleccionados, que pudieran suponer un mejor punto de partida para el subsiguiente refinamiento. Los valores utilizados en el refinamiento fueron los obtenidos con el método MP2 usando como base el ECP denominado SBD-cc-pVTZ, sobre el átomo de iodo, combinado con la base de tipo Pople 6-311+G*, que se usó sobre el resto de átomos. Además de parámetros geométricos, en el proceso de refinamiento se precisa de datos de amplitudes vibracionales, para cuyos valores iniciales se tomaron los datos procedentes de un campo de fuerzas molecular calculado al nivel HF/6-31G*//SBD-cc-pVTZ (ver sub-sección III.1.a.1.b. para una más amplia descripción de métodos y bases).

Una vez concluida la definición del modelo, se inició el proceso de refinamiento, consistente en el ajuste de los datos teóricos de partida (parámetros geométricos y amplitudes vibracionales) a los experimentales, mediante un procedimiento de mínimos cuadrados. Para la molécula de TMIS, todos los parámetros geométricos empleados para la definición del modelo y siete grupos de amplitudes de vibración fueron refinados, sujetos a restricciones flexibles según la metodología SARACEN ([bra96], [bla96], [mit03]).

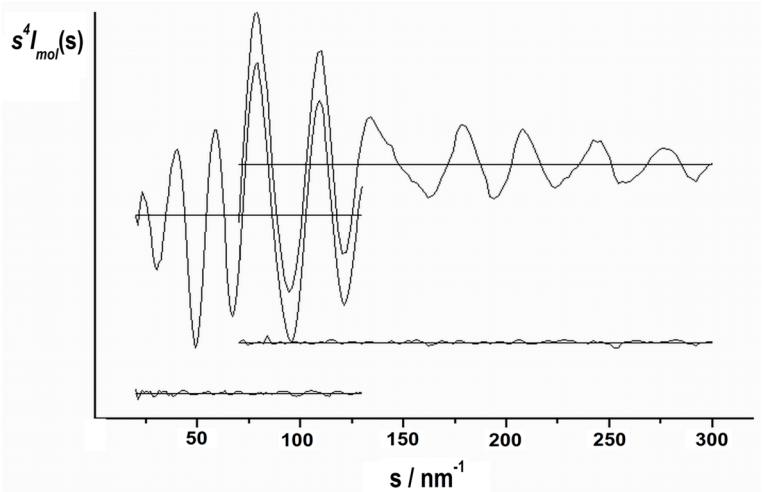


Figura III.1.2. Representación de las curvas experimentales y de las curvas diferencia experimental – teórica de las intensidades moleculares dispersadas para el TMIS

En la Figura III.1.2, se muestran las curvas experimentales de intensidades moleculares dispersadas, que se obtuvieron para las dos distancias entre el inyector y la placa fotográfica a las que se adquirieron los patrones de difracción. También se muestra, la curva diferencia entre las intensidades moleculares dispersadas experimentales y las que se obtienen teóricamente tras el proceso de refinamiento (en la parte inferior).

En la Figura III.1.3 se muestra la curva de distribución radial experimental (en negro) y la de diferencia experimental-teórica obtenida para el TMIS (en rojo).

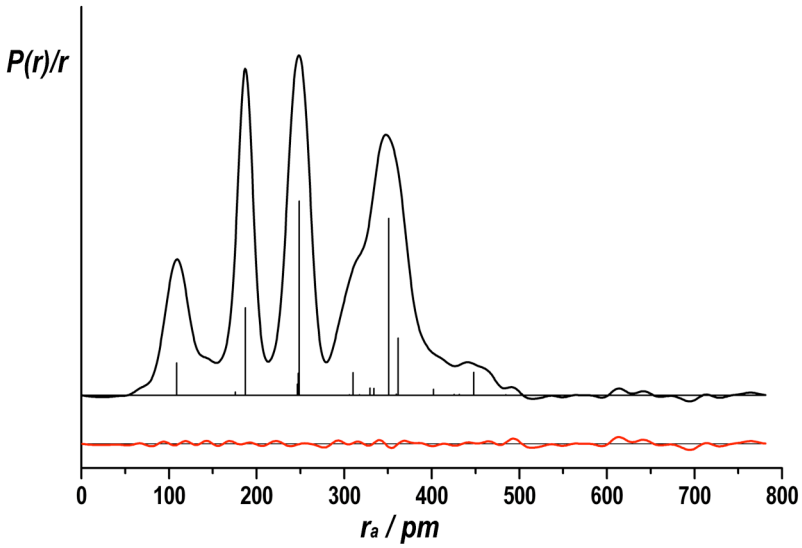


Figura III.1.3. Curvas de distribución radial experimental (en negro) y la de diferencia experimental-teórica (en rojo) para el trimetiliodosilano. Antes de la transformación de Fourier, los datos fueron multiplicados por $s \exp(-0.00002s^2)/(Z_1-f_1)(Z_c-f_c)$

Como puede observarse en las curvas diferencia experimental-teórica mostradas en las Figuras III.1.2 y III.1.3, el ajuste de los datos teóricos a los experimentales es bueno, como, por otra parte, denota el bajo valor de la función *goodness-of-fit*, R_G=0.079.

Los valores de los parámetros geométricos determinados experimentalmente, comparados con aquellos calculados con los métodos mecano-cuánticos descritos anteriormente, están relacionados en Tabla III.1.5.

En lo que a las distancias y los ángulos de enlace se refiere, el acuerdo entre los diversos métodos de cálculo es generalizado. Asimismo, el ajuste de los valores teóricos con los experimentales es bueno en todos los casos, quizá con la excepción del ángulo CSiI que es sobreestimado alrededor de 1 grado por todos los métodos.

En cualquier caso, cabe mencionar la mayor eficiencia, en lo que a coste computacional se refiere, de los cálculos en que se han utilizado potenciales de *core* efectivo (ECPs), los cuales rinden unos resultados de la misma calidad que los obtenidos con bases que tienen en cuenta todos los electrones en unos tiempos de computación hasta ocho veces más rápidos.

Tabla III.1.5 Valores de los parámetros geométricos más significativos calculados para la molécula de trimetiliodosilano con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-311G**, LanL2DZdp y una combinación de la SBD-cc-pVTZ, para el I, y 6-311+G*, para el resto de átomos, comparados con su valor experimental (distancias en angstroms, ángulos en grados).

	B3LYP		MP2			Experimental
	6-311G**	**LanL2DZdp**	**6-311G****	**LanL2DZdp**	**GEN[a,b]**	**GED (r_{h1})[c]**
Sri	2.530	2.505	2.500	2.474	2.485	2.486(2)
rSiC	1.879	1.876	1.868	1.870	1.870	1.873(1)
rCH_α	1.096	1.101	1.096	1.105	1.096	1.092(3)
rCH_β	1.092	1.098	1.093	1.102	1.093	
∠CSiI	107.4	107.3	107.5	107.6	107.3	106.6(1)
∠CSiC	111.4	111.5	111.4	111.3	111.6	-
$\angle SiCH_\alpha$	109.8	110.1	109.8	110.1	110.3	111.0(3)
$\angle SiCH_\beta$	111.3	111.4	111.1	111.2	111.3	
$\angle H_\alpha CH_\beta$	108.1	107.9	108.2	108.1	108.0	-
$\angle H_\beta CH_\beta$	108.1	107.9	108.1	108.0	108.0	-

[a]6-311+G* en C, H y Si y SDB-cc-pVTZ en el I.
[b]Valores teóricos de partida en el proceso de refinamiento.
[c]Entre paréntesis se muestran las desviaciones estándar estimadas para los últimos dígitos.

Respecto a las diferencias comentadas anteriormente entre los valores calculados para las longitudes de los enlaces CH_α y CH_β para el resto de componentes de la serie, dicha tendencia se mantiene en el caso del TMIS, independientemente del uso o no de los mencionados ECPs.

III.1.a.3. Comparación de los valores de los parámetros geométricos calculados y experimentales para los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X = H, F, Cl, Br, I)

III.1.a.3.a. Generalidades

Para TMS, TMFS, TMCS y TMBS, los valores teóricos que se discutirán son los obtenidos con los métodos MP2 / aug-cc-pVDZ (que es la base de más alto nivel empleada) y MP2 / DZP+diff (que, como hemos ido comentado, es aquel cuyos resultados más se acercan a los valores experimentales). Para el TMIS se utilizarán los datos obtenidos al nivel MP2 / LanL2DZdp.

Como se ha puesto de manifiesto en anteriormente, los ángulos de enlace CSiC, HSiC, CSIC presentan valores similares a lo largo de la familia. Por este motivo, y dado que son los parámetros sujetos a una mayor variación, las longitudes de los enlaces SiX, SiC y CH centrarán la discusión.

III.1.a.3.b. Distancia SiX

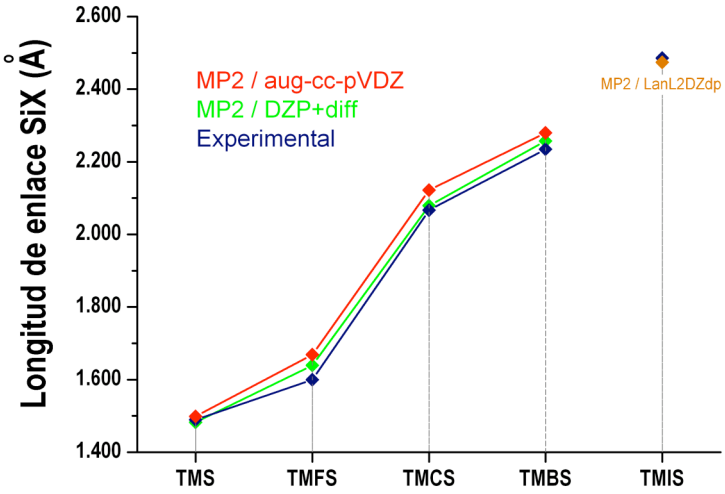


Figura III.1.4. Representación gráfica del incremento en el valor calculado para la longitud del enlace SiX en la familia de compuestos $(CH_3)_3SiX$ (X=H,F,Cl,Br,I) y comparación con los valores determinados experimentalmente.

En la Figura III.1.4, se muestra de qué forma va incrementándose la distancia SiX (X = H, F, Cl, Br, I) al ir desde el H hasta el I. Puede observarse que, si bien sobreestiman ligeramente el valor experimental, los métodos teóricos reproducen correctamente la tendencia al crecimiento de dicho parámetro.

III.1.a.3.c. Distancias SiC

La variación de la longitud del enlace SiC en la serie $(CH_3)_{4-n}SiX_n$ (con n = 1-3 y X = H, F, Cl) fue objeto de estudio, desde un punto de vista experimental, por parte de autores previos ([bon54], [rem86], [iij95]). La conclusión a la que se llegó fue que el acortamiento de la distancia SiC, observada al incrementarse "n", era debida al creciente efecto inductivo sobre el átomo de Si.

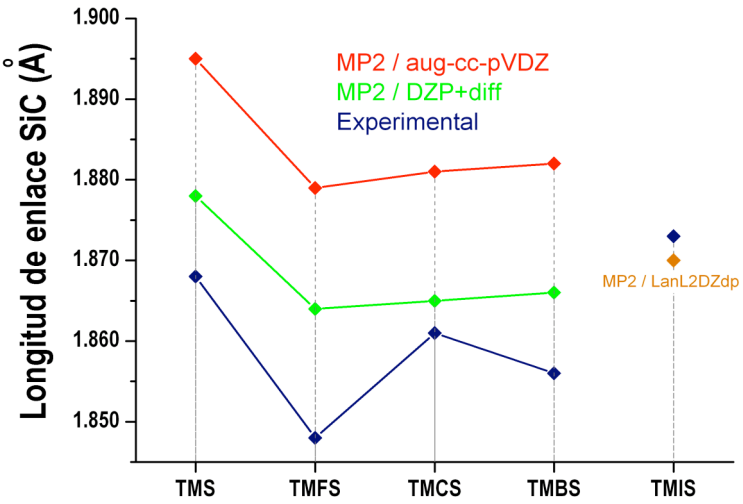


Figura III.1.5. Representación gráfica de la variación en el valor calculado para la longitud del enlace SiC en la familia de compuestos $(CH_3)_3SiX$ (X=H,F,Cl,Br,I) y comparación con los valores determinados experimentalmente.

En la presente Memoria, se ha abordado el análisis de la evolución de dicha distancia dentro del grupo de compuestos trimetil sustituidos, al ir del TMS al TMIS. Dicha evoulución ha sido representada en la Figura III.1.5.

Puede observarse que no existe una tendencia clara de crecimiento o decrecimiento entre los datos experimentales. Entre los calculados, sin embargo, el acortamiento inicial, calculado al pasar del TMS al TMFS, da lugar a una posterior tendencia al aumento que se mantiene desde el TMFS hasta el TMIS.

Los cálculos NBO de localización electrónica, llevados a cabo sobre todos los compuestos de la serie, han permitido relacionar la longitud de enlace calculada con la existencia de interacciones entre dichos enlaces y los pares electrónicos libres del átomo de halógeno unido al silicio central. En la Tabla III.1.6 se muestra la magnitud de dichas interacciones, las poblaciones de los orbitales enlazantes y anti-enlazantes (según la terminología NBO) de los enlaces SiC y la longitud de dichos enlace.

Tabla III.1.6. Magnitud de la interacción entre los pares sin compartir del átomo X (X = H, F, Cl, Br, I) y el orbital antienlazante del enlace SiC, población de los orbitales σSiC y σ^*SiC y longitudes de dichos enlaces para las moléculas de TMS, TMFS, TMCS, TMBS y TMIS[a].

		TMS	TMFS	TMCS	TMBS	TMIS
$E^{(2)}$ kcal/mol	**nX→σ*SiC**	-	8.65	9.09	7.98	5.54
Población (u.a.)	**σSiC**	1.982	1.975	1.975	1.975	1.983
	σ*SiC	0.024	0.038	0.048	0.050	0.039
Longitud (Å)	**rSiC**	1.895	1.879	1.881	1.882	1.870

[a] Todos los cálculos realizados con el método MP2 / aug-cc-pVDZ.

En el caso de los derivados halogenados, puede observarse la existencia de una interacción de magnitud considerable entre los pares electrónicos sin compartir del átomo de halógeno y el enlace SiC, dándose

que, dentro de la estabilización que esta interacción produce, una mayor población electrónica en el orbital σ^* del enlace SiC está relacionada con la mayor longitud de dicho enlace. La excepción sería el trimetilsilano, en que, aun siendo menor la población en el orbital σ^*, la ausencia de una interacción estabilizante podría explicar la mayor longitud de los enlaces SiC en dicha molécula.

III.1.a.3.d. Distancias CH_α y CH_β

Como se ha ido comentando en las sub-secciones anteriores, donde se han presentado las estructuras moleculares individuales de todos los compuestos de la serie, se han observado unas diferencias pequeñas, aunque sistemáticas, entre los valores calculados para las longitudes de los enlaces CH_α y CH_β (situados respectivamente en los planos de simetría de la molécula o fuera de ellos, ver Figura III.1.1.). Dichas diferencias fueron cuantificadas, en el caso del trimetilsilano, en un trabajo de McKean [mck99], que las situó en torno a 0.0006 Å, utilizando diversos niveles de cálculo.

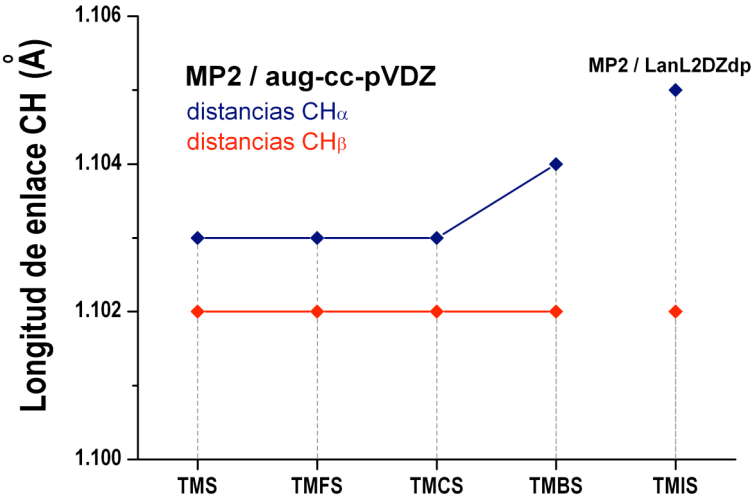


Figura III.1.6. Representación gráfica de la variación en el valor calculado para la longitud de los enlaces CH en la familia de compuestos $(CH_3)_3SiX$ (X=H,F,Cl,Br,I)

En la Figura III.1.6 se muestran los valores calculados para la distancias CH_α y CH_β con el método MP2 / aug-cc-pVDZ, para todos los integrantes de la serie de compuestos estudiada. Puede observarse que para TMS, TMFS y TMCS existe una diferencia de aproximadamente 0.001 Å y que dicha diferencia aumenta al incrementarse el valor de la distancia CH_α en el caso del TMBS y TMIS, pasando a ser de 0.002 y 0.003 Å respectivamente. La distancia CH_β se mantiene constante en toda la serie.

Los resultados del análisis de la estructura electrónica de las moléculas de la serie llevada a cabo empleando la metodología NBO sobre la estructura calculada al nivel MP2 / aug-cc-pVDZ, se muestran

en la Tabla III.1.7. Según los datos que se presentan puede justificarse la elongación de los enlaces CH_α en función a la creciente ocupación de su orbital σ^* yendo desde el TMS al TMIS. Por el contrario, la población del orbital σ^* de los enlaces CH_β es siempre menor que en el enlace CH_α y oscila en mucha menor medida, lo cual justifica que dicha distancia se mantenga constante a lo largo de toda la serie.

Tabla III.1.7. Magnitud de la interacción entre el orbital enlazante SiX (X = H, F, Cl, Br, I) y el orbital antienlazante de los enlace CH_α, población de los orbitales $\sigma CH_{\alpha,\beta}$ y $\sigma^*CH_{\alpha,\beta}$ y longitudes de dichos enlaces para las moléculas de TMS, TMFS, TMCS, TMBS y TMIS[a].

		TMS	TMFS	TMCS	TMBS	TMIS
$E^{(2)}$ kcal/mol	**$\sigma SiX \rightarrow \sigma^*CH_\alpha$**	1.56	-	0.84	0.97	1.46
Población (u.a.)	**σCH_α**	1.991	1.988	1.986	1.985	1.986
	σ^*CH_α	0.0033	0.0023	0.0037	0.0042	0.0057
	σCH_β	1.991	1.991	1.989	1.988	1.990
	σ^*CH_β	0.0027	0.0028	0.0029	0.0030	0.0039
Longitud (Å)	**rCH_α**	1.103	1.103	1.103	1.104	1.105
	rCH_β	1.102	1.102	1.102	1.102	1.102

[a] Todos los cálculos realizados con el método MP2 / aug-cc-pVDZ.

En lo concerniente al origen del exceso de carga localizada en los orbitales σ^*CH_α respecto a aquella localizada en los σ^*CH_β, las interacciones de mayor magnitud son aquellas que implican transferencias de carga desde los orbitales σSiX, excepto en el TMFS, en cuyo caso las poblaciones de ambos orbitales son más similares y la menor longitud (mayor fortaleza) del enlace CH_β podría justificarse por la mayor población del orbital enlazante σCH_β, cuando se compara con el σCH_α.

III.1.b. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional de los compuestos pertenecientes a la serie $(CH_3)_3SiX$ con X = H, F, Cl, Br, I.

III.1.b.1. Generalidades

A lo largo de las siguientes sub-secciones van a presentarse los resultados del estudio del espectro vibracional de las especies trimetilsilano, trimetilfluorosilano, trimetilclorosilano, trimetilbromosilano y trimetiliodosilano, el cual ha sido abordado desde un punto de vista teórico-experimental.

En primer lugar, se expondrán los resultados de la asignación de las bandas experimentales a los modos normales de vibración de las moléculas en estudio, individualmente.

Posteriormente, se llevará a cabo una discusión conjunta, por regiones espectrales, comparando los resultados obtenidos para cada molécula, incluyendo aquellas bandas vibracionales que no han podido

ser asignadas a fundamentales de la molécula (es decir, bandas sobretono, diferencia, combinaciones e incluso bandas debidas a impurezas).

Finalmente, los factores de escala obtenidos para las moléculas en estudio, aplicando la metodología SQMFF, empleada para dar soporte teórico a las asignaciones vibracionales, serán presentados, comparados y promediados.

III.1.b.1.a. Detalles experimentales

Se han obtenido nuevos espectros IR (de las fases líquida y gaseosa) y Raman (de la fase líquida) de las especies de TMCS, TMBS y TMIS, que han permitido completar la información vibracional experimental existente en la bibliografía para dichas especies.

Las muestras comerciales de dichas sustancias, empleadas para el registro de sus espectros vibracionales, se utilizaron sin ser previamente sometidas a ninguna purificación adicional. Dichas muestras han sido: TMCS adquirido a ABCR, riqueza >99%; TMBS adquirido a ABCR, riqueza >99%; TMIS adquirido a Sigma-Aldrich, riqueza >99%.

Los espectros IR (en el rango de 400-3100 cm^{-1}) fueron obtenidos con un Espectrofotómetro FT Bruker Vector 22 perteneciente al Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Jaén. El equipo cuenta con una fuente Globar y un detector DTGS, y se emplearon células estándar de líquidos y gases equipadas con ventanas de CsI.

Los espectros Raman de la fase líquida fueron obtenidos haciendo uso de un Espectrómetro Raman Bruker FT-RF100/S perteneciente a los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Jaén. El equipo está equipado con una fuente láser de Nd:YAG y un detector de Ge enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido, empleándose para el registro espectral una célula de líquidos estándar.

La resolución empleada con ambas técnicas fue de entre 1 y 4 cm^{-1} y se realizaron entre 50 y 200 barridos.

Debido a la elevada reactividad de las especies estudiadas, que presentan cierta tendencia a la hidrólisis y auto-condensación, las muestras fueron manejadas en atmósfera de gas inerte.

En razón a la dificultad experimental que entrañarían y a la existencia de una información bibliográfica suficiente acerca de sus espectros vibracionales, no se han vuelto a obtener registros espectrales ni IR ni Raman para las especies TMS y TMFS, (las cuales son gaseosas a temperatura ambiente). Por tanto, para sus análisis vibracionales en este trabajo, se han empleado los datos experimentales obtenidos anteriormente por otros autores.

III.1.b.1.b. Métodos teóricos

Tomando como punto de partida las estructuras individuales discutidas en el sub-apartado III.1.a. de esta Memoria, se calcularon los espectros vibracionales de las especies de la serie con el método B3LYP ([lee88], [bec93], [ste93]) y las bases 6-31G* [heh86] y DZP+diff ([huz65], [dun70], [dun77]), modificada para el silicio, cuyo esquema de contracción es: Si, Cl(11s7p/6s4p), C(9s5p/4s2p) y H(4s/2s), aumentada con un conjunto de funciones *d* de polarización α_d(Si)=0.5, α_d(C)=0.75, α_d(Cl)=0.75 y otro de funciones *p* de polarización para el H [α_p(H)=0.75], y finalmente un conjunto de funciones difusas para H, C y Cl [α_s(H)=0.048273, α_p(C)=0.034, α_p(Cl)=0.05087 y α_s(Cl)=0.05048].

En el caso del trimetiliodosilano, en combinación con el funcional B3LYP, se usaron las bases denominadas 6-311G** ([heh86], [glu95]) y LanL2DZdp ([ort92], [che01]).

Dado que, como se ha mostrado, las diferencias entre las estructuras moleculares calculadas a estos niveles y las experimentales para dichas especies no son muy altas, no se han hecho correcciones empíricas a la estructura teórica para ser usadas en el análisis vibracional de las mismas. Los cálculos DFT fueron realizados con Gaussian98 [gau98].

III.1.b.1.b.1. Metodología SQMFF

La metodología del escalado mecano-cuántico de campos de fuerza (SQMFF) de Pulay y colaboradores ([fog85], [fog92]), ha dado soporte teórico a la asignación vibracional de las especies.

Como primer paso, los campos de fuerza obtenidos, en coordenadas cartesianas, mediante cálculos mecano-cuánticos DFT, a los niveles señalados anteriormente, fueron transformados a un sistema apropiado de coordenadas naturales o de Pulay [fog85]. Las definidas para el conjunto de moléculas en estudio se presentan en la Tabla III.1.8.

Posteriormente, los factores de escala asociados con las constantes de fuerza expresadas en coordenadas naturales se refinaron (tomando 1.000 como valor de partida) mediante un proceso de mínimos cuadrados, tratando de aproximar el valor de los números de ondas teóricos a los observados experimentalmente. Como datos experimentales de referencia se han empleado los procedentes de los espectros vibracionales IR de las fases líquidas. Esto se debe principalmente a que para esta fase se ha dispuesto de una información vibracional más completa, pudiendo utilizarse adicionalmente datos provenientes del espectro Raman (también de la fase líquida) para la región por debajo de los 400 cm^{-1}. No obstante, se han empleado puntualmente bandas procedentes del IR de la fase gaseosa, en casos en los que dichas bandas no fueran observadas en el espectro de la fase líquida.

Tabla III.1.8. Coordenadas naturales definidas para los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br)

Numeración	Descripción	Definición[a]
1-3	Tensiones SiC	R_{1-3}
4-12	Tensiones CH	r_{4-12}
13	Tensión SiX	R_{13}
14-16	Def. simétrica CH_3	$6^{-1/2}(\alpha_{1,4,7}+\alpha_{2,5,8}+\alpha_{3,6,9}-\beta_{1,4,7}-\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
17-19	Def. asimétrica CH_3	$6^{-1/2}(2\alpha_{1,4,7}-\alpha_{2,5,8}-\alpha_{3,6,9})$
20-22	Def. asimétrica CH_3	$2^{-1/2}(\alpha_{2,5,8}-\alpha_{3,6,9})$
23-25	Balanceo CH_3 (rocking)	$6^{-1/2}(2\beta_{1,4,7}-\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
26-28	Balanceo CH_3 (rocking)	$2^{-1/2}(\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
29	Def.simétrica SiC_3	$6^{-1/2}(\theta_1+\theta_2+\theta_3-\gamma_1-\gamma_2-\gamma_3,)$
30	Def. asimétrica SiC_3	$6^{-1/2}(2\theta_1-\theta_2-\theta_3)$
31	Def. asimétrica SiC_3	$2^{-1/2}(\theta_2-\theta_3)$
32	Balanceo SiC_3 (rocking)	$6^{-1/2}(2\gamma_1-\gamma_2-\gamma_3)$
33	Balanceo SiC_3 (rocking)	$2^{-1/2}(\gamma_2-\gamma_3)$
34-36	Torsiones C-Si	$9^{-1}(\tau_{1,10,19}+\tau_{2,11,20}+\tau_{3,12,21}+\tau_{4,13,22}+\tau_{5,14,23}+$ $+\tau_{6,15,24}+\tau_{7,16,25}+\tau_{8,17,26}+\tau_{9,18,27})$

[a]Significado de los símbolos empleados: α=def. ∠HCH, β= def. ∠HCSi, θ= def. ∠CSiC, γ= def. ∠CSiX, τ= def. ϕHCSiX.

Repitiendo dicho proceso de refinamiento de factores de escala para todas las especies de la serie estudiada, se obtuvieron varios conjuntos de factores de escala (dos por molécula, uno para cada nivel teórico empleado) que se promediaron para obtener dos conjuntos de factores de escala: uno para el método B3LYP / 6-31G* y otro para el B3LYP / DZP+diff (los obtenidos para el TMIS no han podido promediarse por obtenerse para bases distintas a las del resto de compuestos de la serie), los cuales constituirán un conjunto de parámetros empíricos que podrán ser posteriormente transferidos a sistemas similares. Su transferibilidad y la comprobación, por tanto, de su validez, será objeto de discusión más adelante.

La transformación del campo de fuerzas a coordenadas naturales y el refinamiento de los factores de escala fueron llevados a cabo con el programa MOLVIB 7.0 ([sun90], [sun02a], [sun02b]).

III.1.b.2. Espectros vibracionales individuales de los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ con X = H, F, Cl, Br, I.

III.1.b.2.a Trimetilsilano $(CH_3)_3SiH$

III.1.b.2.a.1. Antecedentes

Son abundantes los trabajos que tratan sobre diferentes aspectos del espectro vibracional del trimetilsilano. El primero en el que se dan datos del espectro vibracional de la especie es de Kaye y Tannenbaum [kay53] donde se presentan el espectro IR de la especie en disolución de cloroformo además de los de otros alquilsilanos. En 1958 se registró el espectro Raman del líquido por primera vez [kri58], proponiéndose la asignación de algunas de las bandas observadas. Un par de años más tarde, Ball y colaboradores [bal60] registraron los espectros IR de la fase gaseosa y sólida de la especie, así como el Raman del líquido a -30ºC. En dicho trabajo se reportan también los espectros de algunos derivados deuterados y se hace una propuesta de asignación. Años más tarde Tenisheva y colaboradores [ten78] tomando los datos experimentales de Ball y colaboradores [bal60], llevaron a cabo un análisis en modos normales de la molécula, siendo el primer trabajo en el que se dan datos de números de ondas calculados. Imai y Aida [ima81] ampliaron ese estudio teniendo en cuenta para sus cálculos los datos procedentes de sus propios registros espectrales para el TMS y para sus derivados deuterados d_1, d_9 y d_{10}. Posteriormente, McKean [mck99] es el último en hacer una propuesta de asignación para los espectros vibracionales de la molécula, está vez con el apoyo de cálculos ab initio y DFT, así como con nuevos datos del espectro IR de la fase gaseosa.

Adicionalmente, se han llevado a cabo estudios más específicos de los modos a bajos números de ondas [dur70] y de aquellos en la región del IR cercano y los sobretonos de la molécula [ber85]. Finalmente, el modo normal de tensión del enlace SiH ha sido objeto también de numerosos estudios en los que el trimetilsilano era una de las moléculas estudiadas ([mck85], [mck92]).

III.1.b.2.a.2. Resultados de la asignación vibracional

En la presente Memoria, los trabajos de Ball y colaboradores [bal60] (IR del sólido y Raman del líquido) y los de McKean [mck99] (IR del gas) han sido la fuente de los datos experimentales empleados para el análisis vibracional llevado a cabo.

De acuerdo con su simetría C_{3v}, los modos normales de vibración de la molécula de TMS se distribuyen, en función de las representaciones irreducibles a las que pertenecen, como sigue: 8 A_1 + 4 A_2 + 12 E. De entre estos, los modos de simetría A_1 y E son activos tanto en el espectro IR como en el espectro Raman de la molécula, mientras que los modos A_2 no presentan actividad en ninguna de las dos técnicas.

En la Tabla III.1.9 queda recogida la propuesta de asignación vibracional de la molécula y de los valores de los números de ondas calculados para sus modos normales, tras el refinamiento de los factores de escala a los niveles B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff.

Como puede verse, en general, el acuerdo entre los números de ondas observados y aquellos calculados, mediante el escalamiento del campo de fuerzas, es razonablemente bueno. Los valores de los factores de escala refinados, a los dos niveles teóricos empleados, para las vibraciónes propias de la parte alquílica de la molécula, se presentarán posteriormente (Tabla III.1.19, sub-sección III.1.b.3.c.).

Tabla III.1.9. Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetilsilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula, tras el refinamiento de los factores de escala, y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal.

	Experimental[a]			B3LYP (Escalado)		Descripción[d,e]
	IR Gas[b]	IR Sólido[c]	Raman Líquido[c]	DZP+diff	6-31G*	
A_1						
ν_1	2965 vs	-	2964 vs, dp	2970	2969	$\nu_{as}CH$
ν_2	2915 w	-	2900 vs, p	2898	2900	$\nu_{s}CH$
ν_3	2118 vs	-	2119 vs, p	2119	2119	νSiH
ν_4	1428 w	-	-	1422	1421	$\delta_{as}CH_3$
ν_5	1268 s	1263 w	1263 w, p	1262	1262	$\delta_{s}CH_3$
ν_6	856 s	849 s	853 vw	854	857	ρCH_3
ν_7	625 m	622 sh	624 vs, p	623	622	νSiC
ν_8	247	-	252 w, dp	252	251	$\delta_{s}SiC_3 + \rho CH_3$
A_2						
ν_9	-	-	-	2969	2967	$\nu_{as}CH$
ν_{10}	-	-	-	1402	1403	$\delta_{as}CH_3$
ν_{11}	-	-	-	660	650	ρCH_3
ν_{12}	-	-	-	137	143	τSiC
E						
ν_{13}	2975	-	2964 vs, dp	2974	2972	$\nu_{as}CH$
ν_{14}	2965 vs	-		2968	2967	$\nu_{as}CH$
ν_{15}	2915 m	-	2900 vs, p	2897	2899	$\nu_{s}CH$
ν_{16}	-	-	1411 m, dp	1414	1414	$\delta_{as}CH_3$
ν_{17}	-	-	-	1406	1405	$\delta_{as}CH_3$
ν_{18}	1256 s	1248 vs	1253 w, dp	1253	1254	$\delta_{s}CH_3$
ν_{19}	908 vs	900 vs	905 m, dp	901	901	$\rho SiC_3 + \rho CH_3$
ν_{20}	-	835 s	831 w, p?	830	829	ρCH_3
ν_{21}	715 m	711 s	711 s, dp	712	712	νSiC
ν_{22}	-	616 s	-	604	594	$\rho CH_3 + \rho SiC_3$
ν_{23}	208	-	216 m, p	216	216	$\delta_{as}SiC_3 + \rho CH_3$
ν_{24}	-	-	-	160	155	τSiC

[a]Abreviaturas usadas: vs=muy fuerte, s=fuerte, m=media, w=débil, vw=muy débil, p=banda polarizada, dp=banda depolarizada.
[b]Datos procedentes de la referencia [mck99]
[c]Datos procedentes de la referencia [bal60]
[d]Sólo se muestran contribuciones a la PEDM mayores del 10%.
[e]Símbolos utilizados: ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo, τ = torsión. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.

Los cambios en la asignación del espectro vibracional del TMS, con respecto a los resultados obtenidos por autores previos, serán discutidos a continuación.

Empezando por la región a mayores números de ondas, la banda observada a 2975 cm^{-1} es asignada en este estudio al modo ν_{13} (E), de acuerdo con su valor calculado tras el refinamiento de los factores de

escala. Esto supone un cambio en la asignación propuesta por McKean [mck99], quien dudó en considerar dicha banda como correspondiente a la transición fundamental de un modo normal de vibración. Además de su valor calculado, puede argumentarse que dicha asignación se ha hecho por similitud con el resto de moléculas de la serie estudiada, para las cuales se propone una asignación idéntica e igualmente de acuerdo con la teoría, como podrá verse en las siguientes sub-secciones.

A menores números de ondas, en el espectro IR del gas, observamos que, en la región donde aparecen los modos normales de deformación antisimétrica de los grupos metilo, se observa una única banda a 1428 cm^{-1}, mientras que en el Raman del líquido se observa también una única banda, pero a 1411 cm^{-1} (depolarizada). En el presente trabajo se ha asignado la banda observada en el IR como ν_4 (A_1) de acuerdo con su valor calculado, mientras que aquella observada en el Raman se ha asignado a los modos ν_{13} y ν_{14} (E), de acuerdo también con sus valores calculados. La prácticamente nula actividad Raman del modo ν_4 (A_1) y la baja actividad IR de los modos ν_{13} y ν_{14} (E), justifica, con el apoyo de los valores teóricos obtenidos, nuestra propuesta de asignación.

Además de estas variaciones, se han calculado los valores de los números de ondas para los modos de simetría A_2, inactivos, como se ha dicho, tanto en IR como en Raman, y para el modo de torsión ν_{22} (E), para el que no existían valores previos. Respecto a ellos, cabe mencionar que el número de ondas calculado para el modo normal ν_{11} (A_2) puede verse refrendado experimentalmente por la banda observada en el espectro IR del gas, aproximadamente, a 1330 cm^{-1}, la cual podría ser asignada a su primer sobretono. Ésta y las restantes bandas observadas que no se asignaron a ningún fundamental de los modos normales de vibración de la molécula, serán discutidas en las sub-secciones siguientes, junto con otras bandas de similares características observadas para el resto de componentes de la serie.

III.1.b.2.b. Trimetilfluorosilano $(CH_3)_3SiF$

III.1.b.2.b.1 Antecedentes

El primer trabajo en el que se aborda el estudio del espectro vibracional del TMFS data de 1958, cuando Kriegsmann [kri58] obtuvo sus espectros IR (fase gaseosa) y Raman (fase líquida) y llevó a cabo el primer intento de asignación vibracional. Posteriormente, Bürger [bur68] completó la información aportada por Kriegsmann [kri58], asignando ciertas bandas vibracionales observadas a menor número de ondas (hasta 240 cm^{-1}). Basándose en los mismos datos experimentales, Spangenberg y Pfeiffer [spa66] realizaron los primeros cálculos de constantes de fuerza de la molécula, en un trabajo en el que también

hicieron una propuesta de asignación. Tenisheva y colaboradores [ten78] volvieron a obtener el espectro Raman de la fase líquida del compuesto, además de los primeros registros de su espectro IR de la fase sólida (-190ºC) y de ambos espectros para el derivado d_9. Su propuesta de asignación se basó también en datos procedentes de cálculos en coordenadas normales.

III.1.b.2.b.2. Resultados de la asignación vibracional

Los datos experimentales utilizados en este estudio han sido los mencionados de Tenisheva y colaboradores [ten78], y de Kriegsmann [kri58] en el caso del IR del gas.

Al igual que para el resto de la serie, la simetría C_{3v} de la molécula de TMFS conllevará una distribución de sus modos normales en especies de simetría como sigue: 8 A_1 + 4 A_2 + 12 E, siendo los modos A_1 y E activos y los A_2 inactivos tanto en IR como en Raman.

Tabla III.1.10 Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetilfluorosilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula, tras el refinamiento de los factores de escala, y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal.

	Experimental[a]			B3LYP (Escalado)		Descripción[d,e]
	IR Gas[b]	Raman Líquido[c]	IR Sólido[c]	DZP+diff	6-31G*	
A_1						
ν_1	2968	2967 dp	2966 m	2972	2970	$\nu_{as}CH$
ν_2	2907	2906 p	2913 vw	2899	2902	$\nu_{s}CH$
ν_3	1425	-	-	1425	1426	$\delta_{as}CH_3$
ν_4	1262	1268 p	1260 vs	1260	1260	$\delta_{s}CH_3$
ν_5	912	895 p	877 m	900	910	$\nu SiF + \rho CH_3$
ν_6	760	770 p	-	766	760	$\nu SiF + \rho CH_3$
ν_7	619	618 p	618 vw	619	608	νSiC
ν_8	-	242 pp	-	241	237	$\delta_{s}SiC_3 + \rho CH_3$
A_2						
ν_9	-	-	-	2975	2974	$\nu_{as}CH$
ν_{10}	-	-	-	1403	1403	$\delta_{as}CH_3$
ν_{11}	-	-	-	655	660	ρCH_3
ν_{12}	-	-	-	115	133	τ SiC
E						
ν_{13}	2968	2967 dp	2970	2976	2976	$\nu_{as}CH$
ν_{14}			2966 m	2970	2967	$\nu_{as}CH$
ν_{15}	2907	2906 p	2913 vw	2897	2900	$\nu_{s}CH$
ν_{16}	1415	-	1417 w	1415	1415	$\delta_{as}CH_3$
ν_{17}	-	1410 dp	-	1410	1410	$\delta_{as}CH_3$
ν_{18}	-	-	1254 vs	1254	1254	$\delta_{s}CH_3$
ν_{19}	858	852 dp	846 vs	860	870	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{20}	760	756 dp	761 s	756	760	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{21}	712?	695 dp	694 vw	686	686	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{22}	-	291 dp	-	291	290	$\rho SiC_3 + \delta_{as}SiC_3$
ν_{23}	-	205 dp	-	202	197	$\delta_{as}SiC_3 + \rho SiC_3$
ν_{24}	-	-	-	140	150	τ SiC

[a]Abreviaturas usadas: vs=muy fuerte, s=fuerte, m=media, w=débil, vw=muy débil, p=banda polarizada, dp=banda depolarizada.
[b]Datos procedentes de la referencia [kri58]
[c]Datos procedentes de la referencia [ten78]
[d]Sólo se muestran contribuciones a la PEDM mayores del 10%.
[e]Símbolos utilizados: ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo, τ = torsión. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.

En la Tabla III.1.10 se recogen los valores calculados de números de ondas vibracionales resultantes del escalamiento del campo de fuerzas a los niveles B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff, junto con los valores observados experimentalmente y la propuesta de asignación presentada.

Las bajas diferencias entre los valores calculados y los experimentales son indicativas de la bondad del ajuste llevado a cabo. Los factores de escala refinados, obtenidos para las vibraciones de la parte alquílica, en el caso de la molécula de TMFS serán presentados y discutidos más adelante (Tabla III.1.19, sub-sección III.1.b.3.c.).

A continuación nos centraremos en los cambios en la asignación vibracional propuestos en este estudio en relación a los datos encontrados en la bibliografía ([ten78], [kri58]).

Comenzando por la región donde aparecen los modos normales de vibración de tensión de los enlaces CH (por encima de 2900 cm^{-1}), la banda observada en el IR del sólido a 2970 cm^{-1} ha sido asignada como debida a ν_{13} (E) y la banda a 2966 cm^{-1} (2967 cm^{-1} en el Raman del líquido) se ha asignado a los modos normales ν_1 (A_1) y ν_{14} (E). Ambas propuestas están de acuerdo con los valores calculados para dichos modos normales tras la aplicación de la metodología SQMFF, y difieren de la de Tenisheva y colaboradores [ten78], en la cual esos tres modos normales de vibración se asignaron a la banda del par a menor número de ondas, no considerando la de 2970 cm^{-1} como un fundamental.

Si combinamos los datos de los tres espectros experimentales disponibles desde las referencias [kri58] y [ten78], en la región por encima de 1400 cm^{-1} son observadas hasta tres bandas distintas, esto es, a 1425 cm^{-1} en el IR del gas, 1417 cm^{-1} en el IR del sólido (que se correspondería con la de 1414 cm^{-1} en el IR del gas) y 1410 cm^{-1} en el Raman del líquido (depolarizada). Teóricamente, se calculan hasta cuatro bandas vibracionales por encima de 1400 cm^{-1} cuyas descripciones indican que se trata de las deformaciones asimétricas de los grupos metilo. La calculada a mayor número de ondas, ν_2 (A_1), se ha asignado a la banda observada en el espectro IR de la fase gas a 1425 cm^{-1}. Respecto a las otras dos bandas observadas a 1417 cm^{-1} (IR del sólido, 1414 cm^{-1} IR del gas) y 1410 cm^{-1} Raman del líquido, se han asignado a ν_{15} (E) y ν_{16} (E), respectivamente, de acuerdo también con sus valores calculados. Esta propuesta de asignación encuentra asimismo apoyo en la nula actividad IR que es calculada para el modo ν_{16} (E) y la muy baja actividad Raman calculada para ν_{15} (E), hecho que justificaría que cada una de ellas se observara en una técnica distinta. El último modo predicho por la teoría en esta región tiene simetría A_2 y el valor que se presenta en la Tabla III.1.10 es, por tanto, puramente teórico.

Además de las comentadas reasignaciones, se han calculado valores para el resto de modos inactivos, A_2, y para el modo torsional ν_{24} (E), que no es observado. Específicamente, el número de ondas calculado para el modo inactivo ν_{10} (A_2), de 655 o 660 cm^{-1}, dependiendo del nivel de cálculo usado, corrige sustancialmente el obtenido, 730 cm^{-1}, por Tenisheva y colaboradores [ten78] mediante cálculos en coordenadas normales.

III.1.b.2.c. Trimetilclorosilano $(CH_3)_3SiCl$

III.1.b.2.c.1. Antecedentes

El espectro vibracional del trimetilclorosilano ha sido objeto de diversos estudios. En 1968, Bürger [bur68] obtuvo los espectros IR y Raman de la especie pura (fases líquida y gaseosa), además del espectro IR en disolución de acetonitrilo, realizando además uno de los primeros intentos de asignación vibracional de la molécula.

Lazarev y colaboradores [laz80] llevaron a cabo una recopilación de datos experimentales y sistemas relacionados procedentes de trabajos de su grupo en años anteriores, donde también puede encontrarse una propuesta de asignación vibracional para el TMCS.

El efecto de la deuteración en las bandas vibracionales del trimetilclorosilano fue objeto de estudio por parte de Höfler [hof72], que para llevar a cabo su trabajo obtuvo nuevos registros de los espectros IR y Raman de la fase líquida de la especie y llevó a cabo el refinamiento del campo de fuerzas que obtuvo mediante cálculos en coordenadas normales, para dar soporte teórico a su propuesta de asignación. Asimismo, Durig y Jalillian [dur79] hicieron su propia propuesta basados en los datos experimentales del espectro Raman de la fase gaseosa de la especie y su derivado d_9 y cálculos en coordenadas normales.

La obtención y análisis del espectro de dispersión inelástica de neutrones de la molécula (INS) permitió a Ratcliffe y Waddington [rat76] observar y asignar sus modos normales torsionales, que no habían sido observados hasta la fecha.

También se han llevado a cabo registros de los espectros IR de la molécula en matriz aislada de nitrógeno y argón, que sirvieron para el estudio de los enlaces M-Cl en la serie de compuestos con fórmula $(CH_3)_nMCl_{4-n}$ (con M = Si, Ge, Sn) [bro77].

Por último, la búsqueda bibiliográfica realizada indica que el último intento de asignación del espectro vibracional del TMCS fue llevado a cabo por Smith y Anderson [smi84], los cuales basaron su propuesta en el análisis de los contornos de las bandas del espectro IR de la fase gaseosa obtenido y los datos de polarización de las bandas observadas en el espectro Raman de la fase líquida.

III.1.b.2.c.2. Resultados de la asignación vibracional

A pesar del elevado número de estudios que existen en la bibliografía, abordando el problema de la asignación vibracional del TMCS, hasta ahora han persistido ciertos desacuerdos entre los diversos autores mencionados, lo que ha motivado la revisión que se ha llevado a cabo en esta Memoria. Para ello, se han obtenido nuevos registros de espectros IR y Raman de la fase líquida e IR de la fase gaseosa (Figura III.1.7), y se ha contado con el apoyo teórico de cálculos mecano-cuánticos DFT seguidos del uso de la mencionada metodología SQMFF.

Una de las novedades que se aporta en el presente trabajo es que se ha llevado a cabo el cálculo de la segunda derivada de la intensidad espectral (Figura III.1.8). Dicho cálculo, aplicado con el objetivo de esclarecer la posición de algunos hombros observados y regiones del espectro que presentaban un perfil más complejo, ha aportado datos experimentales de bandas vibracionales que hasta ahora no habían sido descritas.

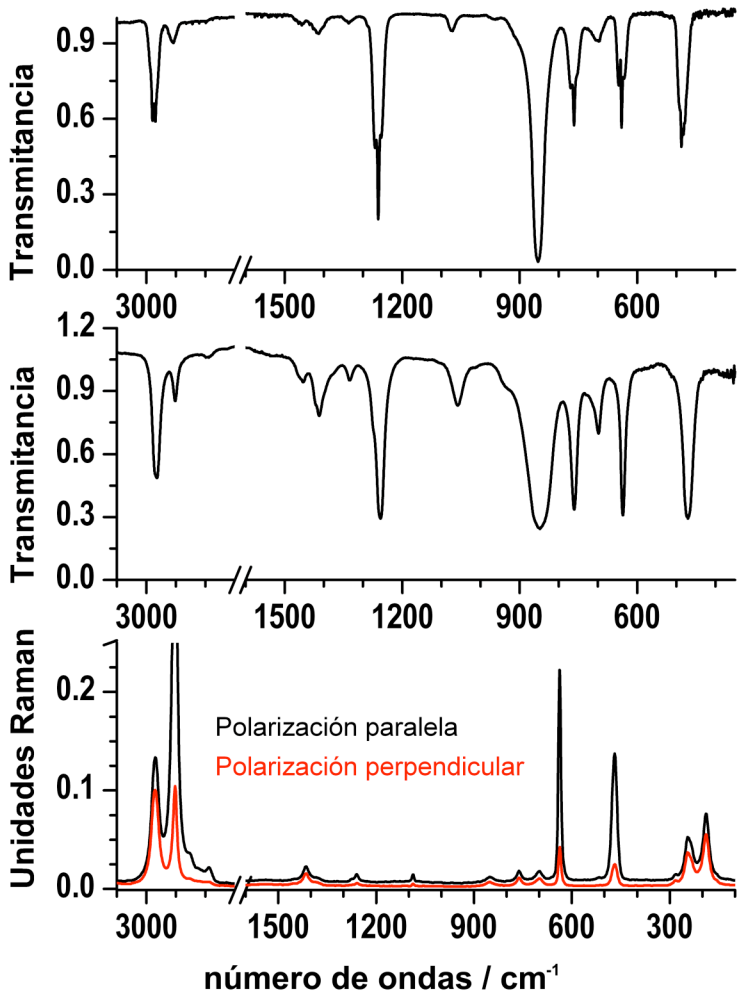


Figura III.1.7. Espectros IR de la fase gaseosa (arriba), IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el TMCS.

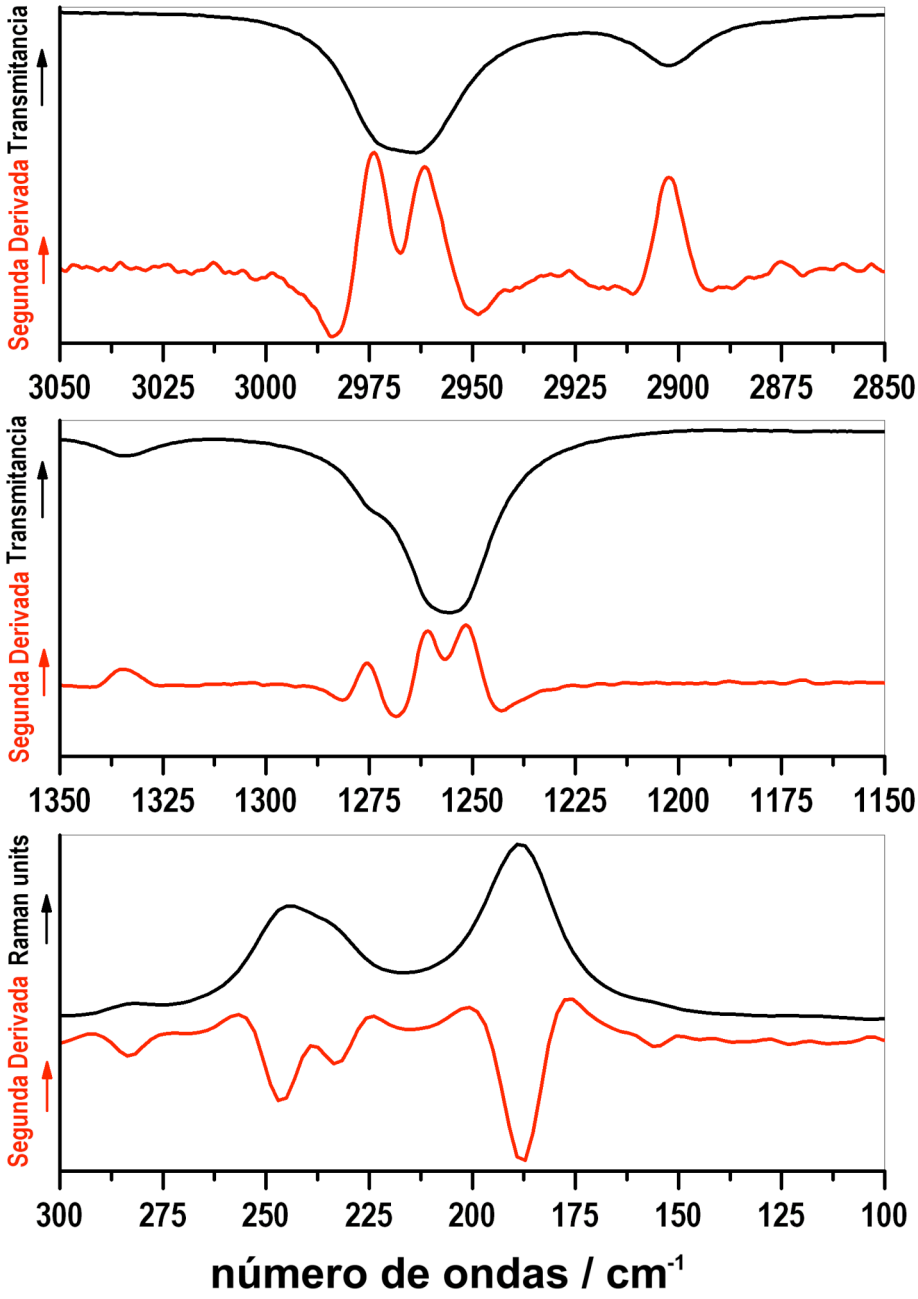


Figura III.1.8. Diferentes regiones del espectro IR de la fase líquida (arriba y central) y del espectro Raman de la fase líquida (abajo) del TMCS, junto a la representación gráfica de la segunda derivada de la intensidad espectral.

Tabla III.1.11. Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetilclorosilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula, tras el refinamiento de los factores de escala, y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal.

	Experimental[a]			Escalado B3LYP		Asignación[d,e]
	IR Gas	IR Líquido[b]	Raman líquido[c]	6-31G*	DZP+diff	
A_1						
ν_1	2970 vs	2963*	2970 s, dp	2967	2968	ν_{CH}
ν_2	2909 m	2902 m	2903 vs, p	2898	2894	ν_{CH}
ν_3	-	1421 sh, w	-	1424	1425	δ^{as}_{CH3}
ν_4	1262 br	1275*	1273 w, p	1266	1267	δ^{s}_{CH3}
ν_5	853 vs	848 vs	851 vw, pp	851	850	ρ_{CH3}
ν_6	643 s	636 s	638 s, p	640	638	ν_{SiC}
ν_7	484 s	471 s	469 s, p	470	471	ν_{SiCl}
ν_8	-	-	228* sh, p	227	228	δ^{s}_{SiC3}
A_2						
ν_9	-	-	-	2979	2979	ν_{CH}
ν_{10}	-	-	-	1400	1400	δ^{as}_{CH3}
ν_{11}	-	-	-	660	670	ρ_{CH3}
ν_{12}	-	-	157**	156	152	τ_{SiC}
E						
ν_{13}	2979 s	2974*	2970 s, dp	2980	2981	ν_{CH}
ν_{14}	2970 vs	2963 *		2964	2966	ν_{CH}
ν_{15}	2909 m	2902 m	2903 vs, p	2896	2894	ν_{CH}
ν_{16}	1414 m	1414 m	1415 w, dp	1413	1412	δ^{as}_{CH3}
ν_{17}	-	-	-	1407	1408	δ^{as}_{CH3}
ν_{18}	1262 br	1255*	1260 w, dp	1259	1258	δ^{s}_{CH3}
ν_{19}	853 vs	848 vs	851 vw, pp	854	849	$\rho_{CH3} + \nu_{SiC}$
ν_{20}	761 s	760 s	762 w, dp	760	763	$\rho_{CH3} + \nu_{SiC}$
ν_{21}	698 m	696 m	700 w, dp	686	690	ρ_{CH3}
ν_{22}	-	-	243* m, dp	246	245	$\delta^{as}_{SiC3} + \rho_{CH3}$
ν_{23}	-	-	187 m, dp	183	184	$\rho_{SiC3} + \delta^{as}_{SiC3}$
ν_{24}	-	-	170**	171	174	τ_{SiC}

[a]Abreviaturas usadas: vs=muy fuerte, s=fuerte, m=media, w=débil, vw=muy débil, br=ancha, sh=hombro, p=banda polarizada, dp=banda depolarizada.
[b]Las bandas marcadas con * fueron observadas tras el cálculo de la segunda derivada del espectro vibracional.
[c]Las bandas marcadas con ** fueron observadas en el espectro INS de la molécula [rat76].
[d]Sólo se muestran contribuciones a la PEDM mayores del 10%.
[e]Símbolos utilizados: ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo, τ = torsión. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.

Como en los otros compuestos de la familia, el trimetilclorosilano presenta simetría C3v, quedando sus modos normales de vibración ordenados por especies de simetría como sigue: $8A_1 + 4A_2 + 12E$.

En la Tabla III.1.11 se recogen los resultados de la asignación de las bandas vibracionales experimentales a los modos normales de vibración de la molécula. Cabe destacar el buen acuerdo entre los valores experimentales y los calculados teóricamcente. Los factores de escala para las vibraciones

propias del la parte alquílica de la molécula, obtenidos como consecuencia de la aplicación de la metodología SQMFF, serán presentados posteriormente (Tabla III.1.19, sub-sección III.1.b.3.c.).

La siguiente discusión se centrará en las regiones espectrales para cuya asignación ha existido controversia en estudios previos.

Comenzando por la región donde aparecen los modos normales de tensión de los enlaces CH (más en concreto por encima de 2950 cm^{-1}), hasta ahora, los tres modos activos en IR y Raman predichos por la teoría habían sido asignados a una misma banda ([dur79], [laz80]), mientras que en nuestro trabajo podemos distinguir dos picos en el espectro IR de la fase gaseosa y una banda de perfil complejo que al aplicar la segunda derivada de la intensidad espectral, se resuelve en dos picos, concretamente a 2974 y 2963 cm^{-1} en el IR de la fase líquida (ver Figura III.1.8). La primera de estas bandas se asigna al modo normal ν_{13} (E), mientras que la segunda se asigna a los modos normales ν_1 (A_1) y ν_{14} (E), de acuerdo con sus respectivos valores calculados tras el refinamiento de los factores de escala.

Por encima de 1400 cm^{-1} aparecen los modos normales de vibración descritos como las deformaciones asimétricas de los grupos metilo. Una banda a 1414 cm^{-1} (1415 cm^{-1} depolarizada en el Raman) con un hombro a 1421 cm^{-1} pueden verse en el espectro IR de la fase líquida. La segunda se asigna al modo ν_2 (A_1) de acuerdo con su valor calculado y con el hecho experimental de su baja actividad Raman, que justificaría la no aparición de esta banda en dicho espectro. Con respecto a la segunda, ésta es asignada a los dos modos normales que son calculados a un número de ondas cercano al valor experimental, concretamente ν_{16} (E) y ν_{17} (E).

La siguiente zona a discutir es aquella por encima de 1200 cm^{-1}. La banda ancha centrada a aproximadamente 1255 cm^{-1} en el espectro IR de la fase líquida (1260 cm^{-1} en el IR del gas) se resuelve en tres, una vez se calcula la segunda derivada del perfil espectral en la región. Estas bandas aparecen a 1275, 1261 y 1255 cm^{-1}. En el Raman se observan dos bandas, la primera a 1273 cm^{-1} (polarizada) y la segunda a 1260 cm^{-1} (depolarizada). Teniendo en cuenta los datos de polarización Raman, la intensidad de las bandas observadas y los valores calculados teóricamente para modos normales de vibración, tras el refinamiento de los factores de escala, la banda IR a 1275 cm^{-1} (1273 cm^{-1} en el Raman) se asigna como ν_4 (A_1) y aquella observada a menor número de ondas en el IR del líquido, a 1255 cm^{-1}, (1260 cm^{-1} en el Raman) como ν_{18} (E).

En cuanto a la tercera banda observada en el IR del líquido, a 1261 cm^{-1}, aunque su valor se encuentre muy cercano a la banda observada en el Raman, no se considera un fundamental ya que presenta una

intensidad mucho menor que la banda IR a que ha sido asignado el fundamental. Su aparición puede deberse a la presencia en la muestra de hexametildisiloxano (HMDSO) que es una impureza muy común en este tipo de muestras (se forma por la hidrólisis y posterior condensación de dos moléculas de trimetilsilil derivado), y que presenta una absorción en esa zona [laz80]. La existencia de esta impureza parece clara debido a la presencia de una banda a 1059 cm^{-1}, que ha sido descrita en la bibliografía como la tensión del enlace SiO en esa molécula [laz80].

Estas bandas, junto a otras observadas que no han podido asignarse a transiciones fundamentales de los modos normales de vibración de la molécula, se encuentran listadas más adelante (Tabla III.1.18, sub-sección III.1.b.3.b.).

Adicionalmente a las regiones comentadas, para las cuales se ha hecho una reasignación de los modos normales a bandas experimentales, respecto a lo encontrado en la bibliografía, se han calculado valores para los modos inactivos en Raman e IR de simetría A_2 (listados en la Tabla III.1.11).

Cabe mencionar que los valores calculados para los modos ν_{12} (A_2) y ν_{24} (E), para los que en este trabajo no se ha encontrado un valor experimental, están en perfecto acuerdo con aquellos observados por Ratcliffe y Waddington [rat76] en el espectro INS de la molécula.

III.1.b.2.d. Trimetilbromosilano $(CH_3)_3SiBr$

III.1.b.2.d.1. Antecedentes

Los primeros datos de Espectroscopía Vibracional existentes de la molécula de trimetilbromosilano son los registros Raman de Murata y Hayasi [mur51], los cuales llevaron a cabo la asignación de algunas bandas vibracionales de la serie $(CH_3)_nSiBr_{4-n}$ (n = 1-3). Posteriormente, Tobin y Little [tob53] emplearon datos espectroscópicos anteriormente publicados para llevar a cabo una asignación vibracional de un conjunto de metil-silil-halo derivados, entre los que se encuentra el trimetilbromosilano, fundamentada en reglas empíricas.

Años más tarde, Bürger estudió los modos normales de vibración a bajos números de ondas de la molécula, haciendo uso de sus registros del espectro Raman de la fase líquida e IR del líquido y del gas [bur68]. También en los modos a bajos números de ondas se centró el trabajo de Durig y colaboradores [dur69] que en este caso utilizaron para su estudio sus propios registros de los espectros IR y Raman de

la especie en estado sólido. Según la búsqueda bibliográfica realizada, el último intento de asignación vibracional es el realizado por Tenisheva y colaboradores [ten78], los cuales obtuvieron y analizaron el espectro IR de la fase sólida (-190ºC) y el Raman del líquido para la especie en cuestión y su derivado d_9, soportando su propuesta de asignación en cálculos en coordenadas normales.

III.1.b.2.d.2. Resultados de la asignación vibracional

Como puede verse, los datos del espectro vibracional del derivado bromado de la serie en estudio no son muy abundantes (o al menos no tanto como para los componentes de ésta vistos anteriormente). Este hecho motivó que volvieran a registrarse los espectros IR y Raman de la fase líquida e IR de la fase gas, con el objeto de tener más datos disponibles. Los espectros obtenidos durante el desarrollo de esta Memoria se muestran en la Figura III.1.9.

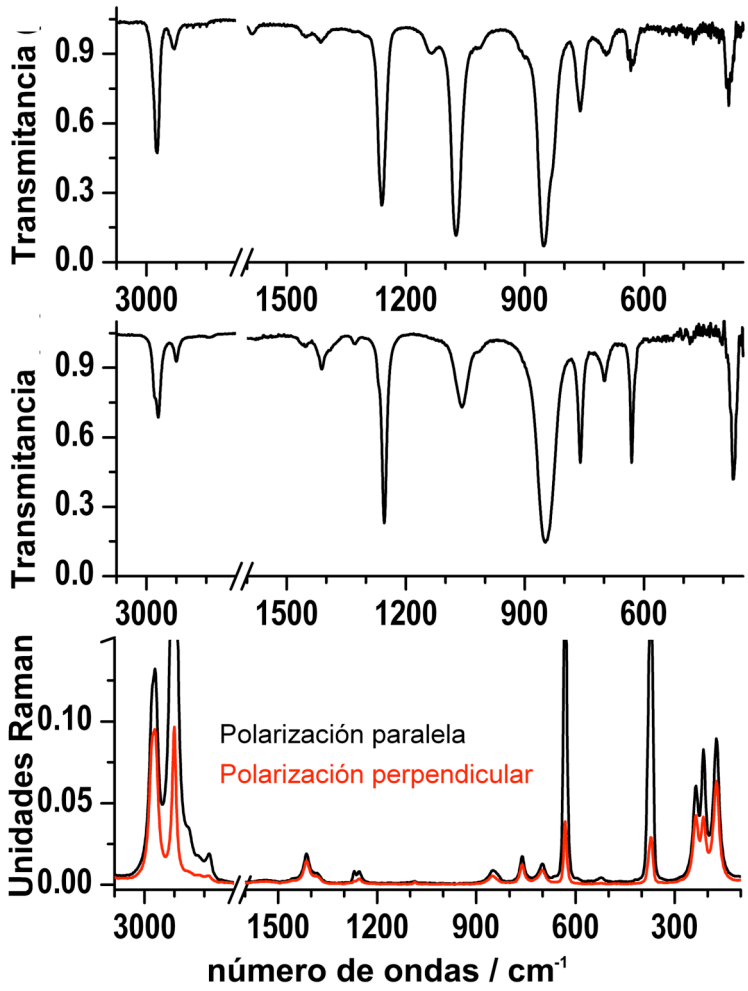


Figura III.1.9. Espectros IR de la fase gaseosa (arriba), IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el TMBS.

Tabla III.1.12. Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetilbromosilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula, tras el refinamiento de los factores de escala, y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal.

	Experimental[a]			B3LYP (Escalado)		Descripción[b,c]
	IR Gas	IR Líquido	Raman Líquido	DZP+diff	6-31G*	
A_1						
ν_1	2964 s	2961 s	2964 m, dp	2961	2964	$\nu_{as}CH$
ν_2	2906 m	2900 m	2901 vs, p	2893	2893	$\nu_{s}CH$
ν_3	1420 w, sh	1419 w, sh	-	1422	1421	$\delta_{as}CH_3$
ν_4	-	1270 m, sh	1269 w, dp	1265	1264	$\delta_{s}CH_3$
ν_5	852 vs	848 vs	851 w, pp	850	853	ρCH_3
ν_6	633 m	631 s	631 s, p	634	637	νSiC
ν_7	386 m	376 s	372 s, p	376	376	$\nu SiBr + \rho SiC_3$
ν_8	-	-	212 m, p	211	210	$\delta_{s}SiC_3$
A_2						
ν_9	-	-	-	2980	2980	$\nu_{as}CH$
ν_{10}	-	-	-	1396	1398	$\delta_{as}CH_3$
ν_{11}	-	-	-	670	659	ρCH_3
ν_{12}	-	-	-	133	156	τ SiC
E						
ν_{13}	-	2974 sh	2973 m, dp	2981	2981	$\nu_{as}CH$
ν_{14}	2964 s	2961 s	2964 m, dp	2963	2961	$\nu_{as}CH$
ν_{15}	2906 m	2900 m	2901 vs, p	2890	2983	$\nu_{s}CH$
ν_{16}	1415 w	1412 m	1414 w, dp	1409	1410	$\delta_{as}CH_3$
ν_{17}	1404 w	-	-	1405	1404	$\delta_{as}CH_3$
ν_{18}	1261 vs	1254 vs	1256 vw, p	1256	1257	$\delta_{s}CH_3$
ν_{19}	852 vs	848 vs	851 w, pp	852	857	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{20}	760 m	760 s	762 w, dp	762	758	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{21}	695 m	698 m	700 w,dp	690	684	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{22}	-	-	235 m, dp	234	232	$\delta_{as}SiC_3 + \rho SiC_3$
ν_{23}	-	-	174 m, dp	174	174	$\rho SiC_3 + \delta_{as}SiC_3$
ν_{24}	-	-	-	155	170	τ SiC

[a]Abreviaturas usadas: vs=muy fuerte, s=fuerte, m=media, w=débil, vw=muy débil, br=ancha, sh=hombro, p=banda polarizada, dp=banda depolarizada.
[b]Sólo se muestran contribuciones a la PEDM mayores del 10%.
[c]Símbolos utilizados: ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo, τ = torsión. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.

Debido a la simetría de la molécula (según la cual su estructura pertenece al grupo puntual de simetría C_{3v}) sus 36 modos normales de vibración quedan distribuidos por especies de simetría en la forma: $8A_1 + 4A_2 + 12E$.

Los números de ondas a los que aparecen las bandas experimentales que se corresponden con modos normales de vibración de la molécula, junto con los valores de los números de ondas calculados para

dichos modos normales, haciendo uso de cálculos mecano-cuánticos y de la metodología SQMFF, y los términos principales de la PEDM (Matriz de Distribución de Energía Potencial), están listados en la Tabla III.1.12.

Existe un buen acuerdo entre los valores de las bandas observadas experimentalmente y las obtenidas con ambos niveles de cálculos empleados. Los factores de escala obtenidos para la parte alquílica a dichos niveles de cálculo serán presentados y comparados, posteriormente, junto a los obtenidos para el resto de derivados de la familia estudiados en este trabajo (Tabla III.1.19, sub-sección III.1.b.3.c).

Como en los casos anteriores, la siguiente discusión se centrará en las bandas que han presentado una asignación más controvertida.

En la región espectral donde aparecen los modos normales de tensión de CH (y más concretamente la zona por encima de 2950 cm^{-1}) se observan dos bandas vibracionales en el IR de la fase líquida, a 2974 y 2961 cm^{-1} (2973 y 2964 cm^{-1} en el Raman del líquido). También dos bandas fueron observadas por Tenisheva y colaboradores [ten78], pero, a diferencia de lo hecho en ese trabajo, en que ambos picos se asignan indistintamente a los tres modos normales de vibración activos que aparecen en esta región, los valores calculados tras el refinamiento de los factores de escala nos han permitido diferenciar entre el modo normal ν_{13} (E), que se asigna a la banda a mayor número de ondas, y los modos normales ν_1 (A_1) y ν_{14} (E), que son calculados muy próximos entre sí y que pueden asignarse a la banda observada a menor número de ondas.

Desplazándonos hacia la zona alrededor de 1400 cm^{-1}, donde aparecen las deformaciones asimétricas de los grupos metilo, nuestros registros espectrales nos permiten la observación de hasta tres bandas en el IR de la fase gas: 1420 cm^{-1} (1419 cm^{-1} en el IR del líquido), 1415 cm^{-1} (1412 cm^{-1} en el IR del líquido y 1414 cm^{-1} en el Raman del líquido) y 1404 cm^{-1}, ésta última sin correspondencia en el resto de espectros. De acuerdo con sus valores calculados, los modos vibracionales que los cálculos mecano-cuánticos indican que deben aparecer en esta región quedan asignados como sigue: la banda a mayor número de ondas se asigna a ν_3 (A_1). la siguiente al modo ν_{16} (E). En cuanto a la banda que sólo se observa en el IR del gas, se propone que pueda asignarse al modo ν_{17} (E). La asignación de esta zona también supone una sensible mejora respecto a trabajos previos, en los que sólo fue observada una banda que se asignó a tres modos normales, es decir, ν_3, ν_{16} y ν_{17}, indistintamente.

Adicionalmente, se han obtenido valores calculados para los números de ondas de los modos normales de vibración de simetría A_2, inactivos en IR y Raman, y para el modo torsional ν_{24} (E) que no ha sido observado.

III.1.b.2.e. Trimetiliodosilano $(CH_3)_3SiI$

III.1.b.2.e.1. Antecedentes

Existen pocos datos en la bibliografía acerca del espectro vibracional del trimetiliodosilano.

Los primeros datan de 1957, cuando Goubeau y Sommer [gou57] obtuvieron el espectro Raman del líquido, en un trabajo en que se centraron en el estudio del enlace SiI.

Posteriormente, Bürger [bur68] llevó a cabo registros del espectro IR de las fases líquidas y gaseosa de la especie en la región del IR lejano. En este estudio, se recoge una asignación incompleta de las bandas experimentales a modos normales de vibración de la molécula, la cual es comparada con la llevada a cabo para el resto de halógeno-derivados de la serie.

III.1.b.2.e.2. Resultados de la asignación vibracional

La poca información disponible en la bibliografía para la especie motivó que volvieran a registrarse sus espectros IR de las fases líquida y gas y el Raman del líquido. Los espectros experimentales obtenidos se muestran en la Figura III.1.10.

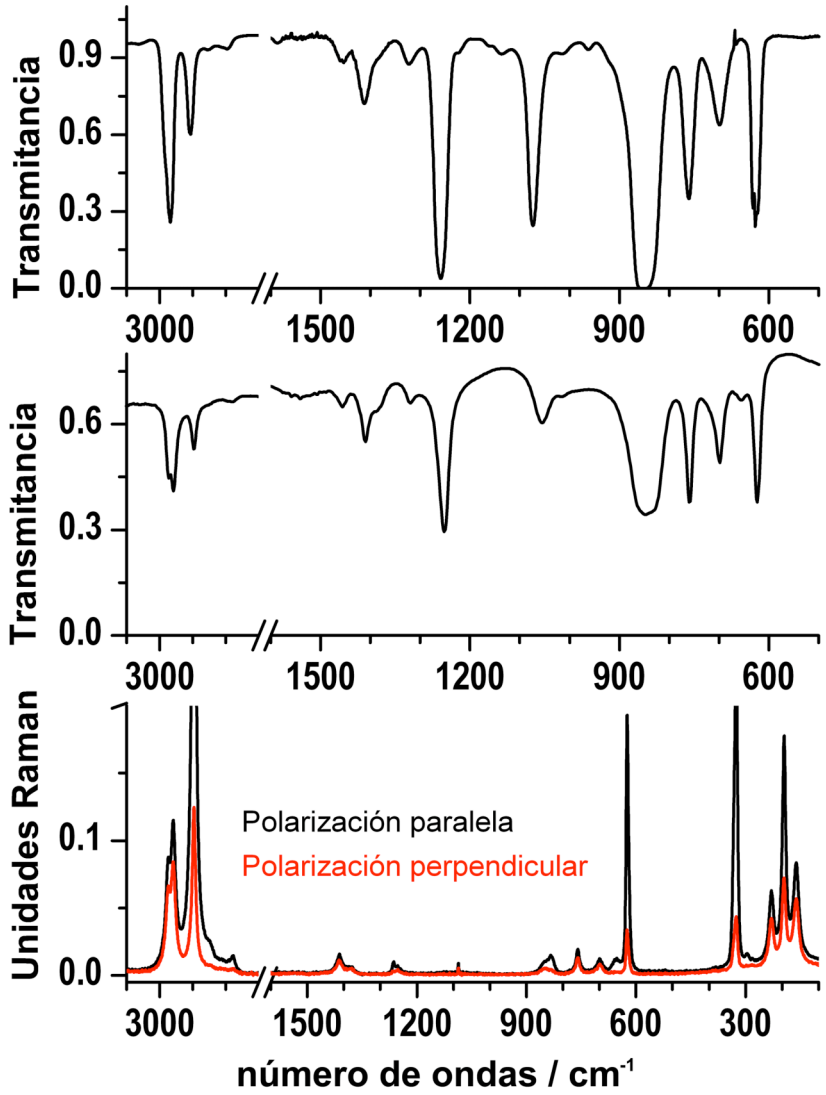


Figura III.1.10. Espectros IR de la fase gaseosa (arriba), IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el TMIS.

Tabla III.1.13. Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetiliodosilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula, tras el refinamiento de los factores de escala, y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal.

	Experimental[a]			B3LYP (Escalado)		Descripción[b,c]
	IR gas	IR líquido	Raman líquido	LanL2DZdp	6-311G**	
A_1						
ν_1	2967 s	2959 s	2959 s	2961	2960	$\nu_{as}CH$
ν_2	2906 m	2897 m	2896 vs, p	2892	2893	$\nu_{s}CH$
ν_3	1420 sh	-	-	1416	1417	$\delta_{as}CH_3$
ν_4	1267 sh	1252 vs	1263 vw, p	1263	1264	$\delta_{s}CH_3$
ν_5	851 vs, br	849 vs, br	850 w, p	849	850	ρCH_3
ν_6	627 m	623 s	624 m, p	627	628	νSiC
ν_7	-	-	326 m, p	326	326	$\nu SiI + \delta_{s}SiC_3$
ν_8	-	-	194 m, p	193	192	$\delta_{s}SiC_3 + \nu SiI + \rho CH_3$
A_2						
ν_9	-	-	-	2978	2978	$\nu_{as}CH$
ν_{10}	-	-	-	1391	1390	$\delta_{as}CH_3$
ν_{11}	-	-	-	677	674	ρCH_3
ν_{12}	-	-	-	135	136	τSiC
E						
ν_{13}	2980 sh	2972 s	2973 s, dp	2979	2979	$\nu_{as}CH$
ν_{14}	2967 s	2959 s	2959 s, dp	2959	2959	$\nu_{as}CH$
ν_{15}	2906 m	2897 m	2896 vs	2890	2891	$\nu_{s}CH$
ν_{16}	1413 m	1410 m	1413 w, dp	1404	1404	$\delta_{as}CH_3$
ν_{17}	1404 sh	1393 sh	-	1401	1400	$\delta_{as}CH_3$
ν_{18}	1259 s	1252 vs	1252 vw, dp	1254	1254	$\delta_{s}CH_3$
ν_{19}	851 vs, br	849 vs, br	850 w	853	855	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{20}	760 m	760 s	759 w, dp	759	759	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{21}	698 w	698 m	698 w, dp	692	689	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{22}	-	-	230 m, dp	229	228	$\delta_{as}SiC_3 + \rho CH_3$
ν_{23}	-	-	161 m, dp	161	158	$\rho SiC_3 + \delta_{as}SiC_3$
ν_{24}	-	-	-	153	155	τSiC

[a]Abreviaturas usadas: vs=muy fuerte, s=fuerte, m=media, w=débil, vw=muy débil, br=ancha, sh=hombro, p=banda polarizada, dp=banda depolarizada.
[b]Sólo se muestran contribuciones a la PEDM mayores del 10%.
[c]Símbolos utilizados: ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo, τ = torsión. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.

En la Tabla III.1.13 se recogen los valores de números de ondas a los que se observan las bandas vibracionales experimentales del TMIS que pueden asociarse con modos normales de vibración de la molécula, los valores de números de ondas calculados teóricamente para dichos modos normalesm tras la aplicación de la metodología SQMFF, y su descripción (términos mayoritarios de la PEDM). A la vista de los valores expuestos el acuerdo entre la teoría y el experimento queda evidenciado.

A continuación se discuten las partes de la asignación vibracional que han supuesto un cambio respecto a propuestas anteriores.

En lo que a la región por encima de 2950 cm^{-1} se refiere, los tres espectros vibracionales registrados en el presente trabajo muestran la presencia de dos bandas cuya posición en el espectro IR de la fase líquida es 2972 y 2959 cm^{-1}. De acuerdo con los valores calculados para los modos normales de vibración que han de aparecer en esa región, la banda a mayor número de ondas se asigna como ν_{13} (E), mientras que aquella que aparece a menor número de ondas se asigna a los modos normales ν_1 (A_1) y ν_{14} (E), cuyos valores calculados están muy próximos entre ellos.

La región en la que aparecen los modos normales de deformación asimétrica de los grupos metilo es la siguiente en discusión. En esa zona, se observan tres picos en el espectro IR de la fase gas: 1420 cm^{-1}, 1413 cm^{-1} (1410 cm^{-1} en el IR del líquido y 1413 cm^{-1} en el Raman del líquido, depolarizada) y 1404 cm^{-1} (1393 cm^{-1} en el IR del líquido). La banda de 1420 cm^{-1} se asigna a ν_3 (A_1), de acuerdo a su valor calculado tras el refinamiento de los factores de escala. Asimismo, la banda a 1413 cm^{-1} se asigna a ν_{16} (E) y la de 1404 cm^{-1} al modo normal ν_{17} (E).

Descendiendo un poco más en número de ondas, se encuentra la zona de las deformaciones simétricas de los grupos metilo. En dicha región, se observan dos picos en el IR de la fase gaseosa, el primero a 1267 cm^{-1} (1263 cm^{-1}, polarizada, en el Raman del líquido) y el segundo a 1259 cm^{-1} (1252 cm^{-1} en el IR del líquido y 1252 cm^{-1}, depolarizada, en el Raman). Atendiendo a los valores calculados para los modos normales de vibración, tras el refinamiento de los factores de escala, y los datos de polarización de las bandas Raman, la banda a más alto número de ondas se ha asignado al modo de simetría A_1, esto es, ν_4, mientras que la segunda se ha asignado a ν_{18} (E).

En las tres regiones discutidas, se ha mejorado la descripción del espectro vibracional respecto a trabajos anteriores, en que sólo se había observado una banda en cada región.

Adicionalmente, se han calculado valores para los modos normales de vibración se simetría A_2, inactivos en IR y Raman, y para el modo torsional ν_{24} (E), que no ha sido observado.

Los factores de escala refinados, obtenidos con los dos métodos teóricos empleados, para las vibraciones propias de los grupos metilo, se muestran en la Tabla III.1.14. Al contrario que los obtenidos para el resto de especies, que se presentan conjuntamente en la Tabla III.1.19, estos valores se

presentan individualmente, ya que, en cualquier caso, no podrían ser comparados con el resto, por haber sido obtenidos con distintos niveles de cálculo.

Tabla III.1.14. Factores de escala para las vibraciones propias de los grupos metilo obtenidos para el TMIS.

	Factores de escala	
	6-311G**	**LANL2DZdp**
νSiC	1.051	1.033
νSiI	0.981	0.923
νCH	0.915	0.914
$\delta^{s}CH_3$	0.929	0.936
$\delta^{as}CH_3$	0.925	0.929
ρCH_3	0.893	0.908

III.1.b.3. Análisis comparativo de los resultados del estudio vibracional de todas las especies de la serie $(CH_3)_3SiX$ con X = H, F, Cl, Br, I.

III.1.b.3.a. Resultados de la asignación vibracional

Para una mayor claridad, el espectro vibracional de las distintas especies estudiadas será dividido en regiones que serán analizadas independientemente.

III.1.b.3.a.1. Región de 3000 a 2000 cm^{-1}

En la Tabla III.1.15 aparecen los valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de las moléculas de la serie estudiada, junto con los valores de números de ondas a que son observados experimentalmente en dicha región.

Tabla III.1.15. Bandas vibracionales (en cm^{-1}) observadas experimentalmente en la región de 3000 a 2000 cm^{-1} para los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I) junto con los valores de números de ondas calculados con el método B3LYP / 6-31G* (6-311G** en el caso del TMIS) para los modos normales de vibración en dicha región y los términos más representativos de la PEDM para cada modo.

TMS		TMFS		TMCS		TMBS		TMIS		Descripción[d,e]
Exp.[a]	Esc.	Exp.[b]	Esc.	Exp.[c]	Esc.	Exp.[c]	Esc.	Exp.[c]	Esc.	
A_1										
2964	2969	2967	2970	2963	2967	2961	2964	2959	2960	$\nu_{as}CH$
2900	2900	2906	2902	2902	2898	2900	2893	2897	2893	$\nu_{s}CH$
2119	2119	-	-	-	-	-	-	-	-	νSiH
A_2										
-	2967	-	2974	-	2979	-	2980	-	2978	$\nu_{as}CH$
E										
2975*	2972	-	2976	2970	2980	2974	2981	2972	2979	$\nu_{as}CH$
2964	2967	2967	2967	2963	2964	2961	2961	2959	2959	$\nu_{as}CH$
2900	2899	2906	2900	2902	2896	2900	2893	2897	2891	$\nu_{s}CH$

[a]Datos experimentales tomados del espectro Raman de la fase líquida [bal60], excepto la banda marcada con *, que fue observada en el espectro IR de la fase gaseosa [mck99].
[b]Datos experimentales tomados del espectro Raman de la fase líquida [ten78]. [c]Datos de los espectros IR de la fase líquida registrados durante la realización de esta Memoria. [d]Sólo se muestran las contribuciones mayores del 10% a la PEDM. [e]Símbolos utilizados: ν = tensión. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.

En esta región espectral aparecen tanto los modos de tensión de los enlaces CH (divididos en asimétricas y simétricas) como la tensión del enlace SiH, en el caso de la molécula de trimetilsilano.

Con respecto a esta zona cabe reseñar el incremento en la diferencia tanto calculada teóricamente como observada experimentalmente, entre el modo de tensión asimétrica de CH, que presenta simetría E y que aparece a mayor número de ondas, y los otros dos modos normales de tensión asimétrica de CH.

Dicha diferencia, que en lo que respecta a la teoría va aumentando desde los 3 cm^{-1}, en el caso del TMS, a los 19 cm^{-1}, en el caso del TMIS (6 cm^{-1} en el caso del TMFS, 13 cm^{-1} en el del TMCS y 17 cm^{-1} en el del TMBS), se observa asimismo en los espectros experimentales.

En este trabajo, para todas las moléculas de la serie, se han asignado las bandas que aparecen a mayor número de ondas al modo normal de vibración de simetría E, calculado siempre a valores más altos, a diferencia de lo que proponían autores anteriores, que asignaban los tres modos que aparecen a números de ondas más altos a la misma banda, llegando incluso a reconocer de forma explícita sus dudas respecto al carácter de fundamental de la banda que aparecía a mayor número de ondas [mck99].

Esta circunstancia puede estar relacionada con la anteriormente comentada (sub-sección III.1.a.3.d) diferencia entre los valores calculados para las distancias de los enlaces CH que se encuentran en los

planos de simetría de la molécula y aquellos que se encuentran fuera de ellos, que, como vimos, se incrementa al ir desde el TMS hasta el TMIS.

Por otra parte, cabe mencionar el paulatino descenso en los números de ondas de los modos normales de tensión de CH simétricos, tanto en los valores teóricos como en los observados experimentalmente, al ir también desde el TMS hasta el TMIS, que pudiera asimismo estar relacionado con la mencionada diferencia estructural.

III.1.b.3.a.2. Región de 1450 a 1200 cm^{-1}

En la Tabla III.1.16 quedan recogidos los resultados para la asignación de esta región, donde aparecen los movimientos de deformación asimétrica y simétrica de los grupos metilo (a mayor y menor número de ondas respectivamente) en las especies en estudio.

Tabla III.1.16. Bandas vibracionales (en cm^{-1}) observadas experimentalmente en la región de 1450 a 1200 cm^{-1} para los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I) junto con los valores de números de ondas calculados con el método B3LYP / 6-31G* (6-311G** en el caso del TMIS) para los modos normales de vibración en dicha región y los términos más representativos de la PEDM para cada modo.

TMS		TMFS		TMCS		TMBS		TMIS		Descripción[d,e]
Exp.[a]	Esc.	Exp.[b]	Esc.	Exp.[c]	Esc.	Exp.[c]	Esc.	Exp.[c]	Esc.	
A_1										
1428*	1421	1425*	1426	1421	1424	1419	1421	1420*	1417	$\delta_{as}CH3$
1263	1262	1268	1260	1275	1266	1270	1264	1267*	1264	$\delta_{s}CH3$
A_2										
-	1403	-	1403	-	1400	-	1398	-	1390	$\delta_{as}CH3$
E										
1411	1414	1415	1415	1414	1413	1412	1410	1410	1404	$\delta_{as}CH3$
-	1405	1410	1410	-	1407	1404	1404	1393	1400	$\delta_{as}CH3$
1253	1254	1254	1254	1255	1259	1254	1257	1252	1254	$\delta_{s}CH3$

[a]Datos experimentales tomados del espectro Raman de la fase líquida [bal60], excepto la banda marcada con *, que fue observada en el espectro IR de la fase gaseosa [mck99].
[b]Datos experimentales tomados del espectro Raman de la fase líquida [ten78].
[c]Datos experimentales procedentes de los espectros IR de la fase líquida registrados durante la realización de esta Memoria.
[d]Sólo se muestran las contribuciones mayores del 10% a la PEDM
[e]Símbolos utilizados: δ = deformación. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica respectivamente.

En las cinco moléculas estudiadas en la serie, se han seguido las mismas pautas para llevar a cabo la asignación espectral de esta región obteniéndose un razonable acuerdo teoría-experimento para todas ellas.

En lo que a las deformaciones asimétricas de los grupos metilo se refiere, haciendo uso conjunto de los diferentes registros experimentales tomados en consideración, se han observado hasta tres bandas

vibracionales, que se han asignado siempre de la misma forma, es decir, la observada a mayor número de ondas al modo de simetría A_1 y las dos observadas a menor número de ondas a los dos modos de simetría E.

Igualmente se ha procedido con las dos bandas observadas asignadas a las deformaciones simétricas de los grupos CH_3, siguiendo siempre el mismo criterio, esto es, aquella observada a mayor número de ondas se ha asignado al modo de simetría A_1 y la observada a menor número de ondas al modo de simetría E.

Por otro lado, no se observan tendencias claras al aumento o al descenso entre los números de ondas calculados para los modos normales de vibración en esta región, las cuales tampoco se aprecian en el caso de las bandas observadas experimentalmente. Asimismo tampoco se observaban grandes variaciones en los parámetros geométricos de los grupos metilo (salvo los ya mencionados de las distancias CH) a lo largo de la serie, lo que puede hacernos pensar en una cierta independencia de estos modos normales respecto del heteroátomo unido al Si central.

III.1.b.3.a.3. Región de 900 a 150 cm^{-1}

En esta región espectral es en la que aparecen los movimientos esqueletales de las moléculas de la serie, siendo compleja la descripción de los modos normales que se asignan a las bandas que aparecen en esta zona. En la Tabla III.1.17 se presentan los resultados del presente estudio para dicha región.

De entre los modos normales de vibración que aparecen en ésta, son característicos los de balanceo (*rocking*) de los grupos metilo, los cuales se encuentran entre los 900 y los 680 cm^{-1} en la mayoría de los casos contribuyendo a la descripción teórica de las bandas vibracionales junto con las tensiones de SiC o incluso con la de SiF en el caso del TMFS.

Las mencionadas tensiones de los enlaces SiC aparecen (además de como contribuciones a otros modos normales) alrededor de los 630 cm^{-1} en todas las moléculas de la serie.

Tabla III.1.17. Bandas vibracionales (en cm^{-1}) observadas experimentalmente en la región de 900 a 150 cm^{-1} para los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I) junto con los valores de números de ondas calculados con el método B3LYP / 6-31G* (6-311G** en el caso del TMIS) para los modos normales de vibración en dicha región y los términos más representativos de la PEDM para cada modo.

TMS		TMFS		TMCS		TMBS		TMIS		Descripción[d,e]
Exp.[a]	Esc.	Exp.[b]	Esc.	Exp.[c]	Esc.	Exp.[c]	Esc.	Exp.[c]	Esc.	
A_1										
-	-	895	910	-	-	-	-	-	-	$\rho CH_3+\nu SiF$
853	857	-	-	848	851	848	853	849	850	ρCH_3
-	-	770	760	-	-	-	-	-	-	$\nu SiF+\rho CH_3$
624	622	618	608	636	640	631	637	623	628	νSiC
-	-	-	-	471	470	-	-	-	-	$\nu SiCl$
-	-	-	-	-	-	376	376	-	-	$\nu SiBr+\rho SiC_3$
-	-	-	-	-	-	-	-	326*	326	$\nu SiI+\rho SiC_3$
252	251	242	237	-	-	-	-	-	-	$\delta_s SiC_3+\rho CH_3$
-	-	-	-	228	227	212*	210	-	-	$\delta_s SiC_3$
-	-	-	-	-	-	-	-	194*	192	$\delta_s SiC_3+\nu SiI+\rho CH_3$
A_2										
-	650	-	660	-	660	-	659	-	674	ρCH_3
-	143	-	133	157**	156	-	156	-	136	τSiC
E										
905	901	-	-	-	-	-	-	-	-	$\rho SiC_3+\rho CH_3$
-	-	852	870	848	854	848	857	849	855	$\rho CH_3+\nu SiC$
831	829	-	-	-	-	-	-	-	-	ρCH_3
-	-	756	760	760	760	760	758	760	759	$\rho CH_3+\nu SiC$
711	712	-	-	-	-	-	-	-	-	νSiC
-	-	-	-	696	686	-	-	-	-	ρCH_3
-	-	695	686	-	-	698	684	698	689	$\rho CH_3+\nu SiC$
616*	594	-	-	-	-	-	-	-	-	$\rho CH_3+\rho SiC_3$
-	-	291	290	-	-	-	-	-	-	$\rho SiC_3+\delta_{as} SiC_3$
216	216	-	-	243*	246	-	-	230*	228	$\delta_{as} SiC_3+\rho CH_3$
-	-	-	-	-	-	235*	232	-	-	$\delta_{as} SiC_3+\rho SiC_3$
-	-	205	197	187*	183	174*	170	161*	158	$\rho SiC_3+\delta_{as} SiC_3$
-	155	-	150	170**	171	-	174	-	155	τSiC

[a]Datos experimentales tomados de referencia [bal60]: Raman de la fase líquida, excepto la banda marcada con *, observada en el IR de la fase sólida.

[b]Datos experimentales tomados del espectro Raman de la fase líquida [ten78].

[c]Bandas observadas en los espectros IR de la fase líquida excepto: bandas marcadas con * (Raman de la fase líquida) y marcadas con ** observadas en el espectro INS [rat76]

[d]Sólo se muestran las contribuciones mayores del 10% a la PEDM

[e]Símbolos utilizados: ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo, τ = torsión. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.

Tal vez debido a las diferentes contribuciones que, dependiendo de la molécula estudiada, aportan otros movimientos vibracionales al modo normal de tensión del SiC, no puede hablarse de una tendencia clara al crecimiento o decrecimiento del número de ondas tanto calculado como observado experimentalmente para él.

Por el contrario, en el caso de la tensión de SiX (X = F, Cl, Br, I) sí que se puede hablar de un claro desplazamiento hacia menores números de ondas, desde los 770 cm^{-1} en TMFS hasta los 326 cm^{-1} en el TMIS, a los que son observados estos modos normales conforme nos movemos en la serie (recordemos que la tensión SiH aparecía alrededor de 2100 cm^{-1}).

Las restantes bandas observadas (600 – 175 cm^{-1}) se asignan a modos normales que presentan contribuciones de las deformaciones y balanceos (*rocking*) del grupo SiC_3 e incluso de los mencionados balanceos (*rocking*) de los grupos CH_3.

Para finalizar, los modos normales de torsión del enlace SiC son calculadas en torno a los 175 – 150 cm^{-1}, existiendo sólo evidencia experimental de los de la molécula de TMCS, obtenida en el estudio de su espectro de Dispersión Inelástica de Neutrones (INS) [rat76].

A la vista de los resultados, también en esta región del espectro, se evidencia que el seguir unas mismas directrices para llevar a cabo la asignación de todas las moléculas de la serie estudiada, conduce a una descripción coherente de los hechos experimentales desde la teoría.

III.1.b.3.b. Bandas experimentales no asignadas a transiciones fundamentales de los modos normales de vibración

En esta sub-sección van a presentarse los resultados de la asignación de las restantes bandas observadas en los espectros experimentales de las moléculas de la serie estudiada que no han podido asignarse a transiciones fundamentales de los modos normales de vibración, esto es, aquellas que han sido asignadas a bandas sobretono, combinación, diferencia o simplemente a la presencia de impurezas que se sabe que son habituales en este tipo de muestras. Todas ellas aparecen recogidas en la Tabla III.1.18, donde se hace una propuesta de asignación para las mismas.

Tabla III.1.18. Bandas vibracionales (en cm^{-1}) observadas en los espectros de la familia $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I) que no han sido asignadas a transiciones fundamentales de los modos normales de vibración.

TMS[a]	FTMS[b]	CTMS[c]		BTMS[c]		ITMS[c]		Descripción[d]
IR gas	IR gas	IR gas	IR liq.	IR gas	IR liq.	IR gas	IR liq.	
2827	-	-	-	-	-	-	-	$2\nu_{16}$
-	-	-	2790	-	-	-	-	$\nu_{14} - \nu_{24}$
-	-	-	-	-	-	-	2779	$2\nu_{10}$
-	-	-	-	-	-	-	2662	$\nu_{16} + \nu_{18}$
-	-	-	2498	-	-	-	-	$\nu_1 - \nu_7$
-	-	2118	2112	-	-	-	2112	$\nu_{16} + \nu_{21}$
-	-	2022	2016	-	2012	2015	2012	$\nu_{18} + \nu_{20}$
1965	-	1957	1951	-	1948	-	-	$\nu_{18} + \nu_{21}$
-	-	-	-	1588	-	-	-	$\nu_{16} + \nu_{23}$
1883	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_5 + \nu_7$
-	-	1899	1890	-	-	-	-	$\nu_3 + \nu_7$
1467	-	-	-	-	-	-	-	$\nu_{18} + \nu_{23}$
-	1450	1456	1454	1453	1453	1454	1456	$\nu_{20} + \nu_{21}$
1330	-	1335	1335	1327	-	1322	1319	$2\nu_{11}$
-	-	-	1261	-	-	-	-	HMDSO[e]
-	-	1074	1059	1074	1058	1075	1056	

[a]Datos experimentales tomados de referencia [bal60]
[b]Datos experimentales tomados de referencia [ten78]
[c]Datos experimentales obtenidos durante el desarrollo de este trabajo.
[d]La numeración de los modos normales se encuentra recogida en Tablas III.1.9 a III.1.13.
[e]HMDSO = hexametilsiloxano

A la vista de los resultados presentados en la Tabla III.1.18, se aprecia que incluso para estas bandas pueden proponerse asignaciones que varían poco entre las distintas moléculas de la serie.

Mención especial merecen las bandas observadas en los espectros de todas las moléculas (a excepción del TMFS) alrededor de 1330 cm^{-1}, asignadas como el primer sobretono del modo normal ν_{11} (A_2 y por tanto inactivo tanto en IR como en Raman), cuyo número de ondas calculado para su transición fundamental es en todos los miembros de la familia aproximadamente 650 cm^{-1} (veánse Tablas III.1.9 a III.1.13).

Además de estas bandas, en los espectros registrados en este trabajo para TMCS, TMBS y TMIS, se observan evidencias de la presencia de hexametildisiloxano (abreviadamente HMDSO, de fórmula $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$), una impureza que es común en este tipo de muestras y que procede de la hidrólisis y posterior condensación de dos moléculas de derivados trimetilsilílicos, sustancias que presentan una marcada tendencia a reaccionar con el agua atmosférica. En concreto la banda que se observa por encima de 1000 cm^{-1}, está documentada como la banda de tensión de SiOSi en esta molécula [laz80].

III.1.b.3.c. Factores de escala obtenidos para la parte alquílica de toda la serie de moléculas con fórmula (CH3)3SiX (X=H, F, Cl, Br)

Como se ha comentado a lo largo del desarrollo de esta Memoria, el uso de la metodología SQMFF ha proporcionado soporte teórico a la asignación de los espectros vibracionales de las especies en estudio. Asimismo, ha posibilitado la obtención de dos conjuntos de factores de escala refinados, uno para cada nivel de cálculo empleado, es decir B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff, específicos para compuestos alquilsilílicos.

En la Tabla III.1.19 se recogen los valores obtenidos para los factores de escala asociados a la parte metílica de la familia de compuestos en estudio, exceptuando los anteriormente recogidos en la Tabla III.1.14 obtenidos para el derivado TMIS, que por haber sido calculados para conjuntos de base distintos no pueden ser comparados ni promediados con los de los demás compuestos de la serie.

Puede observarse que existe un excelente acuerdo entre los factores de escala refinados para las cuatro moléculas en estudio. La uniformidad entre los valores obtenidos ha permitido calcular valores promedio para la familia. Estos podrán ser útiles para llevar a cabo estimaciones teóricas de los espectros vibracionales de otros compuestos similares, que por sus características (inestabilidad, tendencia a la hidrólisis y autocondensación) hagan difícil la obtención de datos experimentales. Tal es el caso de silanoles y metóxidos de silicio que, como ya se ha comentado, son precursores e intermedios en reacciones sol-gel de compuestos organosilícicos de interés industrial y para cuya monitorización las espectroscopías IR y Raman son herramientas útiles y de extendido uso ([bri89], [hen90] y referencias allí).

Adicionalmente, se da la circunstancia de que los modos de deformación de los enlaces SiOH y SiOC y tensión de SiO, que son las bandas más comúnmente empleadas para el seguimiento de la evolución de tales reacciones suelen aparecer en la misma región que los modos que podrán ser calculados con ayuda de los factores de escala que aquí se presentan.

Tabla III.1.19. Valores refinados para los factores de escala[a] de la parte metílica de la serie de compuestos con fórmula $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br) a los niveles B3LYP / DZP+diff y B3LYP / 6-31G*.

	TMS	TMFS	TMCS	TMCS	Promedio
	B3LYP / DZP+diff				
νSiC	1.028	1.050	1.030	1.036	1.036
νCH	0.915	0.913	0.911	0.909	0.912
δ_sCH3	0.935	0.924	0.936	0.936	0.933
δ_{as}CH3	0.938	0.946	0.945	0.942	0.943
ρCH3	0.910	0.896	0.907	0.902	0.904
	B3LYP / 6-31G*				
νSiC	1.061	1.083	1.064	1.067	1.069
νCH	0.908	0.907	0.904	0.903	0.905
δ_sCH3	0.888	0.875	0.889	0.892	0.886
δ_{as}CH3	0.888	0.895	0.896	0.893	0.893
ρCH3	0.861	0.855	0.858	0.862	0.859

[a]Símbolos: ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo (*rocking*). Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.

III.1.c. Estudio teórico de la estructura molecular y electrónica y del espectro vibracional del trimetilsilil-vinil-éter, $(CH_3)_3SiOCHCH_2$.

III.1.c.1 Generalidades

Las especiales características de la molécula de trimetilsilil-vinil-éter (o trimetilviniloxisilano, TMVOS) respecto a los trimetilsilil-halo derivados, cuyo estudio ha sido presentado con anterioridad, motivaron un análisis más detallado de su estructura molecular y electrónica y de su espectro vibracional.

La principal diferencia de este sistema respecto al resto de componentes de la familia radica en la existencia de dos conformaciones estables dependientes de la posición relativa del grupo vinilo respecto de la parte trimetilsilílica de la molécula, que se muestran en la Figura III.1.11.

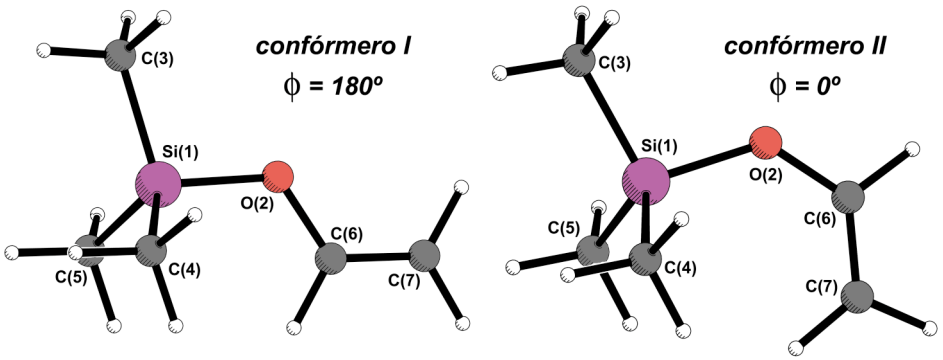


Figura III.1.11. Representación gráfica y numeración atómica de la estructura molecular de los confórmeros antiperiplanar y synperiplanar del trimetilsilil-vinil-éter.

Como será discutido a continuación, y fue previamente establecido experimentalmente, dichas conformaciones dependen del valor del ángulo torsional ϕC(3)SiOC(6), que puede ser próximo a 180° (o exactamente 180°), dando lugar a una estructura en la que el grupo vinilo está en posición antiperiplanar respecto al mencionado enlace C(3)Si. Si, por el contrario, el valor de la mencionada torsión es 0°, obtenemos una conformación en que el grupo vinilo se sitúa en posición synperiplanar respecto al enlace C(3)Si.

Cabe mencionar que el estudio que se hizo incluyó a otros éteres vinílicos análogos, en concreto al silil-vinil-éter, metil-vinil-éter y tert-butil-vinil-éter, con el objeto de poder dar una descripción más general del comportamiento del grupo vinilo en este tipo de éteres.

No obstante, en esta Memoria nos centraremos en los resultados concernientes al trimetilsilil derivado, que serán expuestos a continuación.

III.1.c.2. Estudio de la estructura molecular y electrónica y análisis conformacional del trimetilsilil-vinil-éter

III.1.c.2.a. Antecedentes

La existencia de dos conformaciones estables de la molécula de TMVOS fue constatada por primera vez por Lazarev y colaboradores [laz71], en su estudio del espectro IR y Raman de la fase líquida de la especie. En ese trabajo se propuso la estructura antiperiplanar como la más estable.

Posteriormente, Dédier y colaboradores [ded74], en un estudio en el que presentaron los espectros IR y Raman de la fase líquida del TMVOS y sus derivados deuterados $(CD_3)_3SiOCHCH_2$ y $(CH_3)_3SiOCDCD_2$, defendieron la existencia también de dos conformaciones, de las cuales la mayoritaria sería una anticlinal (sin especificar el valor de ϕ) mientras que la estructura synperiplanar sería la menos estable.

No obstante, los mismos autores [ded82], apoyándose en cálculos en coordenadas normales para la molécula, señalaron que el confórmero mayoritario era realmente el antiperiplanar (ϕ = 180°) de acuerdo con Lazarev y colaboradores [laz71].

Conclusiones similares se extraen del estudio de la estructura molecular de la especie llevado a cabo por Shen [she79] mediante Difracción de Electrones. Este autor también propone la estructura antiperiplanar

como la más estable, aunque el valor experimental para ϕ es de 164°, el mismo autor atribuye la desviación de este valor desde 180° a efectos de *shrinkage* (desviaciones en la medida de las distancias de enlace en difracción de electrones debidos a las vibraciones moleculares). En cuanto al confórmero menos abundante propone uno anticlinal con ϕ = 41°.

De la bibliografía puede extraerse una visión global que indica que, aunque parece mayoritariamente extendida la hipótesis del confórmero antiperiplanar como el más abundante, se apunta la existencia de un segundo confórmero anticlinal, aunque la estructura de este último no queda clara, razón que, junto con la total ausencia de cálculos mecano-cuánticos que traten el problema, ha motivado el presente estudio.

III.1.c.2.b. Métodos teóricos

Para estudiar la preferencia estructural del sistema, se optimizó la estructura molecular del los confórmeros syn y anti del TMVOS y se calculó su espectro vibracional empleando para este fin los métodos B3LYP ([lee88], [bec93], [ste93]) y MP2 [mol34] con una serie de bases.

Esta estrategia posibilitó hacer un estudio comparativo de la dependencia los resultados obtenidos con el método y la base empleada. Concretamente, las bases utilizadas fueron las de tipo Pople denominadas 6-31G*, 6-311G** y 6-311++G** [heh86] y las de tipo Dunning denominadas cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ ([dun89], [ken92]).

Los cálculos mecano-cuánticos discutidos fueron llevados a cabo con el programa Gaussian03 [gau03].

Los diferentes resultados arrojados por las distintas aproximaciones teóricas empleadas fueron analizados en clave de la estructura electrónica calculada, llevándose a cabo para este fin cálculos de localización electrónica mediante la metodología NBO [ree88]. Para realizar dichos cálculos se utilizó el programa NBO 3.1 [gle88] implementado en Gaussian03 [gau03].

III.1.c.2.c. Resultados: estructura teórica y análisis conformacional

En la Tabla III.1.20 se presentan las energías relativas para los dos confórmeros de TMVOS calculadas con los métodos B3LYP y MP2.

Tabla III.1.20. Valor de los ángulos de la torsión C(3)SiOC(6) (ϕ, en grados) y diferencias en energía electrónica (ΔE_e, en kcal mol^{-1}) calculados para los dos confórmeros del TMVOS que son mínimos de su superficie de energía potencial, a todos los niveles de cálculo empleados[a].

	6-31G*	6-311G**	6-311++G**	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ
	B3LYP				
ϕ I	173.7	180.0	180.0	180.0	180.0
ϕ II	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ΔE_e	0.166	0.120	0.216	0.074	0.470
	MP2				
ϕ I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ϕ II	153.9	175.5	152.0	180.0	180.0
ΔE_e	0.201	0.394	0.244	0.541	0.426

[a]I denota al confórmero más estable y II al confórmero menos estable.

Como puede apreciarse, existe una clara diferencia entre los métodos B3LYP y MP2 a la hora de predecir el confórmero de mínima energía de la molécula. Mientras que el método B3LYP se decanta por señalar al confórmero antiperiplanar como el mayoritario, el método MP2 calcula al confórmero synperiplanar como más estable.

Por otra parte, cabe señalar que unánimemente se apunta a 0° como el valor de la torsión C_3SiOC en el confórmero synperiplanar. Sin embargo, existe cierta variabilidad en el valor determinado para dicha torsión en el otro confórmero. Los resultados parecen apuntar a que el aumento en la calidad de la base acerca el valor del ángulo a 180° (conformación antiperiplanar) mientras que con bases más pequeñas se predice una estructura anticlinal (ϕ < 180°), con los dos métodos empleados.

En cualquier caso, los resultados con el método B3LYP están de acuerdo con los datos experimentales, justo lo contrario que en el caso del método MP2, que presenta una clara preferencia por el confórmero synperiplanar.

En la Tabla III.1.21 se muestran los valores de los parámetros geométricos más significativos calculados para los dos confórmeros y se comparan con los valores experimentales determinados para el TMVOS mediante Difracción de Electrones en Fase Gaseosa [she79].

Tabla III.1.21. Parámetros geométricos calculados para los dos confórmeros del trimetilsilil-vinil-éter con los métodos B3LYP / 6-31G*, B3LYP / aug-cc-pVDZ y MP2 / aug-cc-pVDZ, comparados con los valores determinados experimentalmente.

	Confórmero I (ϕ = 180°)[a]			Confórmero II (ϕ = 0°)			Exp.[b]
	B3LYP		MP2	B3LYP		MP2	
	6-31G*	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	6-31G*	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	
$rSiC_3$	1.877	1.876	1.876	1.879	1.879	1.879	1.864
$rSiC_{4,5}$	1.886*	1.886	1.886	1.886	1.886	1.886	
rSiO	1.692	1.723	1.728	1.700	1.724	1.731	1.663
rOC_6	1.362	1.360	1.371	1.358	1.355	1.365	1.355
rC=C	1.333	1.337	1.350	1.336	1.341	1.354	1.340
$\angle C_3SiO$	104.3	103.6	103.7	103.4	102.5	102.3	107.0
$\angle C_{4,5}SiO$	109.7*	109.2	108.9	110.3	110.2	110.1	
$\angle C_3SiC_{4,5}$	111.4*	111.9	112.2	110.7	111.0	110.9	-
$\angle C_4SiC_5$	110.4	110.8	110.6	111.3	111.7	112.1	-
$\angle SiOC_6$	126.7	124.8	120.7	131.1	129.9	125.9	133.0
∠OCC	122.9	123.0	122.5	128.4	128.5	127.9	122.8

[a]El valor del ángulo torsional para B3LYP / 6-31G* no es 180° sino 173.7°. Al no presentar simetría, los valores marcados con * son valores promedio.
[b]Datos experimentales obtenidos mediante Difracción de Electrones en fase Gaseosa [shen79]

Tanto la estructura synperiplanar como la antiperiplanar tienen un plano de simetría en el que está contenido el grupo vinilo que hace a ambas estructuras presentar simetría C_s.

Como puede verse, los parámetros que marcan la diferencia entre los diferentes confórmeros son los ángulos SiOC y OCC para los que, independientemente del método empleado, se calcula una diferencia en torno a los 5° (son mayores en el caso del confórmero synperiplanar). Se observa también que en ambos confórmeros el ángulo SiOC es calculado alrededor de 4° mayor con B3LYP que con MP2 (usando para ambos métodos la misma base, aug-cc-pVDZ).

La preferencia por una determinada conformación vendrá dada por la magnitud de las interacciones entre los átomos no enlazados de la molécula, y más en concreto por las repulsiones entre el grupo vinilo y la parte trimetilsilílica. Para analizar estas diferencias se llevaron a cabo cálculos de localización electrónica empleando la metodología NBO.

El análisis NBO de las cargas situadas sobre los átomos de C de los grupos metilo y el C(6) del grupo vinilo, en el confórmero synperiplanar, revela que ambas cantidades son menores cuando se emplea la aproximación MP2 (-1.178 u.a. y -0.549 u.a. respectivamente) que cuando se calculan con el método B3LYP (-1.183 u.a. y -0.567 u. a.). Esta diferencia supondría que con B3LYP las mencionadas repulsiones electrostáticas calculadas fueran mayores que aquellas obtenidas con MP2, lo que justificaría asimismo el menor valor (alrededor de 4°) calculado para el enlace SiOC con MP2 que con B3LYP.

Teniendo en cuenta las pequeñas diferencias de energías calculadas para ambos confórmeros, las leves diferencias en la manera de describir las repulsiones electrostáticas que van a controlar la preferencia estructural podrían explicar la errónea predicción del método MP2.

III.1.c.3. Estudio del espectro vibracional del trimetilsilil-vinil-éter

III.1.c.3.a. Antecedentes

Como se ha mencionado con anterioridad, existen varios antecedentes en la bibliografía de intentos de asignación del espectro vibracional del TMVOS. Lazarev y colaboradores [laz71] obtuvieron el espectro IR y Raman de la fase líquida de la especie. En su trabajo se habla de la desaparición o, en algunos casos, disminución de la intensidad de ciertas bandas que aparecían en el espectro del líquido, al registrar el espectro IR en fase sólida (-180ºC) de la especie. Estas bandas fueron asignadas al confórmero minoritario, que para estos autores era el synperiplanar.

Los espectros de la fase líquida fueron registrados de nuevo por Dédier y colaboradores [ded82], junto con aquellos de sus derivados deuterados $(CD_3)_3SiOCHCH_2$ y $(CH_3)_3SiOCDCD_2$. En ambos trabajos de hace una propuesta de asignación basada en cálculos en coordenadas normales.

Los datos experimentales disponibles desde la bibliografía han sido utilizados para llevar a cabo la revisión de la asignación vibracional del TMVOS. Dicho estudio está motivado por dos factores principales: por una parte, la importancia que las evidencias espectrales tendrían para discutir la preferencia estructural de la molécula antes mencionada y, por otro, la ausencia de estudios que usen cálculos mecano-cuánticos para apoyar la asignación espectral.

III.1.c.3.b. Métodos teóricos

Los campos de fuerza calculados teóricamente al nivel B3LYP / 6-31G* para los dos confórmeros de la especie fueron escalados según la metodología SQMFF de Pulay y colaboradores ([fog85], [fog92]), para lo cual, se empezó por definir un sistema de coordenadas naturales o de Pulay [fog85], recogidas en la Tabla III.1.22, específicas para el TMVOS.

T**abla III.1.22**. Coordenadas naturales definidas para el TMVOS.

Numeración	Descripción	Definición[a]
1-3	Tensiones SiC	R_{1-3}
4-12	Tensiones CH_3	r_{4-12}
13	Tensión SiO	R_{13}
14	Tensión OC	R_{14}
15	Tensión CC	R_{15}
16-18	Tensiones CH (vinilo)	R_{16-18}
19	Deformación SiOC	χ
20	Deformación CH	$6^{-1/2}(2\lambda-\varepsilon-\eta)$
21	Balanceo CH (rocking)	$2^{-1/2}(\varepsilon-\eta)$
22	Aleteo CH (wagging)	ω_1
23	Deformación CH_2	$6^{-1/2}(2\pi-\xi_1-\xi_2)$
24	Balanceo CH_2 (rocking)	$2^{-1/2}(\xi_1-\xi_2)$
25	Aleteo CH_2 (wagging)	ω_2
26-28	Def. simétrica CH_3	$6^{-1/2}(\alpha_{1,4,7}+\alpha_{2,5,8}+\alpha_{3,6,9}-\beta_{1,4,7}-\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
29-31	Def. asimétrica CH_3	$6^{-1/2}(2\alpha_{1,4,7}-\alpha_{2,5,8}-\alpha_{3,6,9})$
32-34	Def. asimétrica CH_3	$2^{-1/2}(\alpha_{2,5,8}-\alpha_{3,6,9})$
35-37	Balanceo CH_3 (rocking)	$6^{-1/2}(2\beta_{1,4,7}-\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
38-40	Balanceo CH_3 (rocking)	$2^{-1/2}(\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
41	Def.simétrica SiC_3	$6^{-1/2}(\theta_1+\theta_2+\theta_3-\gamma_1-\gamma_2-\gamma_{3,})$
42	Def. asimétrica SiC_3	$6^{-1/2}(2\theta_1-\theta_2-\theta_3)$
43	Def. asimétrica SiC_3	$2^{-1/2}(\theta_2-\theta_3)$
44	Balanceo SiC_3 (rocking)	$6^{-1/2}(2\gamma_1-\gamma_2-\gamma_3)$
45	Balanceo SiC_3 (rocking)	$2^{-1/2}(\gamma_2-\gamma_3)$
46-48	Torsiones CSi	$9^{-1}(\tau_{1,10,19}+\tau_{2,11,20}+\tau_{3,12,21}+\tau_{4,13,22}+\tau_{5,14,23}+$ $+\tau_{6,15,24}+\tau_{7,16,25}+\tau_{8,17,26}+\tau_{9,18,27})$
49	Torsión CO	$2^{-1}(\psi+\kappa)$
50	Torsión CC	$4^{-1}(\zeta_1+\zeta_2+\sigma_1+\sigma_2)$
51	Torsión SiO	$3^{-1}(\mu_1+\mu_2+\mu_3)$

[a]Significado de los símbolos empleados: χ=def. ∠SiOC(6); λ=def.∠OC(6)C(7); ε=def. ∠H'C(6)C(7); η=def.∠H'C(6)O; π=def.∠HC(7)H; ξ=def.∠HC(7)C(6); α=def.∠HCH; β=def. ∠HCSi; θ=def. ∠CSiC; γ=def. ∠CSiY; τ=def. ϕHCSiO; ψ= def. ϕH'C(6)OSi; κ= def. ϕC(7)C(6)OSi; ζ= def. ϕHC(7)C(6)O; σ= def. ϕH'C(7)C(6)O; μ= def. ϕC(6)OSiC. Donde los C(6) y C(7) son los carbonos vinílicos y H' es el hidrógeno vinílico unido al C(6) (ver Figura III.1.11 para numeración).

Tabla III.1.23. Factores de escala empleados en el escalamiento del campo de fuerzas B3LYP / 6-31G* del trimetilsilil-vinil-éter.

Coordenada[a]	Factor de escala	Coordenada[a]	Factor de escala
ν SiC	1.092	**w CH_2**	0.972
ν SiO	1.030	**δ CH**	0.958
ν CC	0.817	**ρ CH**	0.949
ν CO	0.977	**w CH**	0.936
ν CH	0.907	**ν CH_3**	0.904
δ SiOC	0.951	**$\delta_s CH_3$**	0.879
δ CH_2	1.012	**$\delta_{as} CH_3$**	0.887
ρ CH_2	0.888	**ρ CH_3**	0.840
w CH_2	0.972	**τ CC**	0.941
δ CH	0.958		

[a]Símbolos utilizados: ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo, τ = torsión, w = aleteo. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.

Posteriormente, para los factores de escala asociados con las coordenadas de la parte alquílica del TMVOS se transferieron los valores obtenidos para ellos en el estudio de especies relacionadas. Concretamente, se emplearon los factores de escala obtenidos para el trimetilmetoxisilano (TMMS), de cuyo estudio se dará cuenta posteriormente (ver sub-apartado III.3.a), mientras que los factores de escala de la parte vinílica fueron obtenidos específicamente para el metil-vinil-éter al ajustar los valores calculados de números de onda a los observados experimentalmente. Los valores empleados se presentan en la Tabla III.1.23.

III.1.c.3.c. Resultados de la asignación vibracional

En la Tabla III.1.24 se comparan los valores experimentales de los números de ondas de las bandas vibracionales del TMVOS, junto con aquellos valores calculados para los modos normales de vibración del confórmero mayoritario (antiperiplanar, I) del TMVOS, obtenidos tras el proceso de escalamiento del campo de fuerzas, calculado al nivel B3LYP / 6-31G* y los no escalados obtenidos al nivel B3LYP / aug-cc-pVDZ. Asimismo, se incluye la propuesta de asignación de los modos normales de vibración calculados para el confórmero synperiplanar (II) a las bandas del espectro vibracional que no corresponden al confórmero mayoritario.

Tabla III.1.24. Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetilsilil-vinil-éter (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula con los métodos B3LYP / 6-31G* (escalado) y B3LYP / aug-cc-pVDZ (sin escalar) y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal.

Experimental		B3LYP		Descripción[e,f]
IR líquido[a,b,c]	Raman Líquido[d]	6-31G* (escalado)	aug-cc-pVDZ	
3118 m	3120	3112	3263	$\nu_{as}CH_2$
		3107	3259	$\nu_{as}CH_2$ (confórmero II)
		3031	3170	$\nu_{s}CH_2$ (confórmero II)
3022 w	3023	3028	3164	$\nu_{s}CH_2$
		3017	3155	νCH (confórmero II)
		2976	3119	νCH
		2975	3117	$\nu_{as}CH_3$
2963 s	2966	2969	3113	$\nu_{as}CH_3$
		2968	3113	$\nu_{as}CH_3$
		2967	3110	$\nu_{as}CH_3$
		2961	3105	$\nu_{as}CH_3$
		2959	3103	$\nu_{as}CH_3$
2904 w	2906	2900	3033	$\nu_{s}CH_3$
		2895	3030	$\nu_{s}CH_3$
		2893	3029	$\nu_{s}CH_3$
1635 vs	1634	1621	1691	νC=C
(1622 sh)	1624	1608	1673	νC=C (confórmero II)
1457 w		1450	1423	δCH_2 (confórmero II)
1446 w	1437	1446	1422	δCH_2
		1423	1439	$\delta_{as}CH_3$
1416 w	1413	1414	1437	$\delta_{as}CH_3$
		1413	1430	$\delta_{as}CH_3$
1405 sh	1407	1406	1429	$\delta_{as}CH_3$
		1406	1427	$\delta_{as}CH_3$
1394 m	1397	1401	1422	$\delta_{as}CH_3$
(1330 sh)	1327	1342	1359	δCH (confórmero II)
1320 sh	1320	1317	1346	δCH
1262 sh	1264	1264	1280	$\delta_{s}CH_3$
1253 vs		1258	1273	$\delta_{s}CH_3$
		1258	1271	$\delta_{s}CH_3$
(1202 vs)	1204	1205	1223	ν_{as}CO (confórmero II)
1180 vs	1181	1184	1194	ν_{as}CO
1019 vs	1019	1010	1024	ρCH_2
(989 s)	987	970	990	ρCH_2(confórmero II)
(962 w)		970	984	wCH(confórmero II)
946 m	948	948	964	wCH
		866	867	ρCH_3
856 sh		860	865	ρCH_3
847 vs	844	855	862	ρCH_3
		832	859	wCH_2
		820	843	wCH_2 (confórmero II)
755 s	755	760	775	ρCH_3
		749	760	ρCH_3
730 sh	730	724	723	νSiO
		701	690	τCH_2 (confórmero II)
		700	712	τCH_2

Tabla III.1.24. (continuación)				
691 m	692	693	711	νSiO(confórmero II)
		685	693	ρCH_3
		677	686	ρCH_3
		649	682	ρCH_3
616 vw	615	614	597	νSiC
(597 vw)	600	594	580	νSiC (confórmero II)
(534 w)		530	537	δCCO (confórmero II)
438 w	439	424	422	δCCO
		310	298	ρSiC_3
	284	284	267	ρSiC_3
	232	227	215	$\delta_s SiC_3$
	208	204	195	$\delta_{as} SiC_3$
		198	191	$\delta_{as} SiC_3$
		166	159	τSiC
		159	159	τSiC
		139	140	τSiC
		127	127	δSiOC (confórmero II)
		113	114	δSiOC
		73	80	τSiO (confórmero II)
		67	68	τOC (confórmero II)
		53	58	τSiO
		15	23	τOC

[a]Datos experimentales tomados de la ref [laz71]
[b]Abreviaturas usadas: vs=muy fuerte, s=fuerte, m=media, w=débil, vw=muy débil, sh=hombro.
[c]Las bandas entre paréntesis son aquellas cuya intesidad disminuye en el espectro de la fase sólida [laz71]
[d]Datos experimentales tomados de la referencia [ded82].
[e]Sólo se muestran contribuciones a la PEDM mayores del 10%.
[f]Símbolos utilizados: ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo, τ = torsión, w = aleteo. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica,respectivamente.

Puede observarse, en general, un buen acuerdo entre los valores escalados y los experimentales, acuerdo que, en el caso de los valores B3LYP / aug-cc-pVDZ, se produce principalmente por debajo de los 1000 cm^{-1}. Queda también patente que los desdoblamientos indicativos de la presencia de más de un confórmero se deben (exceptuando las tensiones de los enlaces CH y SiC) al grupo vinilo.

En la asignación, que está básicamente de acuerdo con aquella propuesta por autores previos ([laz71], [ded82]), el orden predicho por los cálculos teóricos, para los modos normales de los dos confórmeros, tiene su correspondencia en las bandas observadas experimentalmente. Asimismo, se confirman las observaciones de Lazarev y colaboradores [laz71], ya que las bandas calculadas para el confórmero II (synperiplanar) son aquellas que desaparecen al hacer disminuir la temperatura, como queda indicado en la Tabla III.1.24.

De este modo, desde un punto de vista experimental, queda argumentada también la preferencia del sistema por la estructura antiperiplanar, como predicen los cálculos a nivel B3LYP, así como la errónea predicción conformacional del método MP2.

III.1.d. Estudio teórico de la estructura molecular y electrónica y del espectro vibracional del trimetilsilanolato de potasio, $(CH_3)_3SiOK$

III.1.d.1 Generalidades

Tanto la caracterización teórica de la estructura molecular y electrónica de la especie trimetilsilanolato de potasio, como el estudio teórico-experimental de su espectro vibracional, requirieron, por las especiales características del sistema (que presenta una distribución de carga neta) del uso de métodos y estrategias distintas a las empleadas para el resto de componentes de la serie de trimetilsilil derivados, cuyo estudio está siendo presentado en el apartado III.1 de este Capítulo III.

III.1.d.2. Estudio teórico de la estructura molecular y electrónica del trimetilsilanolato de potasio

III.1.d.2.a. Antecedentes

Además de la evidente relación que, por su estequiometría, tiene con el resto de moléculas que han sido objeto de estudio hasta ahora en la presente Memoria, gran parte del interés que este sistema presenta radica en que los modelos que se han definido para llevar a cabo su investigación contienen enlaces altamente polares, del tipo M-X (donde M es un metal y X = C, O…). El estudio de las propiedades de este tipo de especies químicas ha despertado un creciente interés, como así lo demuestra el número de trabajos existentes en la bibliografía que tratan sobre las propiedades de dichos enlaces, abordados tanto desde el punto de vista experimental como teórico ([bic06], [mat06], [moh06], [pol05]).

La estructura molecular del trimetilsilanolato de potasio ha sido previamente estudiada, desde el punto de vista experimental, mediante Difracción de Rayos X (XRD) y Espectrometría de Masas.

Weiss y colaboradores [wei70] fueron los primeros en resolver la estructura cristalina de la especie mediante la interpretación del patrón de difracción de R-X del polvo cristalino (PXRD). Estos autores propusieron que la sustancia cristaliza en el sistema cúbico $P\bar{4}3m$ (R=7.9%) y se ordena formando unidades tetraméricas en que los átomos de oxígeno y potasio se disponen en los vértices de un cubo ligeramente distorsionado, estando los enlaces OSi situados en la prolongación de las diagonales de dicho cubo y adoptando los grupos trimetilsilil una conformación eclipsada. El análisis de los datos procedentes del espectro de masas de la especie posibilitó a los autores de este trabajo proponer la existencia de dichas unidades tetraméricas incluso en la fase gaseosa.

Años más tarde, Pauer y Sheldrick [pau93] redeterminaron la estructura cristalina de la especie, mediante el análisis e interpretación del patrón de Difracción de R-X del monocristal (SCXRD). También se propuso un tetrámero como unidad estructural de la sustancia, con la salvedad de que, en este caso, proponen para los grupos trimetilislil una conformación alternada (en inglés, *staggered*) causada por una rotación de 19.5° de los grupos metilo respecto de la posición propuesta por Weiss y colaboradores [wei70]. La celda unidad propuesta por Pauer y Sheldrick [pau93] contiene ocho unidades tetraméricas distribuidas en los ocho vértices de un cubo ligeramente distorsionado, dando lugar a una red centrada en la caras que pertenece al grupo espacial $F\bar{4}3c$ (R=2.27%).

Las unidades estructurales tetraméricas y las celdas unidad propuestas por cada uno de los autores, se hallan representadas en la Figura III.1.12.

Existen considerables diferencias entre las estructuras experimentales propuestas por ambos autores, principalmente el grupo espacial y la orientación relativa de los grupos trimetilsilanolato (eclipsados en la referencia [wei70] y *staggered* en la referencia [pau93]). No obstante, desde un punto de vista experimental, la estructura propuesta por Pauer y Sheldrick parece ser la más precisa, ya que da lugar a un valor mucho más bajo de la función R (bondad del ajuste, en inglés *goodness-of-fit*).

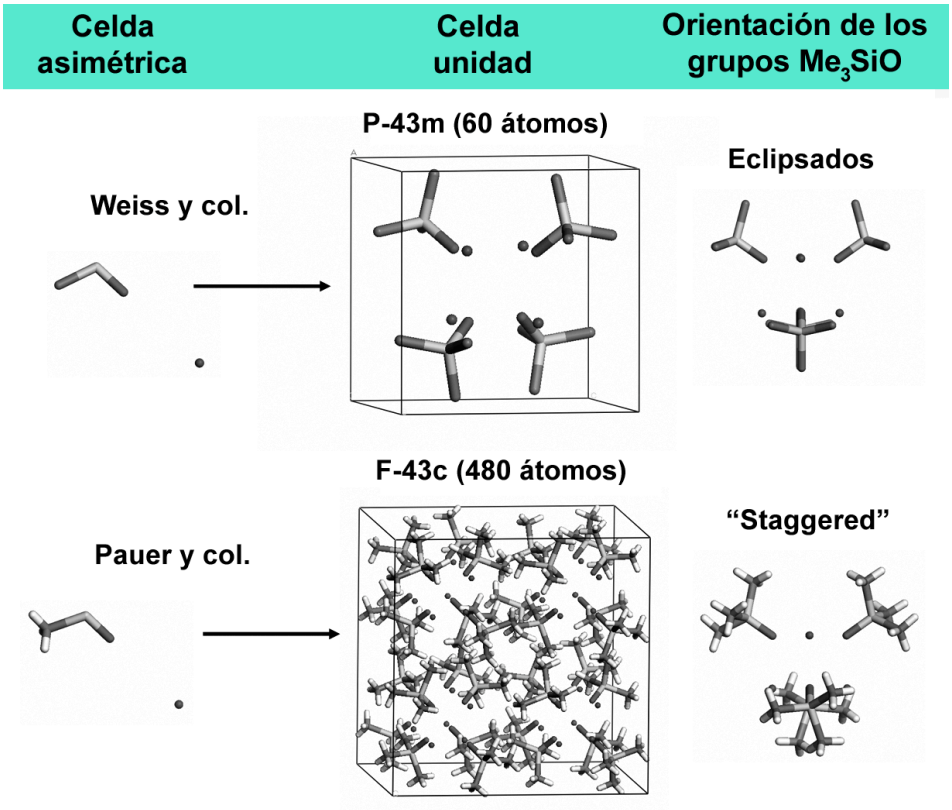


Figura III.1.12. Representación gráfica de las unidades estructurales propuestas en la bibliografía para el trimetilsilanolato de potasio y de la orientación de los grupos metilo en cada una de ellas.

El objetivo de nuestro estudio ha sido el tratar de dar validez y soporte, mediante el uso de diferentes modelos teóricos, a la posible existencia como especie aislada de las unidades tetraméricas del trimetilsilanolato de potasio, como proponen Weiss y colaboradores [wei70] a partir de datos de Espectrometría de Masas. Asimismo, se ha llevado a cabo el análisis comparativo de la eficiencia de cada uno de los modelos empleados a la hora de reproducir, a partir de cálculos mecano-cuánticos, los parámetros geométricos (distancias y ángulos de enlace) determinados experimentalmente para la especie. Finalmente, se han llevado a cabo cálculos de localización electrónica NBO [ree88] sobre cada uno de los modelos propuestos para analizar la estructura electrónica del sistema, poniendo de manifiesto el papel de los átomos de potasio como localizadores de carga y, por tanto, su papel como estabilizadores de la estructura.

III.1.d.2.b. Métodos teóricos

Para el estudio de la estructura del sistema se han utilizado tres modelos teóricos diferentes cuya definición y elección serán justificadas posteriormente.
Partiendo de los datos experimentales existentes en la bibliografía [pau93], las estructuras del anion trimetilsilanolato, la de un mónomero teórico de trimetilsilanolato de potasio y la de un *cluster* molecular simplificado, basado en los tetrámeros propuestos experimentalmente como unidad estructural de la especie ([wei70], [pau93]), fueron optimizadas empleando el método B3LYP ([lee88], [bec93], [ste93]) y la base de tipo Pople denominada 6-31+G* [heh86].

Estos cálculos fueron llevados a cabo con el programa Gaussian03 [gau03]. Los cálculos de localización electrónica NBO [ree88] sobre las estructuras optimizadas de cada uno de los modelos fueron llevados a cabo por el programa NBO 3.1 [gle88] implementado en Gaussian 03 [gau03].

III.1.d.2.c. Resultados

III.1.d.2.c.1. Modelos teóricos

El más simple de los modelos teóricos empleados ha sido el anion trimetilsilanolato, representado en la Figura III.1.13. Su estructura fue optimizada a partir de los datos experimentales existentes para los grupos trimetilsilanolato desde la bibliografía [pau93]. El cálculo a nivel B3LYP / 6-31+G* concluye que el anión presenta la estructura de un trompo simétrico perteneciente al grupo puntual de simetría C_{3v}.

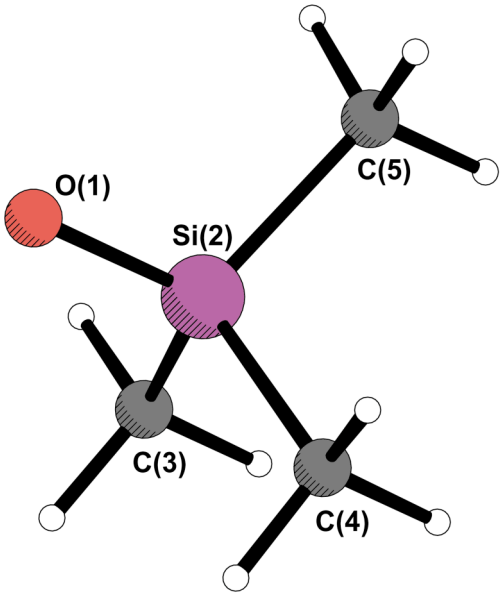


Figura III.1.13. Estructura y numeración atómica del anión trimetilsilanolato.

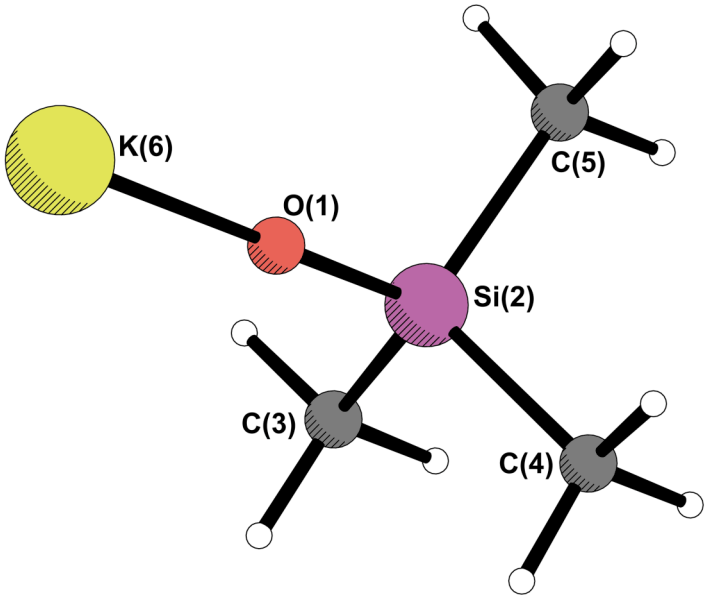


Figura III.1.14. Estructura y numeración atómica del monómero teórico de trimetilsilanolato de potasio.

El siguiente de los modelos en complejidad es el monómero de trimetilsilanolato de potasio. Su estructura se obtuvo partiendo de la previamente optimizada para el anión trimetilsilanolato, añadiéndole un átomo de potasio a la distancia experimental (2.629 Å) y liberando al sistema de restricciones de simetría.

Como resultado se obtuvo la estructura que se muestra en la Figura III.1.14, que presenta simetría C_1.

Por último, se definió un modelo de *cluster* iónico basado en los tetrámeros de trimetilsilanolato de potasio que desde la bibliografía se señalan como unidades estructurales de la especie en fase cristalina ([wei70], [pau93]) y cuya existencia como especie aislada en fase gaseosa se propone, según los resultados obtenidos por Espectrometría de Masas [wei70]. Debido al considerable tamaño del tetrámero, se definió un cluster simplificado en el que, de los cuatro grupos trimetilsilanolato supuestos, tres fueron sustituidos por grupos -SiH_3, llegándose a una estructura de estequiometría $K_4[(OSiMe_3)(OSiH_3)_3]$. Esta estrategia ha conducido a una reducción sustancial del tamaño del sistema (pasando de 60 a 33 átomos) y haciéndolo más asequible a su optimización mediante métodos mecanocuánticos.

Como punto de partida de la optimización, el grupo trimetilsilanolato y los tres grupos –SiH_3 fueron rotados aproximadamente 20° respecto a la diagonal del cubo formado por los átomos de oxígeno y potasio, adoptando una conformación "*staggered*" tal y como se propone en [pau93]. Sin embargo, los resultados de la optimización al nivel B3LYP / 6-31+G*, indican que dicha conformación no es un mínimo de la superficie de energía potencial (PES) de la especie. Por el contrario, se obtuvo como mínimo una estructura de simetría C_1 en la que tanto los grupos SiH3, como el grupo trimetilsilanolato adoptan una conformación *anti* respecto a la diagonal del cubo, tal y como se muestra en la Figura III.1.15.

Para confirmar la correcta orientación de los grupos se optimizó, al mismo nivel, la estructura de un cluster aún más simplificado de estequiometría $K_4(OSiH_3)_4$. De esta forma, se obtuvieron cuatro números de ondas imaginarios para la conformación eclipsada de los cuatro grupos –SiH_3 y ninguno para la conformación *anti*, confirmando la correcta orientación de los sustituyentes en el modelo de cluster propuesto.

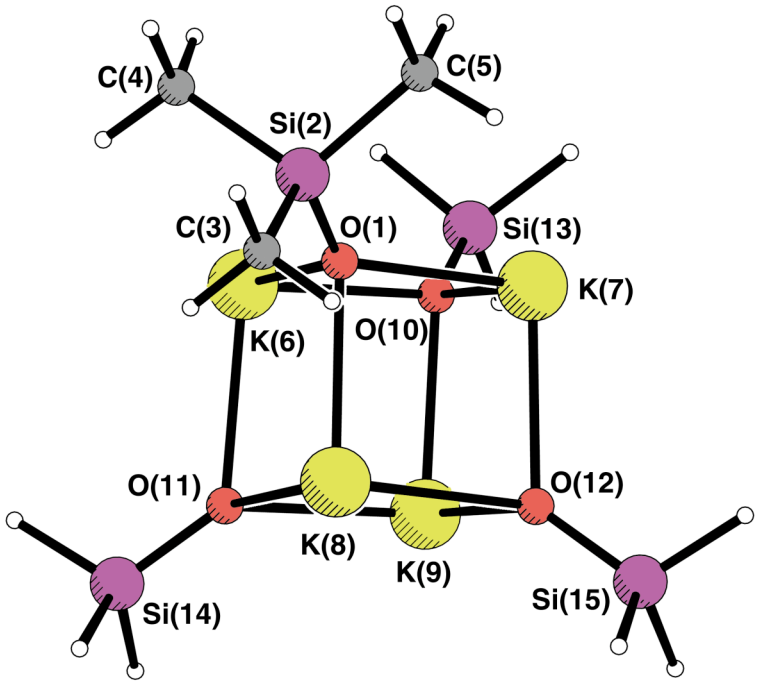


Figura III.1.15. Estructura y numeración atómica del modelo de cluster iónico simplificado de estequiometría $K_4[(OSiMe_3)(OSiH_3)_3]$.

III.1.d.2.c.2. Estructura teórica

En la Tabla III.1.25 se comparan los valores de distancias y ángulos de enlace calculados para los tres modelos al nivel B3LYP / 6-31+G* con los obtenidos experimentalmente ([wei70], [pau93]).

Puede observarse que, como norma general, los valores calculados para el anión no reproducen adecuadamente los valores experimentales. De hecho, las distancias de los enlaces SiC y los ángulos OSiC son claramente sobreestimados, mientras que los ángulos CSiC son subestimados.

Sin duda, el mejor ajuste teórico-experimental lo dan los datos del cluster modelo. Los parámetros del grupo trimetilsilanolato son reproducidos razonablemente bien, excepto tal vez las distancias de los enlaces SiO y SiC, que son ligeramente sobreestimadas. A este respecto cabe mencionar que ciertas evidencias espectroscópicas concernientes a los modos normales de tensión de ambos enlaces apuntan a los valores calculados para el cluster como los más acertados. En cualquier caso, estas evidencias serán discutidas en la siguiente sección, donde se da cuenta del estudio del espectro vibracional de la especie.

Tabla III.1.25. Comparación de los valores de los parámetros geométricos calculados para los tres modelos propuestos al nivel B3LYP / 6-31+G* con los valores obtenidos experimentalmente (distancias en angstroms y ángulos en grados).

	B3LYP / 6-31+G*			Experimental	
	Cluster lónico	Monómero	Anión	[wei70][a]	[pau93][b]
rSi_2C_3	1.907	1.912	1.936	1.81	1.879
rSi_2C_4	1.909	1.912			
rSi_2C_5	1.910	1.912			
rSi_2O_1	1.628	1.617	1.587	1.60	1.580
rSi_2O_1-OSi	3.884	-	-	3.602	3.697
rO_1K_6	2.649	2.326	-	2.601	2.629
rO_1K_7	2.653				
rO_1K_8	2.647				
$\angle O_1Si_2C_3$	111.6	112.3	114.9	110	112.5
$\angle O_1Si_2C_4$	111.7	112.3			
$\angle O_1Si_2C_5$	112.1	112.3			
$\angle C_4Si_2C_3$	107.1	106.5	103.5	109	106.3
$\angle C_4Si_2C_5$	107.1	106.5			
$\angle C_3Si_2C_5$	106.9	106.6			

[a]Datos obtenidos mediante Difracción de RX por la técnica del polvo cristalino (PXRD)
[b]Datos obtenidos mediante Difracción de RX por la técnica del monocristal (SCXRD)

Por otra parte, la distancia SiO-OSi, que representa la diagonal de las caras del cubo distorsionado formado por los átomos de O y K, es también ligeramente sobreestimada. En este caso, la diferencia respecto al valor experimental puede atribuirse a que los cálculos son realizados en fase gaseosa (para la especie aislada), mientras que la determinación experimental se hace en estado sólido, donde pueden aparecer efectos de empaquetamiento de la estructura. Del mismo modo, la conformación anti que adoptan los grupos $–SiH_3$ y trimetilsilanolato en el modelo de cluster, no se corresponde con la determinada experimentalmente en fase cristalina. En este caso, aunque la conformación anti es preferida desde el punto de vista electrónico, como demuestran los cálculos en fase gas, es posible que, el cambio en la orientación de estos grupos, aún a costa de vencer la barrera conformacional, permita un mejor empaquetamiento cristalino, y por tanto sea favorable desde el punto de vista de la energía de red.

En resumen, como puede verse en la Tabla III.1.25, los valores de los parámetros geométricos calculados tanto para el cluster modelo como para el monómero teórico de trimetilsilanolato de potasio reproducen sensiblemente mejor la estructura molecular que los obtenidos para el anión. Además, los valores experimentales obtenidos por Pauer y Sheldrick [pau93] son los que parecen estar en mejor acuerdo con la estructura teórica. En cualquier caso, queda claro que la inclusión del átomo de potasio en el sistema mejora la calidad de los resultados obtenidos. Para analizar de que manera afecta a estos, se llevó a cabo el estudio de la estructura electrónica utlizando la metodología NBO [lee88].

III.1.d.2.c.3. Estructura electrónica

Las poblaciones de los orbitales σ y σ^* de los enlaces SiC y SiO de los tres modelos estudiados se presentan en la Tabla III.1.26.

Las diferentes ocupaciones de los orbitales antienlazantes de los distintos modelos podrían explicar las diferencias en las distancias SiC y SiO calculadas para el cluster y el monómero con respecto al anión aislado (ver Tabla III.1.25). La mayor ocupación calculada para los orbitales antienlazantes de los enlaces SiC en el anión está relacionada con la existencia de interacciones estabilizantes entre estos y los pares electrónicos sin compartir del átomo de O. La magnitud de las interacciones más significativas detectadas por cálculos NBO se muestra en la Tabla III.1.27.

Sin embargo, si el contraión está presente en el modelo, la situación cambia, puesto que cierta cantidad de carga se localiza en los orbitales LP* del átomo de potasio (Tabla III.1.26).

Tabla III.1.26. Poblaciones electrónicas NBO (en unidades atómicas) de los orbitales σ y σ^* de los enlaces SiC y SiO y de los pares electrónicos sin compartir de los átomos de O en los tres modelos estudiados (B3LYP / 6-31+G*).

	Poblaciones NBO (u.a.)		
	Cluster Iónico	**Monómero**	**Anión**
σ_{Si2C3}	1.974	1.975	1.973
σ_{Si2C4}	1.974	1.975	1.973
σ_{Si2C5}	1.974	1.975	1.973
σ^*_{Si2C3}	0.071	0.072	0.099
σ^*_{Si2C4}	0.071	0.072	0.099
σ^*_{Si2C5}	0.071	0.072	0.099
σ_{Si2O1}	1.988	1.989	1.989
σ^*_{Si2O1}	0.038	0.033	0.024
$LPO_1(1)$	1.976	1.982	1.981
$LPO_1(2)$	1.914	1.910	1.858
$LPO_1(3)$	1.913	1.910	1.858
LP^*K_6	0.025	0.008	-
LP^*K_7	0.025	-	-
LP^*K_8	0.024	-	-
LP^*K_9	0.022	-	-

Esta carga procede, como se muestra en la Tabla III.1.27, de las interacciones estabilizantes que se establecen entre los pares electrónicos libres del oxígeno y el orbital enlazante del enlace SiO y los orbitales LP* del potasio. Estas interacciones pueden, además, ser responsables de la disminución en el valor calculado para el ángulo OSiC en el mónomero y el cluster, con respecto al anión.

Asimismo, los distintos valores de cargas NBO sobre los átomos de C en los tres modelos (-1.206 u.a. en el anión, -1.211 u.a. en el monómero y -1.219 u.a. en el cluster) sugieren que las repulsiones electrostáticas pueden ser responsables de los diferentes valores calculados para el ángulo CSiC, cuyo valor va disminuyendo en el sentido en que dichas cargas disminuyen.

Por otra parte, cabe señalar que en el cluster existen interacciones, de la misma naturaleza que las presentadas en la Tabla III.1.27, entre los grupos $-OSiH_3$ y los restantes átomos de potasio y que la eliminación del esquema NBO de dichas interacciones con los átomos de potasio conduce a un incremento en la energía del sistema de 22 kcal mol^{-1}.

Tabla III.1.27. Energías de estabilización de segundo orden (en kcal mol^{-1}) calculadas para las interacciones estabilizantes más significativas en los tres modelos (B3LYP / 6-31+G*). En el caso del cluster, se recogen exclusivamente las del grupo trimetilsilanolato.

	$E^{(2)}$ (kcal mol^{-1})		
	Cluster lónico	**Monómero**	**Anión**
$LP(1)O_1 \rightarrow \sigma^*SiC_3$	-	-	0.71
$LP(1)O_1 \rightarrow \sigma^*SiC_4$	-	-	0.71
$LP(1)O_1 \rightarrow \sigma^*SiC_5$	-	-	0.71
$LP(2)O_1 \rightarrow \sigma^*SiC_3$	-	12.31	-
$LP(2)O_1 \rightarrow \sigma^*SiC_4$	10.62	3.08	12.54
$LP(2)O_1 \rightarrow \sigma^*SiC_5$	7.01	3.08	12.54
$LP(3)O_1 \rightarrow \sigma^*SiC_3$	11.66	-	16.72
$LP(3)O_1 \rightarrow \sigma^*SiC_4$	1.39	9.23	4.18
$LP(3)O_1 \rightarrow \sigma^*SiC_5$	5.02	9.23	4.18
$LP(1)O_1 \rightarrow LP^*K_6$	1.97	1.79	-
$LP(1)O_1 \rightarrow LP^*K_7$	1.87	-	-
$LP(1)O_1 \rightarrow LP^*K_8$	1.95	-	-
$LP(1)O_1 \rightarrow LP^*K_9$	0.18	-	-
$\sigma SiO \rightarrow LP^*K_6$	1.26	0.15	-
$\sigma SiO \rightarrow LP^*K_7$	1.15	-	-
$\sigma SiO \rightarrow LP^*K_8$	1.25	-	-
$\sigma SiO \rightarrow LP^*K_9$	0.05	-	-

Todos estos hechos señalan el papel crucial de los átomos de potasio, como localizadores de carga, en la correcta reproducción teórica de la estructura del trimetilsilanolato de potasio, ya que la misma sólo se reproduce razonablemente bien cuando estos son tenidos en cuenta en el modelo. Asimismo, la existencia de una transferencia de carga entre los átomos de oxígeno y potasio podría conferir al enlace un cierto carácter covalente, circunstancia de la que parece haber indicios espectroscópicos (ver sección III.1.d.3.). Por otra parte, el elevado valor de la energía de desestabilización, obtenida al no tenerse en cuenta las interacciones con los átomos de potasio en el cluster, indica algún tipo de efecto cooperativo

en éste que podría contribuir a su existencia y estabilización en fase gaseosa, confirmando lo apuntado por Weiss y colaboradores [wei70], que lo detectaron mediante Espectrometría de Masas.

III.1.d.3. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional del trimetilsilanolato de potasio

III.1.d.3.a. Antecedentes

La revisión bibliográfica realizada revela la existencia de poca información acerca del espectro vibracional del trimetilsilanolato de potasio. Los datos más antiguos se encuentran en un trabajo de Tatlock y Rochow [tat52], en el que se describe la preparación de algunos silanoles y sus sales alcalinas. La mezcla de potasio y trimetilsilanol en éter anhidro posibilitó la obtención de pequeños cristales cúbicos de la sal. En dicho estudio se presentan los espectros IR de las especies sintetizadas en el rango de 1200 a 600 cm^{-1}.

Posteriormente, Schmidbaur y colaboradores [sch64a] registraron el espectro IR del sólido en suspensión de Nujol, haciendo asimismo el primer intento de asignación vibracional, también en el rango de 1200 a 600 cm^{-1}. En otro trabajo del mismo autor [sch64b], se presentan los espectros IR en Nujol de algunas especies con fórmula molecular $M^1[M^2(OSiR_3)_4]$ (con M^1 = Li, Na y K y M^2 = Al y Ga), obteniéndose alguna información adicional (aunque incompleta) del espectro vibracional del grupo trimetilsilanolato.

De este modo, el primer objetivo de este estudio fue completar la información experimental existente, para lo cual se han obtenido los primeros registros de los espectros Raman e IR en suspensión de Fluorolube de la especie y se han vuelto a obtener los espectros IR en suspensión de Nujol.

Además, se ha pretendido dar soporte teórico a la asignación vibracional mediante la realización de cálculos mecanocuánticos, para los cuales, se han usado los tres modelos que se discutieron en la sección anterior para ver la influencia de tener o no en cuenta el átomo de potasio a la hora de llevar a cabo una correcta asignación vibracional.

De este modo, se discutirá, en el caso del trimetilsilanolato de potasio, la conveniencia de la inclusión del contraion en los cálculos mecano-cuánticos de su espectro vibracional, tema que también ha sido objeto de discusión en trabajos recientes de otros autores sobre otras especies químicas ([ker05],[mez06]).

III.1.d.3.b. Detalles experimentales

La muestra comercial de trimetilsilanolato de potasio (98%, ABCR) fue recristalizada en éter anhidro, como paso previo al registro espectral.

Los espectros IR en suspensión de Nujol y Flourolube han sido registrados en el rango de 400 a 3100 cm^{-1} usando un Espectrofotómetro FT-Bruker Vector 22 perteneciente al Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Jaén. Dicho equipo cuenta con una fuente Globar y un detector DTGS. Las suspensiones de la especie en los dos disolventes fueron depositadas sobre una célula estándar de líquidos equipada con ventanas de CsI sobre las que se obtuvo el espectro.

El espectro Raman del sólido puro fue obtenido haciendo uso de un Espectrómetro Raman Bruker FT-RF100/S perteneciente a los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Jaén. El equipo cuenta con una fuente láser de Nd:YAG y un detector de Ge enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido

La resolución empleada para ambas técnicas fue de 1 cm^{-1} y se realizaron entre 50 y 200 barridos (potencia de láser 300 mW).

Debido a la reactividad de la especie estudiada, que presenta cierta tendencia a la hidrólisis y auto-condensación, las muestras fueron manejadas en atmósfera de gas inerte.

III.1.d.3.c. Métodos teóricos

Los espectros vibracionales del anión trimetilsilanolato, un monómero teórico de trimetililsilanolato de potasio y un *cluster* iónico modelo, basado en la estructura experimental de la especie (cuyas propiedades han sido estudiadas en la sección anterior), fueron calculados al nivel B3LYP ([lee88], [bec93], [ste93]) con las bases 6-31G* y 6-31+G* [heh86].

Estos cálculos fueron llevados a cabo con el programa Gaussian03 [gau03].

En el caso del anión y del monómero, los campos de fuerza fueron transformados a un sistema de coordenadas naturales o de Pulay para la implementación posterior de la metodología SQMFF ([fog85], [fog92]). Dichas coordenadas son, para el anión, similares a las que se emplearon para la serie de

derivados con fórmula molecular $(CH_3)_3SiX$ (X= H, F, Cl, Br, I) y que se presentan en la Tabla III.1.8. En el caso del monómero hubieron de definirse tres coordenadas más, la distancia OK y las deformaciones en dos planos perpendiculares del ángulo SiOK tal como se apunta en la bibliografía como estrategia a seguir para definir la deformación de ángulos lineales [cal76].

Algunos de los factores de escala asociados a las coordenadas naturales (aquellos que involucraban las vibraciones de los grupos metilo y la tensión del enlace SiO) fueron refinados partiendo del valor unidad para intentar aproximar los valores calculados, para los fundamentales de los modos normales al nivel B3LYP/6-31+G*, a los valores de las bandas vibracionales observadas en el espectro Raman del sólido puro, en el caso del anión y el monómero. Además, en el caso del monómero de trimetilsilanolato de potasio, el campo de fuerzas B3LYP / 6-31G* fue escalado (en el caso de los modos pertenecientes a la parte alquílica de la molécula) haciendo uso de los factores de escala promediados obtenidos para los compuestos de la serie de trimetilsilil derivados estudiados en el sub-apartado III.1.b. de esta Memoria (cuyos valores están recogidos en la Tabla III.1.19). En cualquier caso, los factores de escala relacionados con coordenadas en las que el átomo de potasio está involucrado han permanecido con el valor 1.000 que se les fijó de principio.

El proceso de transformación de los campos de fuerzas a coordenadas naturales, así como el refinamiento o la transferencia de los factores de escala, ha sido llevado a cabo con el programa MOLVIB 7.0 ([sun92], [sun02a], [sun02b]).

III.1.d.3.d. Resultados de la asignación vibracional

De acuerdo con su simetría C_{3v}, los 36 modos normales de vibración del anión trimetilsilanolato se agrupan según especies de simetría como sigue: 8 A_1 + 4 A_2 + 12 E. En cuanto al monómero de trimetilsilanolato de potasio y al *cluster* definidos, todos sus modos normales pertenecen a la única representación irreducible (A) del grupo puntual de simetría al que pertenecen (C_1).

Los resultados obtenidos para la asignación completa del espectro vibracional se encuentran recogidos en la Tabla III.1.28.

Tabla III.1.28. Números de ondas calculados para los modos normales de vibración del cluster iónico (B3LYP / 6-31+G*, sin escalar), el mónomero de trimetilsilanolato de potasio (B3LYP / 6-31+G*, tras el refinamiento de los factores de escala y B3LYP / 6-31G*, escalado -ver nota a pie-) y el anión trimetilsilanolato (B3LYP / 6-31+G*, tras el refinamiento de los factores de escala) comparados con los valores experimentales de las bandas vibracionales observadas en los espectros IR y Raman del trimetilsilanolato de potasio. En la columna de la derecha se muestran la propuesta de asignación con los términos más significativos de la PEDM para cada uno de los modos normales calculados.

B3LYP (no escalado)[a]	**B3LYP (escalado)**			**Experimental[d]**		**Descripción[f,g]**
				Raman Sólido	**IR Sólido[e]**	
6-31+G* Cluster iónico	**6-31+G* Monómero[b]**	**6-31+G* Anión[b]**	**6-31G* Monómero[c]**			
3090	2957	2963 (E)	2942	2951 vs	2942*	$\nu^{as}CH_3$
3086	2955		2939			
3085	2955	2961 (A_1)	2939			
3079	2952	2954 (A_2)	2937			
3075	2951	2947 (E)	2936			
3074	2951		2936			
3016	2895	2895 (A_1)	2875	2897 vs	2887*	$\nu^{s}CH_3$
3012	2891	2888 (E)	2871			
3011	2890		2871			
1503	1426	1428 (A_1)	1429	1430 sh		$\delta^{as}CH_3$
1498	1415	1413 (E)	1420	1410 m		
1498	1415		1420			
1487	1407	1408 (E)	1412			
1486	1407		1412			
1485	1402	1400 (A_2)	1410			
1315	1247	1247 (A_1)	1242	1251 w	1256 w	$\delta^{s}CH_3$
1305	1239	1239 (E)	1234	1237 w	1238 m	
1304	1239		1234			
					1169 vw	Nujol
					1154 vw	
				1061 w	1061 vw	HMDSO[h]
985	988	990 (A_1)	1058	988 w	986 sh	νSiO
					961 m	Nujol
					918 vw	
					890 vw	
					881 vw	
857	827	822(E)	817	818 m	830 s	ρCH_3 (νSiC_3)
856	827		817			
835	817	803 (A_1)	812	801 sh		
					770 vw	Nujol
759	735	738 (E)	726	736 w	736 s	ρCH_3 + νSiC_3
756	735		726			
					720 s	Nujol
656	659	654 (E)	650	670 m	668 m	νSiC_3 + ρCH_3
653	657		649	666 m	664 vw	
615	622	627 (A_2)	624			ρCH_3
584	617	618 (A_1)	608	611 vs	618 vw	νSiC_3
326	308		323	337 m		νOK
324						

Tabla III.1.28. (continuación)						
	293	288 (E)	300	287 w		ρSiC_3
	292		300			
	191	227(A_1)	200	220 m		$\delta^s SiC_3$
	188	184 (E)	188			$\delta^{as} SiC_3$
	184		187			
	164	154 (E)	164			τSiC
	158		163			
	135	124 (A_2)	144			
	31		39			$\delta SiOK$
	31		38			

[a]Sólo se muestran los números de ondas calculados para las vibraciones del grupo trimetilsilanolato.
[b]Los factores de escala obtenidos tras el refinamiento son mostrados en la Tabla III.1.29.
[c]Los factores de escala empleados se muestran en la Tabla III.1.19.
[d]Abreviaturas usadas: vs=muy fuerte; s=fuerte; m=media; w=débil; vw=muy débil; sh=hombro.
[e]Todas las bandas han sido obtenidas en el espectro IR en suspensión de Nujol excepto aquellas marcadas con *, observadas en la suspensión de Fluorolube.
[f]Sólo se muestran las contribuciones mayores del 10% a la PDM.
[g]Símbolos utilizados: ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo, τ = torsión. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.
[h]HMDSO: hexametildisiloxano ($Me_3SiOSiMe_3$)

En la Tabla III.1.28, se muestran los valores de los números de ondas escalados para el anión y el monómero, tras el refinamiento de los factores de escala, los del monómero obtenidos por transferencia de los factores de escala (ver sub-sección III.1.d.3.c. para más detalles), los valores de los números de ondas sin escalar obtenidos para el cluster iónico modelo y los números de ondas de las bandas vibracionales observadas en los espectros IR y Raman de la especie (Figura III.1.16) junto a la propuesta de asignación.

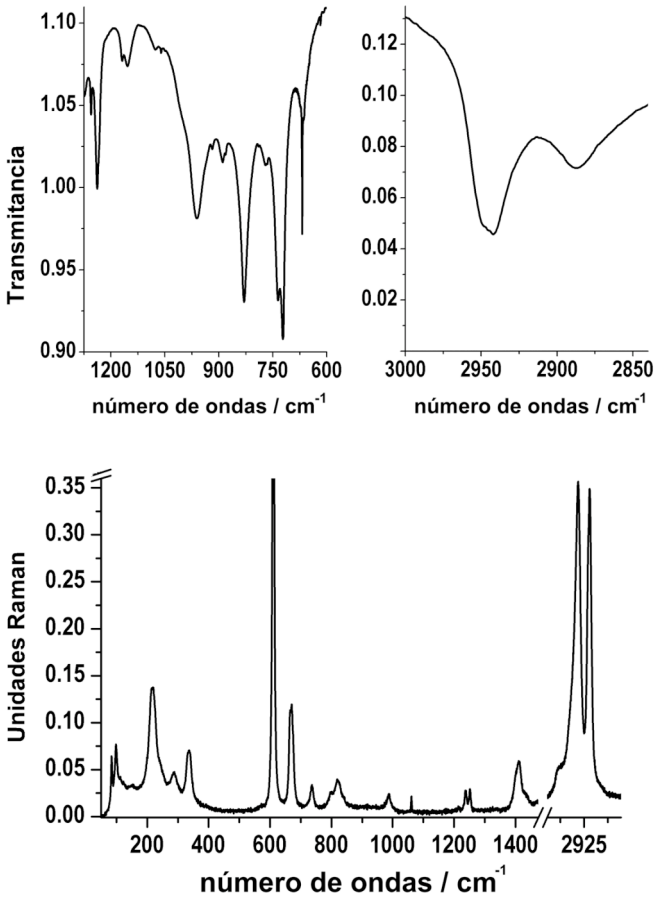


Figura III.1.16. Región de 3100 a 2800 cm^{-1} del espectro IR en suspensión de Fluorolube (parte superior derecha), región de 1300 a 600 cm^{-1} del espectro IR en suspensión de Nujol (parte superior izquierda) y espectro Raman del sólido puro en la región de 3100 a 50 cm^{-1} (parte inferior) obtenidos en la presente Memoria para el trimetilsilanolato de potasio.

Los factores de escala obtenidos tras el refinamiento, tanto para el anión como para el monómero, al nivel B3LYP/6-31+G*, están recogidos en la Tabla III.1.29.

Tabla III.1.29. Factores de escala refinados obtenidos para el campo de fuerzas calculado al nivel B3LYP / 6-31+G* para el anión trimetilsilanolato y el monómero de trimetilsilanolato de potasio.

Coordenada[a]	Factores de escala	
	Monómero	Anión
νSiO	0.930	0.837
νSiC	1.132	1.275
νCH_3	0.920	0.934
$\delta_{as}CH_3$	0.899	0.901
$\delta_{s}CH_3$	0.912	0.953
ρCH_3	0.885	0.938
$\delta_{as}SiC_3$	1.000	1.000
$\delta_{s}SiC_3$	1.000	1.000
ρSiC_3	1.000	1.000
τSiC	0.996	1.106

[a]Símbolos utilizados: ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo, τ = torsión. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.

Para una mayor claridad, los resultados obtenidos en la presente Memoria serán expuestos divididos en distintas regiones.

III.1.d.3.d.1. Región espectral de 3100 a 2850 cm^{-1}

El registro del espectro Raman de la especie, así como el de su espectro IR en suspensión de Fluorolube, ha posibilitado asignar por primera vez el espectro vibracional de esta región. Las dos bandas experimentales observadas han sido asignadas como se muestra en la Tabla III.1.28. En este caso, cabe mencionar que los números de ondas calculados para los modos normales del monómero, tras el refinamiento de los factores de escala, están ligeramente más de acuerdo con los valores experimentales que los obtenidos para el anión.

III.1.d.3.d.2. Región espectral de 1450 a 1200 cm^{-1}

Los modos normales de vibración calculados en esta región del espectro son atribuidos a los movimientos de las deformaciones de los grupos metilo. A mayor número de ondas aparecen las deformaciones asimétricas de estos grupos, alrededor de 1400 cm^{-1}. Las intensas absorciones que el Nujol presenta en esta zona, habían impedido, hasta ahora, que las bandas vibracionales observadas en ella hubieran podido ser previamente asignadas. En el espectro Raman de la especie se observan dos bandas que se asignan, como se muestra en la Tabla III.1.28, de acuerdo con sus valores calculados.
Las deformaciones simétricas de los grupos metilo aparecen a menor número de ondas, alrededor de 1250 cm^{-1}. Al contrario que en trabajos previos, donde sólo se había observado una banda en esta región [sch68a, sch68b], el perfil espectral de esta zona muestra dos bandas tanto en el IR como en el Raman, que son asignadas como queda recogido en la Tabla III.1.28.

III.1.d.3.d.3. Región espectral de 1100 a 900 cm^{-1}

Los cálculos teóricos indican que sólo ha de aparecer una banda vibracional en esta zona del espectro, concretamente aquella atribuida a la tensión del enlace SiO. Sin embargo, el espectro IR de la especie presenta un perfil muy complejo, debido al uso del Nujol, que presenta una serie de pequeñas absorciones en la región.

Así, sólo hay dos bandas observadas en el espectro Raman del sólido puro de la especie (1061 y 988 cm^{-1}) que, además, encuentran correspondencia en el espectro IR registrado en suspensión de Nujol con las dos bandas observadas a 1061 y 986 cm^{-1}, respectivamente.

La observada a mayor número de ondas, 1061 cm^{-1}, está perfectamente descrita en la bibliografía [laz80] como la banda de tensión SiO-OSi en el HMDSO, impureza que parece estar presente en la muestra. De este modo la banda a 986 cm^{-1} es asignada a la tensión del enlace SiO, de acuerdo asimismo con autores previos, que la sitúan alrededor de 970 cm^{-1} ([sch68a], [sch68b]).

Aunque la asignación parece clara, el valor obtenido, para el factor de escala asociado con la coordenada de tensión de SiO en el caso del anión, tras su refinamiento, (0.837, ver Tabla III.1.29) es bajo y posiblemente erróneo. Más razonable es el valor obtenido tras el refinamiento de los factores de escala del campo de fuerzas calculado al nivel B3LYP / 6-31+G* para el monómero, es decir, 0.930.

También es poco fiable la estimación teórica hecha para el monómero con el método B3LYP / 6-31G*, al transferírsele el valor del factor de escala obtenido para la tensión del enlace SiO en el trimetilmetoxisilano (cuya asignación será discutida más adelante), ya que calcula para la tensión de SiO un valor de 1058 cm^{-1}, muy desviado del valor experimental.

Cabe destacar, sin embargo, que el cálculo B3LYP / 6-31+G* realizado sobre el cluster iónico (sin escalar) propone un valor de 985 cm^{-1} para la banda de absorción de dicho modo normal, es decir, un valor muy cercano al experimental.

Con todo lo dicho, parece quedar de manifiesto que la inclusión del potasio en el modelo elegido para estudiar el espectro vibracional mejora sensiblemente los resultados que se obtienen.

III.1.d.3.d.4. Región espectral de 850 a 600 cm^{-1}

Las bandas que se observan en los espectros experimentales en esta región quedan asignadas a modos normales de vibración con números de ondas calculados como se muestra en la Tabla III.1.28.

Cabe destacar la zona entre 700 y 600 cm^{-1}. En el espectro Raman del sólido puro, se observan tres bandas vibracionales (670, 666, y 618 cm^{-1}), con sus correspondientes en el espectro IR en suspensión de Nujol (668, 664, 611 cm^{-1}), que fueron asignadas, como se muestra en la Tabla III.1.28, de acuerdo

con los valores de sus números de ondas calculados, a los modos normales de tensión de los enlaces SiC.

Esta propuesta de asignación conduce, no obstante, a la obtención de un factor de escala excesivamente alto en el caso del anión (1.275), en contraste con el más razonable valor que alcanza cuando se utiliza el monómero de trimetilsilanolato de potasio como modelo (1.132). También los resultados sin escalar del cálculo de números de ondas llevado a cabo sobre el cluster iónico modelo están en razonable acuerdo con los valores experimentales. De este modo también en este caso queda demostrada la conveniencia de incluir los átomos de potasio en el modelo, ya que su inclusión en él mejora sensiblemente los resultados teóricos obtenidos.

III.1.d.3.d.5. Región espectral por debajo de 350 cm^{-1}

Este es el primer intento de asignación de esta región del espectro vibracional del trimetilsilanolato de potasio, puesto que hasta ahora no se disponía de datos del espectro Raman. Como se ha mencionado con anterioridad, los factores de escala asociados a las coordenadas de los modos normales que aparecen en esta región han permanecido iguales a 1.000, es decir no han sido refinados (a excepción del modo torsional del enlace SiC).

Es interesante llamar la atención sobre la banda vibracional que aparece en el espectro Raman a 336 cm^{-1} (ver Tabla III.1.28). En el caso del monómero de trimetilsilanolato de potasio, se calcula un modo normal de vibración a 306 cm^{-1}, descrito como la tensión del enlace OK, que se corresponde con el par de bandas calculadas a 326 y 324 cm^{-1} en el cluster iónico, descritas del mismo modo (en ambos casos al nivel B3LYP / 6-31+G*). En cambio, no se calcula ninguna banda por encima de 300 cm^{-1} en esta región para el anión trimetilsilanolato.

Este hecho vuelve a ser indicativo de la necesidad de incluir al contraión (en este caso el catión potasio) en el modelo teórico empleado para llevar a cabo el cálculo del espectro vibracional del trimetilsilanolato de potasio, conclusión que, por otra parte, apunta en la misma dirección de la alcanzada en la asignación de otras bandas vibracionales de la especie (concretamente las tensiones de los enlaces SiO y SiC).

III.2. ESTUDIO DE LA SERIE DE TRIETILSILIL DERIVADOS CON FÓRMULA GENERAL $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X=Cl, Br, OH).

En el segundo apartado del Capítulo III de la Memoria se presentan los resultados obtenidos del estudio teórico-experimental de la estructura molecular y del espectro vibracional de la serie de moléculas con fórmula general $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X= Cl, Br, OH).

Así, el sub-apartado III.2.a de este abarca los resultados obtenidos del análisis conformacional teórico de las especies en estudio.

El estudio de la estructura molecular de las especies que se ha llevado a cabo, del que se dará cuenta en el sub-apartado III.2.b, ha sido meramente teórico en el caso del trietilsilanol (TESOH), mientras que ha podido abarcarse desde un punto de vista teórico y experimental para los otros dos compuestos de la familia, trietilclorosilano (TECS) y trietilbromosilano (TEBS), mediante el uso combinado de cálculos mecanocuánticos y Difracción de Electrones en Fase Gaseosa.

Posteriormente, en el sub-apartado III.2.c, se presentarán los resultados concernientes al estudio teórico-experimental del espectro vibracional que se ha llevado a cabo para todos los componentes de la serie.

III.2.a Análisis conformacional teórico de los compuestos pertenecientes a la serie $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X = Cl, Br, OH)

III.2.a.1. Generalidades

Los tres grupos etilo que poseen los compuestos de la familia, que presentan libre rotación, confieren a su estudio estructural una especial dificultad, debido a la existencia para cada una de ellas de diversas conformaciones que son mínimo de sus superficies de energía potencial. Esta incidencia ha motivado la realización de un detallado análisis de las poblaciones de dichos confórmeros en fase gaseosa, previo a la elucidación estructural.

Debido a la gran similitud existente entre las moléculas de trietilclorosilano y trietilbromosilano, el análisis para ambas especies será conjunto, mereciendo discusión aparte el trietilsilanol, por la dificultad añadida que aporta a su estudio la presencia del grupo OH.

III.2.a.1.a. Métodos teóricos

El análisis de las poblaciones en fase gaseosa de cada uno de los confórmeros de las tres moléculas de la serie se realizó mediante la implementación de la ecuación de distribución de Boltzmann, que, en términos de la energía libre de Gibbs, responde a la siguiente forma:

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \qquad \text{(III.2.1)}$$

donde N_i es la población del confórmero i, N_0 es la población del confórmero de menor energía, g_i es la multiplicidad del confórmero i, g_0 es la multiplicidad del confórmero de menor energía, ΔG es la diferencia en el valor de la energía libre de Gibbs entre el confórmero i y el confórmero de menor energía, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura: 293K en el caso del TEOH y TECS y 323K para el TEBS (las diferentes temperaturas empleadas para TECS y TEBS responden a las distintas temperaturas a las que ha sido determinada su estructura molecular mediante GED, de la cual se dará cuenta en el siguiente sub-apartado).

Los valores de la energía libre de Gibbs empleados fueron obtenidos mediante el cálculo de campos de fuerza armónicos para cada uno de los confórmeros de las tres moléculas en estudio. Para este propósito, se emplearon los métodos DFT / B3LYP ([lee88], [bec93], [ste93]) y ab initio / MP2 [mol34] con tres bases distintas, la estándar 6-31G* [heh86], la base de tipo Dunning aumentada y consistente con la correlación, conocida como aug-cc-pVDZ ([dun89], [ken92]) y la de tipo Huzinaga denominada DZP+diff ([huz65], [dun70], [dun77]), modificada para el Si, cuyo esquema de contracción es: Si, Cl(11s7p/6s4p), C(9s5p/4s2p) y H(4s/2s), aumentada con un conjunto de funciones *d* de polarización α_d(Si)=0.5, α_d(C)=0.75, α_d(Cl)=0.75 y otro de funciones *p* de polarización para el H [α_p(H)=0.75], y finalmente un conjunto de funciones difusas para H, C y Cl [α_s(H)=0.048273, α_p(C)=0.034, α_p(Cl)=0.05087 y α_s(Cl)=0.05048].

Todos los cálculos ab initio y DFT fueron realizados con el paquete de programas Gaussian03 [gau03].

III.2.a.2. Análisis conformacional teórico de las moléculas de trietilclorosilano y trietilbromosilano, $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X=Cl, Br)

En la Figura III.2.1, se muestra un ejemplo de cada una de las orientaciones posibles que los grupos etilo pueden adoptar en este tipo de moléculas.

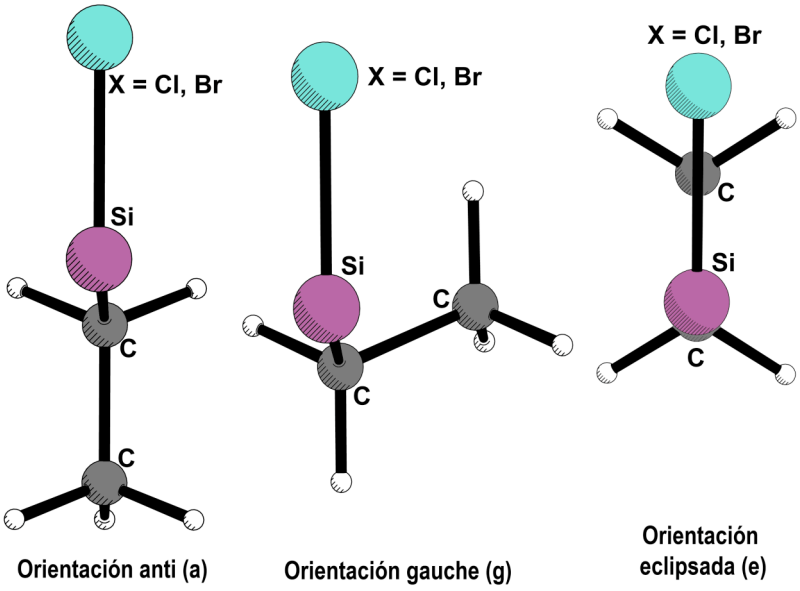


Figura III.2.1. Representación esquemática de las posibles orientaciones del grupo etilo en las especies $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X=Cl, Br)

La búsqueda de los confórmeros de TECS y TEBS fue realizada mediante la rotación de los tres grupos etilo, que pueden adoptar orientaciones *gauche* (estas orientaciones serán denotadas como g^+ o g^- dependiendo del signo del ángulo diedro ϕCCSiX respecto del plano formado por los átomos CSiX) o *anti* (a) respecto al enlace SiX (X= Cl, Br). Se ha comprobado que aquellos confórmeros conteniendo grupos etilo en orientación eclipsada (e) respecto al enlace no son mínimos de la superficie de energía potencial, ya que conllevan la aparición de números de ondas imaginarios para las deformaciones de los ángulos torsionales ϕCCSiX en los cálculos llevados a cabo para ellas, razón por la cual, estas orientaciones, no han sido tenidas en cuenta.

Cinco conformaciones distintas han sido identificadas como mínimos verdaderos de la superficie de energía potencial de las moléculas de TECS y TEBS, al no presentar ningún número de ondas imaginario al nivel MP2 / 6-31G*. Su esquema molecular se presenta en la Figura III.2.2.

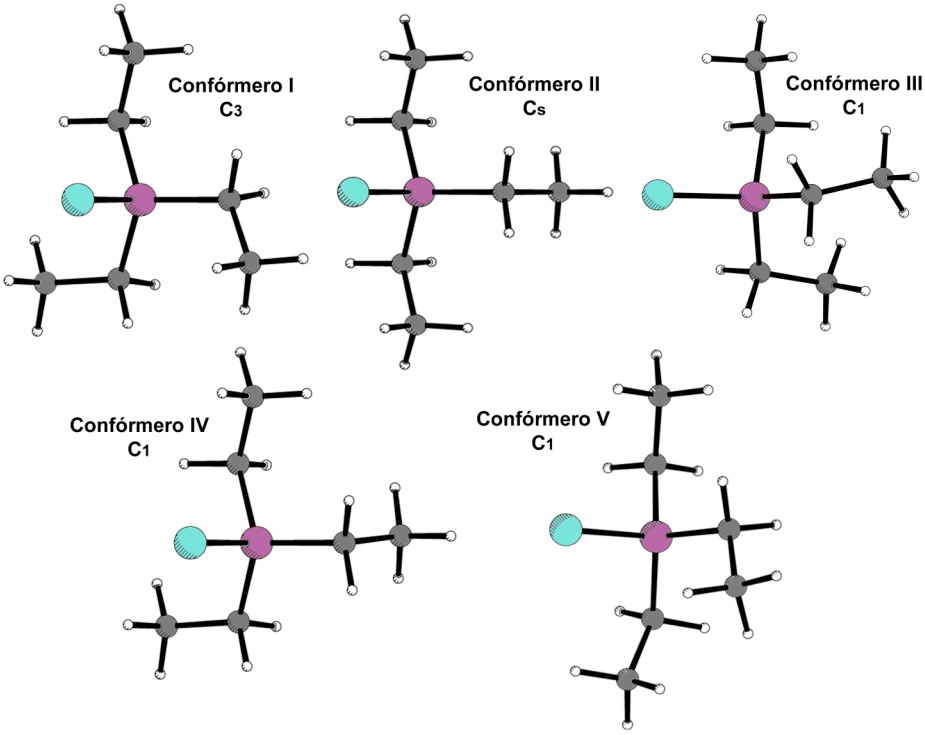


Figura III.2.2. Representación molecular de los distintos confórmeros encontrados para trietilclorosilano y trietilbromosilano

Los cinco confórmeros encontrados se definen como sigue: en el confórmero I, los tres grupos etilo presentan orientación *gauche* respecto al enlace SiX ($g^+g^+g^+$). Este confórmero pertenece al grupo puntal de simetría C_3. En el confórmero II, dos de los grupos etilo están orientados en *gauche*, quedando el otro orientado en posición *anti* respecto del enlace SiX (ag^-g^+), perteneciendo al grupo puntual de simetría C_s. El resto de los confórmeros identificados presentan simetría C_1: el confórmero III, con dos grupos etilo en posición *anti* y el otro en *gauche* (aag^+), el confórmero IV, con un grupo etilo en posición *anti* y los dos restantes en *gauche* (ag^+g^+) y por último el confórmero V con los tres grupos etilo orientados en posición *gauche* respecto al enlace SiX ($g^+g^+g^-$). Cabe mencionar que para la estructura en la que los tres grupos etilo están orientados en posición *anti* (aaa), que presentaría simetría C_{3v}, los métodos teóricos calculan un número de ondas imaginario, correspondiente a una de las torsiones de los enlaces SiC, por lo cual no ha sido tenida en cuenta.

Las energías libres de Gibbs relativas de cada uno de los cinco confórmeros de TECS y TEBS, calculadas utilizando los mencionados métodos B3LYP y MP2, y las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ, se presentan en la Tabla III.2.1.

Tabla III.2.1. Energías libres de Gibbs relativas (kJ mol^{-1}) obtenidas con todos los niveles de cálculo empleados, para los cinco confórmeros encontrados para el trietilclorosilano y trietilbromosilano.

		ΔG / kJ mol^{-1}				
		Trietilclorosilano				
		I	**II**	**III**	**IV**	**V**
B3LYP	**6-31G***	2.85	0.00	3.12	0.27	2.03
	DZP+diff	2.65	0.00	3.06	0.41	2.27
	aug-cc-pVDZ	2.70	0.00	3.60	0.21	1.80
MP2	**6-31G***	2.92	0.00	3.71	0.87	4.40
	DZP+diff	3.55	0.00	3.90	0.89	4.82
	aug-cc-pVDZ	3.44	0.00	3.99	0.91	4.14
		Trietilbromosilano				
B3LYP	**6-31G***	2.59	0.00	3.84	0.44	2.20
	DZP+diff	2.71	0.00	3.33	0.58	2.92
	aug-cc-pVDZ	2.93	0.00	3.73	0.55	2.47
MP2	**6-31G***	2.82	0.00	4.05	0.75	3.67
	DZP+diff	3.27	0.00	4.44	0.92	4.59
	aug-cc-pVDZ	2.97	0.00	4.49	0.91	3.69

Tanto el método B3LYP como el MP2 coinciden en señalar al confórmero II (C_s) de ambas moléculas como el de mínima energía. A menos de un kJ mol^{-1} de diferencia se encuentra el confórmero IV (C_1). La diferencia de energía con el resto de confórmeros está por encima de un kJ mol^{-1} y el orden de estabilidad oscila ligeramente dependiendo del método de cálculo empleado.

Aunque parece claro que hay dos confórmeros más estables que el resto y con objeto de poder tener en cuenta sus multiplicidades relativas, basadas en la simetría que posee cada uno de ellos, las poblaciones en fase gaseosa de todos los rotámeros han sido calculadas mediante el uso de la ecuación de distribución de Boltzmann (ecuación III.2.1). Los resultados obtenidos de este cálculo se presentan en la Tabla III.2.2.

Tabla III.2.2. Poblaciones de Boltzmann (%) en fase gaseosa calculadas para cada uno de los cinco confórmeros de TECS y TEBS.

		Poblaciones (%)				
		Trietilclorosilano				
		I	**II**	**III**	**IV**	**V**
B3LYP	**6-31G***	5.0	21.7	13.7	39.2	20.4
	DZP+diff	5.6	22.4	14.4	38.4	19.3
	aug-cc-pVDZ	5.3	21.5	11.3	39.8	22.1
MP2	**6-31G***	6.3	28.0	14.2	40.6	11.0
	DZP+diff	5.2	29.2	13.8	42.0	9.8
	aug-cc-pVDZ	5.3	28.5	13.0	40.8	12.3
		Trietilbromosilano				
B3LYP	**6-31G***	5.9	23.1	11.2	39.3	20.5
	DZP+diff	5.9	24.3	14.1	39.2	16.5
	aug-cc-pVDZ	5.4	24.0	12.1	39.2	19.3
MP2	**6-31G***	6.3	27.0	12.0	40.9	13.8
	DZP+diff	5.9	29.6	11.5	42.2	10.8
	aug-cc-pVDZ	6.3	28.3	10.7	40.3	14.4

Todos los métodos de cálculo empleados coinciden en señalar la mayor proporción en que ha de encontrarse el confórmero IV del trietilclorosilano y trietilbromosilano (siempre en fase gaseosa), rondando el 40%. A éste le sigue el confórmero II (alrededor del 25%). En ambos casos se observa que el método MP2, con cualquiera de las bases, les otorga mayor peso en la composición total de la fase gaseosa que el método B3LYP, siendo esa diferencia más acusada en el caso del confórmero II (alrededor de un 7% en el TECS y de un 4% en el TEBS).

El cálculo de poblaciones otorga, en cualquier caso, un menor peso al resto de los confórmeros. En la Figura II.2.3 se han representado gráficamente las poblaciones calculadas para los cinco confórmero de TECS y TEBS al nivel MP2 / aug-cc-pVDZ. A este nivel, las poblaciones calculadas para los confórmeros II (28.5 % en TECS, 28.3% en TEBS) y IV (40.8% en TECS y 40.3% en TEBS) son netamente superiores a las de los otros tres confórmeros, suponiendo conjuntamente un 69.3 % en el TECS y un 68.6% en el caso del TEBS de la composición total de la muestra en fase gaseosa.

Los porcentajes de los otros confórmeros en ningún caso exceden el 15%, obteniéndose una población del 5.3% en TECS, 6.3% en TEBS para el confórmero I, del 12.1% en TECS y 10.7% en TEBS para el confórmero III y del 12.3% en TECS y 14.4 % en TEBS para el confórmero V.

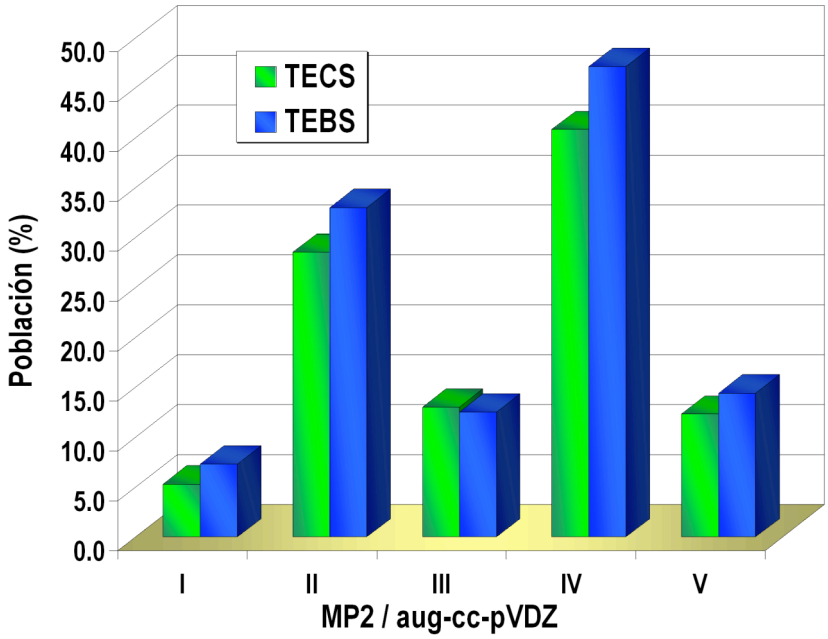


Figura III.2.3. Representación gráfica de las poblaciones de Boltzmann calculadas para los cinco confórmeros de TECS y TEBS con el método MP2 / aug-cc-pVDZ.

De estos resultados podemos concluir que los métodos teóricos otorgan un mayor peso a los confórmeros II (de simetría C_s) y IV (de simetría C_1), si los comparamos con el resto de confórmeros que han demostrado ser mínimo de la superficie de energía potencial de las moléculas de TECS y TEBS. Esta

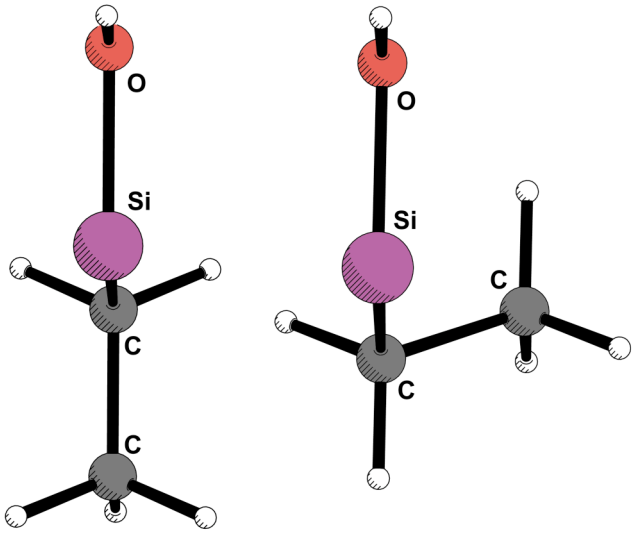
circunstancia motivará que a partir de ahora, tanto para el análisis estructural por GED como para el posterior análisis vibracional de ambas, sean estos dos confórmeros los que se tomen como referencia.

III.2.a.3. Análisis conformacional teórico de la molécula de trietilsilanol, $(CH_3CH_2)_3SiOH$

Al igual que en el caso de los halo derivados, la búsqueda de los diferentes confórmeros del trietilsilanol se ha llevado a cabo mediante la rotación de los grupos etilo, y se ha comprobado que, también al igual que en el caso del TECS y TEBS, aquellos confórmeros conteniendo grupos etilo en orientación eclipsada (e) respecto al enlace SiO no son mínimos de la superficie de energía potencial (conllevan la aparición de números de ondas imaginarios para las vibraciones de deformación de los ángulos torsionales ϕCCSiO) razón por la cual, estas orientaciones no han sido tenidas en cuenta.

En la Figura III.2.4 se muestran las disposiciones espaciales de los grupos etilo en el trietilsilanol que conducen a la obtención de mínimos en su superficie de energía potencial, esto es, las orientaciones *anti* (a) y *gauche* (g) de estos grupos respecto del enlace SiO.

Además, se ha probado que conformaciones moleculares conteniendo el grupo OH en posición *syn,* respecto del enlace SiC, conllevan la obtención de números de ondas imaginarios para las vibraciones de deformación de los ángulos torsionales ϕCSiOH. De este modo, en la Figura III.2.4 se muestra la disposición *anti* del enlace OH respecto del enlace SiC.



Orientación anti (a) **Orientación gauche (g)**

Figura III.2.4. Orientaciones de los grupos etilo respecto al grupo SiOH en el trietilsilanol que se han demostrado correctas.

Siguiendo estas premisas, doce confórmeros distintos han demostrado ser mínimos verdaderos de la superficie de energía potencial de la molécula. Casi todas estas conformaciones están relacionadas con los mínimos encontrados para los derivados halogenados descritos en la sección anterior. De esta forma, el confórmero I del TESOH está relacionado con el confórmero I (C_1) del TECS y TEBS (de simetría C_3, $g^+g^+g^+$), habiéndose sustituido el enlace SiX (X= Cl, Br) por el grupo SiOH y orientándose el enlace OH en posición *anti*, respecto del enlace SiC.

El confórmero II no está, sin embargo, relacionado con ninguno de los mínimos de las moléculas de TECS y TEBS. En él, dos de los grupos etilo adoptan posición *gauche* y el otro *anti* (ag^+g^-) respecto del enlace SiO. El OH se sitúa en posición *anti* respecto del enlace SiC de uno de los etilos *gauche*. La otra orientación posible para el grupo OH (dicho grupo se ubicaría en *anti* respecto al etilo en posición *anti*) que daría una conformación con simetría C_s, presenta un número de ondas imaginario al nivel MP2 / 6-31G*), por lo que no ha sido tenida en cuenta.

Los confórmeros III (C_s) y IV (C_1) del trietilsilanol están relacionados con el confórmero II de los derivados halogenados (de simetría C_s, ag^-g^+). En el primero, el grupo OH se orienta en posición *anti* respecto del etilo en posición *anti*, dando una estructura de simetría C_s, mientras que en el segundo, el grupo OH se sitúa en posición *anti* respecto de uno de los etilos en *gauche*, dando una estructura de simetría C_1.

Los confórmeros V y VI del TESOH están relacionados con el confórmero III de los análogos halogenados (de simetría C_1, aag^+). Ambos rotámeros, de simetría C_1, se obtienen situando el grupo OH en posición *anti* respecto de los dos grupos etilo que a su vez estaban orientados en *anti* respecto del enlace SiO. Para la estructura que contempla la orientación *anti* del grupo OH respecto del grupo etilo, orientado en posición *gauche*, se obtuvo un número de ondas imaginario al nivel MP2 / 6-31G*, razón por la cual no ha sido tenida en cuenta.

Los confórmeros VII, VIII y IX están relacionados con el confórmero IV del TECS y TEBS, el cual presentaba simetría C_1, con una disposición de los grupos etilo (ag^+g^+). En estos, el grupo OH se sitúa en posición *anti* respecto de cada uno de los grupos etilo, dando lugar a tres confórmeros de simetría C_1.

Por último, los confómeros X, XI y XII del TESOH están relacionados con el confórmero V del TECS y TEBS, en el cual, la situación de los grupos etilo ($g^+g^+g^-$) daba lugar a una estructrura de simetría C_1. En estos confórmeros, el grupo OH posee una orientación *anti* respecto a cada uno de los tres grupos etilo.

En la Tabla III.2.3. se recogen los valores de energía libre de Gibbs relativa (ΔG) para cada uno de los doce confórmeros del trietilsilanol, obtenidos a todos los niveles de cálculo empleados en este trabajo.

El método B3LYP propone al confórmero I como el de menor energía, mientras que el método MP2 calcula menor energía para el confórmero IV. No obstante, ambos métodos coinciden en calcular bajas diferencias en energía (alrededor de 1 kJ mol^{-1}) entre los confórmeros I, III, IV, VII, VIII y IX. Estas diferencias son un poco más altas respecto al mínimo, por regla general, en el caso de los confórmeros II, V, VI, X, XI y XII.

Tabla III.2.3. Energías libres de Gibbs relativas (kJ mol^{-1}) obtenidas con todos los niveles de cálculo empleados, para los doce confórmeros encontrados para el trietilsilanol.

		ΔG / kJ mol^{-1}											
		I	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**	**VIII**	**IX**	**X**	**XI**	**XII**
B3LYP	**6-31G***	0.00	3.57	0.54	0.10	4.21	3.42	0.87	0.75	0.16	0.76	1.85	2.17
	DZP+diff	0.00	4.17	0.45	0.47	3.49	3.50	0.73	0.76	0.76	3.32	3.27	3.51
	Dunning[a]	0.00	3.03	0.05	0.28	3.36	3.48	0.75	0.63	0.51	1.44	2.59	1.27
MP2	**6-31G***	0.45	5.04	0.80	0.00	3.46	3.72	1.13	1.28	1.11	4.89	5.26	5.04
	DZP+diff	1.56	5.42	1.22	0.00	4.43	4.41	1.35	1.41	1.02	5.51	6.11	5.95
	Dunning[a]	1.27	8.52	0.70	0.00	3.39	3.15	0.79	1.12	1.12	5.19	5.48	5.42

[a]La base empleada fue la aug-cc-pVDZ

Con objeto de obtener información acerca de la abundancia relativa de cada confórmero en fase gaseosa, teniendo en cuenta las multiplicidades relativas de cada uno de ellos debidas a su distinta simetría, se utilizó la ecuación de distribución de Boltzmann.

Los resultados obtenidos haciendo uso de los valores de energía libre de Gibbs calculados con los métodos B3LYP y MP2, se muestran en la Tabla III.2.4.

Tabla III.2.4. Poblaciones de Boltzmann (%) en fase gaseosa calculadas para los doce confórmeros del trietilsilanol.

		Poblaciones (%)											
		I	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**	**VIII**	**IX**	**X**	**XI**	**XII**
B3LYP	**6-31G***	14.6	3.1	5.8	14.0	2.3	3.3	10.0	10.5	13.6	10.5	6.5	5.7
	DZP+diff	17.6	2.9	7.2	14.3	3.9	3.8	12.8	12.6	12.6	4.1	4.2	3.8
	Dunning[a]	14.7	3.9	7.2	13.0	3.4	3.2	10.6	11.1	11.8	7.8	4.8	8.5
MP2	**6-31G***	17.0	2.3	7.3	20.7	4.6	4.1	12.7	11.8	12.8	2.5	2.1	2.3
	DZP+diff	12.2	2.3	7.1	24.0	3.5	3.5	13.3	13.0	15.4	2.2	1.7	1.8
	Dunning[a]	12.3	0.5	7.9	21.4	4.9	5.4	15.2	13.1	13.1	2.2	2.0	2.0

[a]La base empleada fue la aug-cc-pVDZ

Todos los niveles de cálculo están de acuerdo en señalar a los confómeros I, IV, VII, VIII y IX como aquellos con mayor porcentaje de participación en la composición en fase gas del treitilsilanol, estando todos ellos en una proporción superior al 10%.

En contraste, los confórmeros II, III, V, VI, X, XI y XII son calculados en un tanto por ciento inferior al 10%, suponiendo conjuntamente no más del 38% de la composición total, en el mejor de los casos.

De entre los más abundantes, el método B3LYP apunta al confórmero I como el que teóricamente se encontraría en mayor proporción en fase gaseosa, mientras que, con el método MP2, el confórmero en mayor proporción es el IV. La aportación conjunta de los confórmeros mayoritarios a la composición en fase gaseosa asciende a un porcentaje que oscila entre el 62 %, calculado con B3LYP / aug-cc-pVDZ, y el 78 %, calculado con el método MP2 / DZP+diff.

En la Figura III.2.5, se representan los porcentajes obtenidos para todos los confórmeros del trietilsilanol, comparándose los resultados B3LYP / aug-cc-pVDZ y MP2 / DZP+diff, que son, como se ha mencionado con anterioridad, los que presentan mayor disparidad a la hora de predecir la abundancia relativa de los confórmeros mayoritarios respecto a los minoritarios en la fase gaseosa.

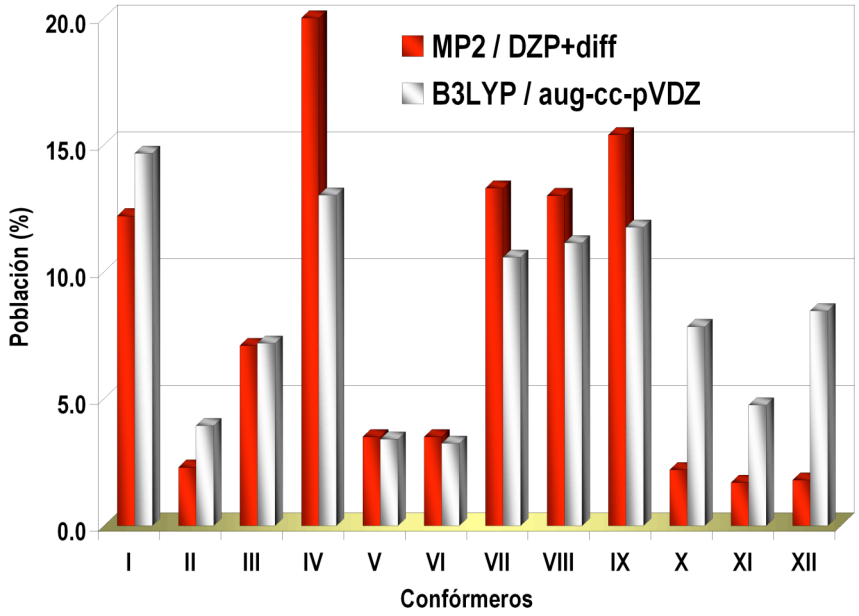


Figura III.2.5. Representación gráfica de las poblaciones de Boltzmann (%) calculadas para los doce confórmeros del trietilsilanol con los métodos MP2 / DZP+diff y B3LYP /aug-cc-pVDZ.

Principalmente, pueden observarse dos diferencias: en primer lugar, como se comentaba anteriormente, el confórmero para el cual se calcula mayor población con el método B3LYP es el I, mientras que para

MP2 el mayoritario es el confórmero IV. Por otra parte, con el método B3LYP los confórmeros X, XI y XII incrementan su porcentaje sustancialmente, si lo comparamos con los resultados obtenidos con MP2.

En cualquier caso, los únicos confórmeros que superan el 10% en la composición teórica de la fase gaseosa del trietilsilanol son I, IV, VII, VIII y IX, quedando los restantes por debajo de este límite.

De este modo, queda justificado que estos cinco confórmeros sean los elegidos para el estudio teórico de los parámetros geométricos del trietilsilanol, así como para el subsiguiente estudio teórico-experimental del espectro vibracional de la especie.

Las estructuras moleculares de los mencionados confórmeros mayoritarios del TESOH quedan recogidas en la Figura III.2.6.

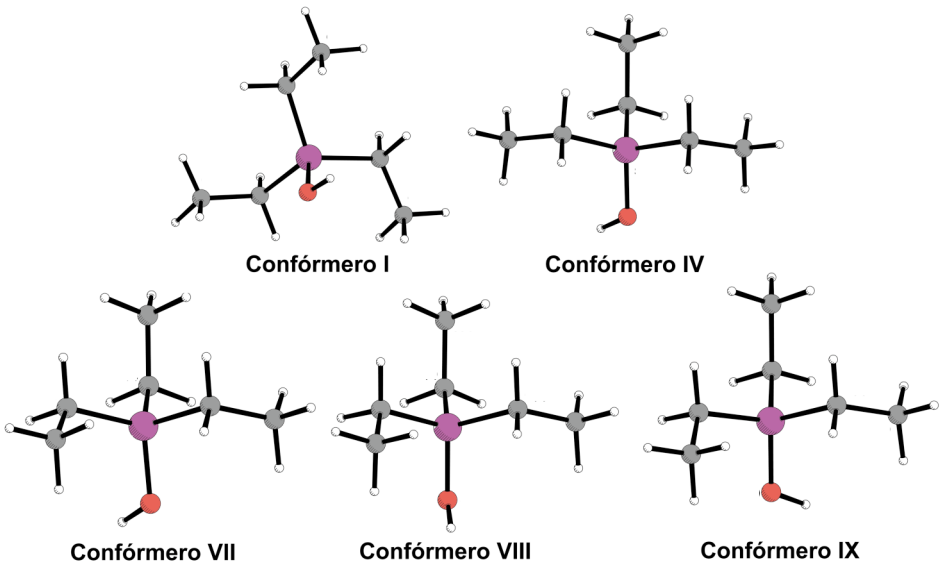


Figura III.2.6. Esquema molecular de los cinco confórmeros mayoritarios del trietilsilanol.

La estructura molecular del resto de los confórmeros queda recogida en la Figura III.2.7.

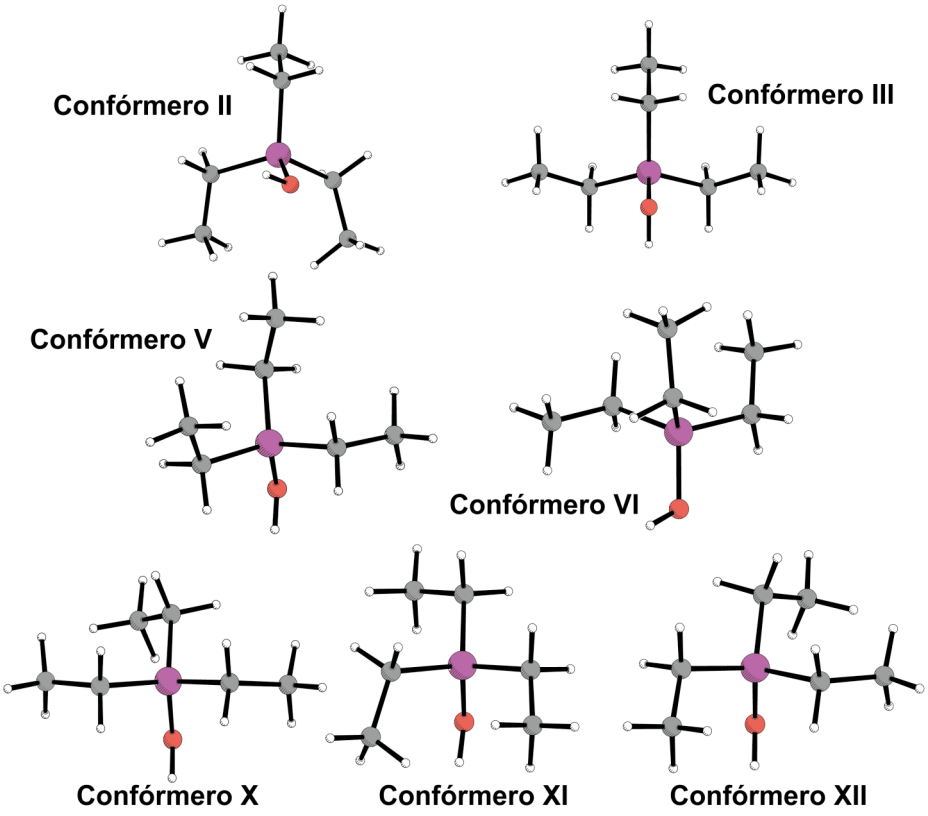


Figura III.2.7. Estructura molecular de los siete confórmeros minoritarios del trietilsilanol.

III.2.b. Estudio teórico-experimental de la estructura molecular de los compuestos pertenecientes a la serie $(CH_3CH_2)_3SiX$, con X = Cl, Br, OH

III.2.b.1. Generalidades

Una vez llevado a cabo el análisis de poblaciones de Boltzmann, que permitió identificar las conformaciones moleculares más abundantes de los tres compuestos de la serie, se procedió a un estudio más detallado de sus estructuras moleculares, en términos de distancias y ángulos de enlace.

De los resultados obtenidos tras el análisis de poblaciones en fase gaseosa, hemos concluido que, en el caso de TECS y TEBS, dos confórmeros (los llamados II y IV) se encuentran en una proporción mucho mayor que los tres restantes (hasta completar los cinco que han demostrado ser mínimos de la superficie de energía potencial de ambas moléculas), por lo que el estudio subsiguiente se centrará en dichos confórmeros mayoritarios. Del mismo modo, en el caso del trietilsilanol se discutirán las geometrías de los

cinco confórmeros que han sido calculados en mayor proporción (de entre los doce mínimos distintos de la superficie de energía potencial de la molécula).

Este estudio ha sido abordado desde un punto de vista meramente teórico en el caso del trietilsilanol. La estructura molecular de los derivados halogenados, trietilclorosilano y trietilbromosilano, ha podido, sin embargo, ser estudiada mediante el uso combinado de cálculos mecano-cuánticos y de los datos experimentales obtenidos para ellos mediante el registro de sus patrones de Difracción de Electrones en Fase Gaseosa.

III.2.b.1.a. Detalles experimentales

El estudio estructural experimental de TECS y TEBS, fue realizado en el Grupo de Difracción de Electrones de la Escuela de Química de la Universidad de Edimburgo (ed@ed), donde se llevó a cabo el registro de los datos experimentales de difracción y su posterior análisis.

Las muestras de TECS (>99%) y TEBS (>97%) fueron adquiridas a Sigma-Aldrich y utilizadas sin llevar a cabo ninguna purificación adicional. Los registros experimentales se obtuvieron haciendo uso del Edinburgh Gas-Phase Electron Diffraction Apparatus [hun80]. Se empleó un voltaje de aceleración de 40 kV (equivalente a una longitud de onda electrónica de aproximadamente 6 pm), siendo recogidos los patrones de difracción en placas fotográficas Kodak Electron Image.

En el caso del trietilclorosilano, se utilizaron dos distancias entre el inyector y las placas: 127.81 mm y 284.12 mm, y el experimento se realizó a temperatura ambiente (293 K). Para el trietilbromosilano las distancias entre el inyector y las placas fueron 92.26 mm y 258.61 mm. La baja tensión de vapor del TEBS hizo que hubiera que calentar la muestra para poder llevar a cabo el experimento. Así, a la distancia más corta, la temperatura empleada fue de 335 K en la muestra y 342 K en el inyector, mientras que para la distancia larga las temperaturas de muestra e inyector fueron respectivamente 313 y 323 K.

Las intensidades de difracción se midieron con un escáner Epson Expression 1680 pro y transformadas en densidades ópticas utilizando un programa establecido [fle05]. El posterior tratamiento de los datos y el proceso de refinamiento fueron llevados a cabo con el programa ed@ed [hin04], utilizando los factores de dispersión de Ross y colaboradores [ros92].

III.2.b.1.b. Métodos teóricos

Para el estudio de la estructura molecular de los confórmeros mayoritarios de los compuestos de la mencionada serie trietílica se han empleado (al igual que el estudio de poblaciones) los niveles de cálculo B3LYP ([lee88], [bec93], [ste93]) y MP2 [mol34] con los conjuntos de base 6-31G*[heh86], aug-cc-pVDZ ([dun89], [ken92]) y DZP+diff ([huz65], [dun70], [dun77], ver sub-sección III.2.a.1.a para descripción detallada).

Todos los cálculos mecano-cuánticos han sido llevados a cabo utilizando el programa Gaussian03 [gau03].

Adicionalmente, se llevó a cabo el cálculo de campos de fuerzas armónicos para los confórmeros mayoritarios de las moléculas de TECS y TEBS con el método HF ([cra02], [jen99] y referencias allí) y la base 6-31G* [heh86] con el objeto de contar con un conjunto de amplitudes vibracionales de partida, necesarias para el proceso de refinamiento de datos teóricos asociado con la resolución de su estructura experimental mediante GED. El programa SHRINK [sip85] se empleó para calcular las correcciones perpendiculares a la distancia (k_{h1}) y las correcciones curvilíneas a las amplitudes de vibración (u_{h1}).

Las estructuras electrónicas de TECS y TEBS y la correlación de éstas con sus respectivas estructuras moleculares han sido analizadan en términos de la metodología de los Orbitales Naturales de Enlace [lee88] empleando el programa NBO 3.1 [gle88] implementado en Gaussian03 [gau03].

III.2.b.2. Estructuras moleculares individuales de los compuestos de la serie $(CH_3CH_2)_3SiX$, con X = Cl, Br, OH.

III.2.b.2.a. Antecedentes

Es destacable la escasez de datos estructurales previos de las especies de la serie trietílica. El único antecedente, tanto experimental como teórico, que atañe a las moléculas estudiadas en esta Memoria, es de Volkov y colaboradores [vol62], que abordaron la elucidación estructural de la especie de trietilclorosilano. En este trabajo se estudia el espectro de microondas y el espectro vibracional IR de la especie, de su derivado con estaño, $(CH_3CH_2)_3SnCl$, y otras especies relacionadas.

Aparte de este estudio, la técnica de Difracción de Electrones ha sido empleada por Csakvari y colaboradores [csa76], para estudiar la estructura molecular del trietilsilano $(CH_3CH_2)_3SiH$, especie relacionada con las estudiadas aunque no incluida en esta Memoria. En cualquier caso, cabe mencionar que los autores concluyen que dicha molécula presenta simetría C_3.

III.2.b.2.b. Trietilclorosilano $(CH_3CH_2)_3SiCl$

III.2.b.2.b.1. Estudio teórico-experimental de la estructura molecular mediante GED y cálculos mecano-cuánticos

La ausencia de datos experimentales motivó que se abordara el estudio de la estructura molecular del TECS haciendo uso de la técnica de Difracción de Electrones en Fase Gaseosa.

La búsqueda de los distintos confórmeros de la especie y el análisis en términos de poblaciones de Boltzmann de sus abundancias relativas en fase gaseosa, concluye que los isómeros denominados II y IV son los mayoritarios para esta especie (ver sub-apartado III.2.a). Sus estructuras moleculares quedan recogidas en la Figura III.2.8.

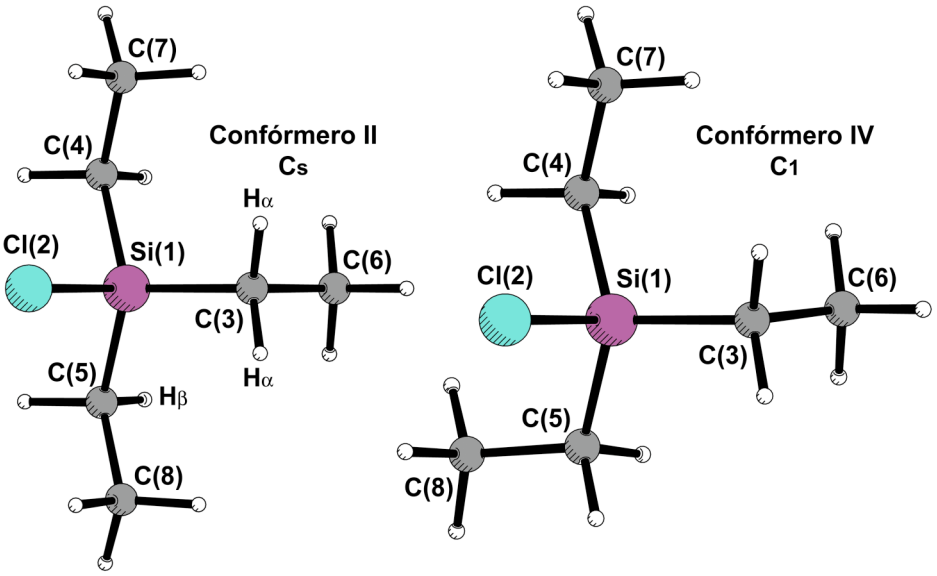


Figura III.2.8. Representación gráfica de la estructura molecular y numeración atómica de los dos confórmeros mayoritarios de la especie TECS.

Con el objetivo de tener en cuenta la posible presencia de ambas conformaciones en fase gaseosa, pasó a definirse un modelo matemático que contemplara a ambas.

Dicho modelo se definió con 11 parámetros geométricos independientes comunes a ambos confórmeros: el valor medio de todas las distancias de enlace, esto es: SiCl (p_1), CH (p_2), CC(p_3) y SiC (p_4); el valor medio de todos los ángulos de enlace, esto es: ClSiC (p_5), SiCC (p_6), HCSi (p_7) y HCC (p_8) (en los hidrógenos unidos al carbono terminal) y el valor medio de todos los ángulos diedros comunes a los dos confórmeros, es decir: ϕClSiCC (p_9), ϕClSiCH$_\alpha$ (p_{10}) y ϕClSiCH$_\beta$ (p_{11}) (ver en Figura III.2.8 la definición de H$_\alpha$ y H$_\beta$). Adicionalmente, se refinó un decimosegundo parámetro, el ángulo diedro ϕClSiC$_3$C$_6$ del confórmero IV (p_{12}).

Los valores de partida de los parámetros geométricos empleados para el proceso de refinamiento fueron los obtenidos al nivel MP2 / aug-cc-pVDZ, por ser el nivel más alto de cálculo empleado.

En las Tablas III.2.5 y III.2.6 se muestran los valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de los confórmeros II y IV a todos los niveles de cálculo empleados, donde puede observarse que, en cualquier caso, existe un buen acuerdo general en los valores para los parámetros geométricos calculados con los distintos métodos utilizados.

Tabla III.2.5. Valores calculados con el método B3LYP para los parámetros geométricos más significativos para los dos confórmeros mayoritarios del TECS (distancias en angstroms y ángulos en grados)

	B3LYP					
	6-31G*		DZP+diff		aug-cc-pVDZ	
	II	IV	II	IV	II	IV
rSiCl	2.112	2.112	2.112	2.112	2.134	2.135
rSiC$_3$	1.892	1.892	1.885	1.885	1.893	1.893
rSiC$_4$	1.892	1.892	1.885	1.885	1.892	1.892
rSiC$_5$		1.892		1.885		1.892
rC$_3$C$_6$	1.541	1.541	1.545	1.545	1.541	1.541
rC$_4$C$_7$	1.539	1.539	1.543	1.543	1.538	1.538
rC$_5$C$_8$		1.539		1.543		1.538
rCH$_{(medio)}$	1.097	1.097	1.099	1.099	1.100	1.100
∠HCSi$_{(medio)}$	107.8	107.8	107.8	107.8	107.6	1.100
∠HC$_m$C$_{e(medio)}$	111.4	111.4	111.4	111.4	111.4	111.4
∠SiC$_3$C$_6$	114.2	114.5	114.3	114.7	114.2	114.6
∠SiC$_4$C$_7$	115.8	116.0	116.0	116.1	115.9	116.1
∠SiC$_5$C$_8$		115.6		115.7		115.7
∠C$_4$SiC$_5$	110.2	111.7	110.4	111.9	110.7	112.0
∠C$_3$SiC$_4$	112.5	111.2	112.7	111.5	112.6	111.6
∠C$_3$SiC$_5$		112.4		112.6		112.5
∠C$_3$SiCl	106.4	106.4	106.1	106.2	106.2	106.2
∠C$_4$SiCl	107.4	107.4	107.2	107.2	107.2	107.1
∠C$_5$SiCl		107.3		107.8		107.0
ϕH$_\alpha$C$_3$SiCl	57.0	59.0	57.0	59.0	56.9	59.1
ϕH$_\alpha$C$_4$SiCl	61.6	62.0	61.1	61.7	61.8	61.3
ϕH$_\alpha$C$_5$SiCl		60.5		59.8		61.1
ϕH$_\beta$C$_3$SiCl	57.0	55.0	57.0	55.0	56.9	54.8

Tabla III.2.5. (continuación)						
ϕ$H_{\beta}C_4SiCl$	174.9	175.3	174.5	175.2	175.0	174.6
ϕ$H_{\beta}C_5SiCl$		174.0		173.4		174.4
ϕC_6C_3SiCl	180.0	178.1	180.0	178.1	180.0	177.9
ϕC_7C_4SiCl	±61.9	61.5	±62.3	61.7	61.7	62.2
ϕC_8C_5SiCl		62.9		63.5		62.4

Tabla III.2.6. Valores calculados con el método MP2 para los parámetros geométricos más significativos para los dos confórmeros mayoritarios del TECS (distancias en angstroms y ángulos en grados)

	MP2					
	6-31G*		**DZP+diff**		**aug-cc-pVDZ**	
	II	**IV**	**II**	**IV**	**II**	**IV**
rSiCl	2.091	2.091	2.084	2.084	2.122	2.122
rSiC_3	1.880	1.881	1.873	1.873	1.888	1.888
rSiC_4	1.881	1.881	1.873	1.873	1.888	1.888
rSiC_5		1.881		1.873		1.889
rC_3C_6	1.536	1.536	1.540	1.540	1.543	1.543
rC_4C_7	1.534	1.534	1.538	1.538	1.541	1.542
rC_5C_8		1.534		1.538		1.541
r$CH_{(medio)}$	1.095	1.095	1.098	1.098	1.103	1.103
∠$HCSi_{(medio)}$	108.4	108.4	108.4	108.4	108.2	108.1
∠$HC_mC_{e(medio)}$	111.3	111.3	111.3	111.3	111.3	111.3
∠SiC_3C_6	112.6	113.0	112.9	113.4	111.9	112.4
∠SiC_4C_7	114.2	114.3	114.5	114.6	113.6	113.8
∠SiC_5C_8		113.9		114.2		113.5
∠C_4SiC_5	111.2	111.7	111.6	111.8	112.3	111.9
∠C_3SiC_4	111.5	111.5	111.6	111.9	111.6	112.3
∠C_3SiC_5		111.4		111.4		111.4
∠C_3SiCl	107.2	107.2	107.1	107.2	106.9	107.1
∠C_4SiCl	107.4	107.4	107.4	107.1	107.1	107.0
∠C_5SiCl		107.4		107.1		106.7
ϕ$H_{\alpha}C_3SiCl$	57.5	61.8	57.6	62.2	57.6	63.0
ϕ$H_{\alpha}C_4SiCl$	58.5	60.6	56.8	57.5	57.3	59.6
ϕ$H_{\alpha}C_5SiCl$		56.9		55.1		56.8
ϕ$H_{\beta}C_3SiCl$	57.5	53.1	57.6	52.7	57.6	52.1
ϕ$H_{\beta}C_4SiCl$	172.7	175.0	171.2	172.1	171.8	174.2
ϕ$H_{\beta}C_5SiCl$		171.4		169.8		171.4
ϕC_6C_3SiCl	180.0	175.8	180.8	175.3	180.0	174.5
ϕC_7C_4SiCl	±64.5	62.5	±66.1	65.4	±65.6	63.4
ϕC_8C_5SiCl		65.9		67.5		66.0

Las pequeñas diferencias existentes entre los valores calculados de los distintos parámetros geométricos para los confórmeros II y IV ha posibilitado el uso, para la definición de los modelos y posterior refinamiento, de valores promedio. Por otra parte, las diferencias entre dichos valores promedio y los calculados para cada parámetro en cada confórmero, en los casos en que existen, se tuvieron en cuenta introduciendo en el modelo diferencias fijas, es decir, no refinables.

Además de los parámetros geométricos, se refinaron ocho conjuntos de amplitudes vibracionales, cuyos valores de partida se tomaron de cálculos de los campos de fuerza para ambos confórmeros al nivel HF / 6-31G*.

Para finalizar, la abundancia relativa del confórmero II respecto del confórmero IV será el último parámetro a refinar. En primer lugar, se le otorgará el valor calculado teóricamente (también al nivel MP2 / aug-cc-pVDZ) para, una vez finalice el proceso de refinamiento de los parámetros geométricos, ser también refinado con el objetivo de minimizar el valor de la función *goodness-of-fit* (bondad del ajuste), cuyo valor final será indicativo del éxito del proceso de refinamiento. Así pues, se refinaron los 12 parámetros geométricos comentados anteriormente, sometiendo a seis de ellos a restricciones flexibles, siguiendo la denominada metodología SARACEN ([bra96], [bla96], [mit03]). Las amplitudes de vibración fueron refinadas sin ser sometidas a restricciones.

En la Figura III.2.9 se muestran las curvas de intensidades moleculares, obtenidas para cada una de las distancias entre el inyector de muestra y la placa fotográfica. En la misma figura se muestran (en rojo) las curvas diferencia entre las intensidades moleculares experimentales y teóricas, obtenidas al final del proceso de refinamiento.

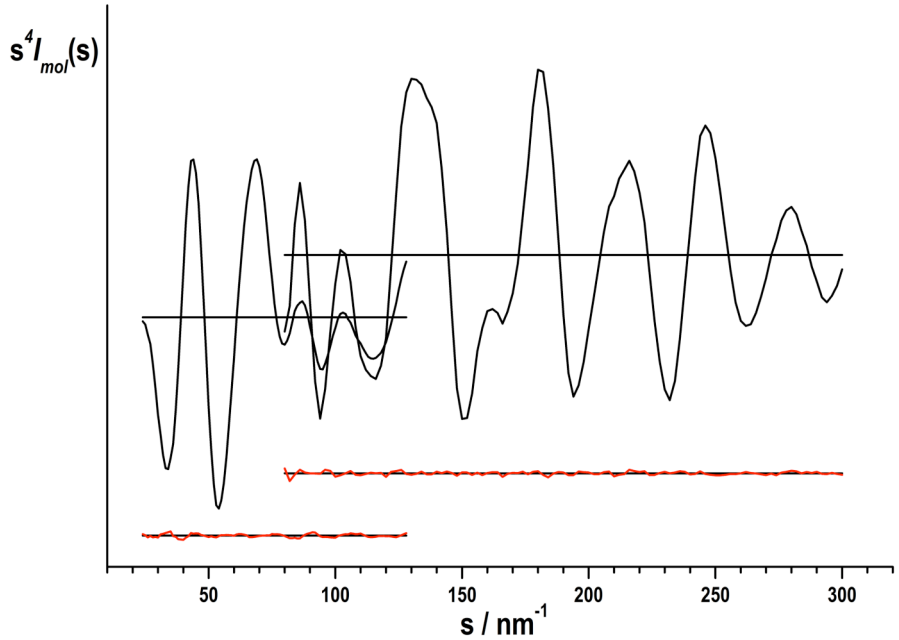


Figura III.2.9. Representación de las curvas experimentales y de las curvas diferencia experimental – teórica de las intensidades moleculares dispersadas para el TECS.

Asimismo, en la Figura III.2.10 se muestra la curva de distribución radial (negro) y la curva diferencia experimental-teórica, obtenida para el TECS. En ésta, como ya se ha comentado, cada una de las líneas representadas bajo el contorno de los picos de la curva de distribución radial representa una distancia

interatómica y su altura relativa es proporcional a los números atómicos de los átomos implicados y a la multiplicidad de dicha distancia e inversamente proporcional a la magnitud de la distancia.

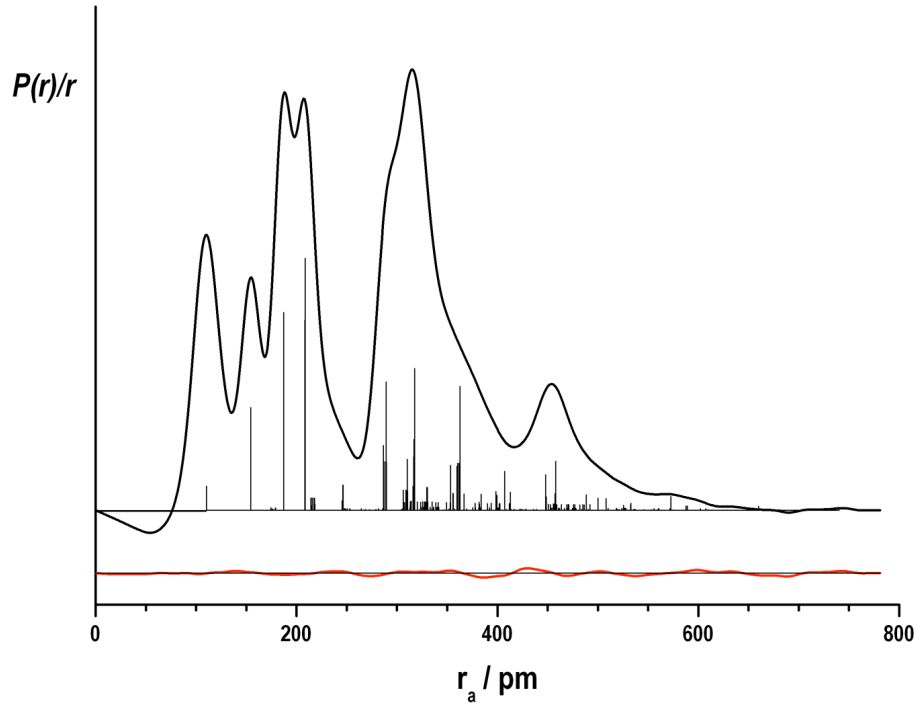


Figura III.2.10. Curvas de distribución radial experimental (en negro) y la diferencia experimental-teórica (en rojo) para el trietilclorosilano. Antes de la transformación de Fourier los datos fueron multiplicados por *s* exp(-0.00002s^2)/(Z_1-f_1)(Z_c-f_c)

La escasa desviación de la linealidad de las curvas diferencia mostradas en las Figuras III.2.9 y III.2.10 nos indican, de un modo visual, el éxito del proceso de refinamiento.

Otro factor indicativo de dicho éxito es el valor de la función *goodness-of-fit* (bondad del ajuste, en inglés), R_G, que en el caso del TECS alcanza un valor de 0.043, para una composición de la mezcla gaseosa del 57 % de confórmero II y 43 % de confórmero IV. Como se ha mencionado con anterioridad, se ha refinado la abundancia relativa del confórmero II respecto al confórmero IV, con objeto de minimizar el valor de dicha función.

En la Figura III.2.11 se representa la variación del cociente $R_G/R_{G(min)}$ respecto a la composición de la muestra.

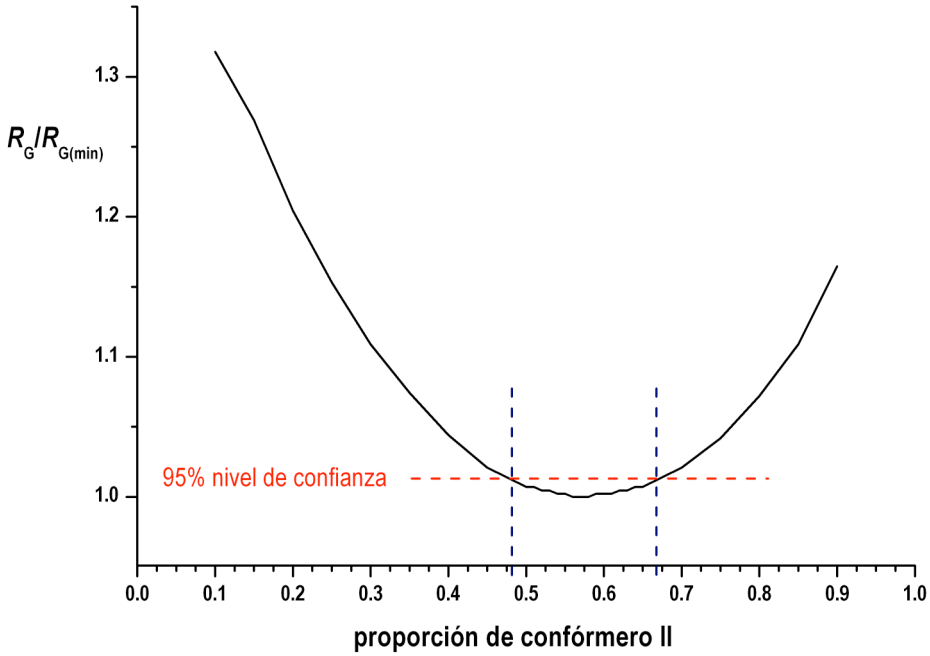


Figura III.2.11. Variación del cociente $R_G/R_{G(min)}$ con la proporción del confórmero II en TECS.

Puede observarse que se ha trazado una recta (punteada en rojo) con ordenada en el origen 1.016, valor que, según las tablas de Hamilton [ham65], se corresponde con un 95% de confianza y que corta a la curva en dos puntos donde se han trazado dos líneas punteadas azules, que nos dan la lectura del margen de variación estimado para la composición de la muestra determinada experimentalmente.

En este punto cabe señalar que, aunque en este estudio experimental se han tenido en cuenta sólo dos de los cinco confórmeros estimados teóricamente, los tres restantes puede, asimismo, esperarse que se encuentren presentes en la muestra en fase gas, aunque, sin duda, en menor proporción, hecho que podría hacer que aumentase la incertidumbre respecto al rango estimado.

En la Tabla III.2.7 se recogen los valores finales de los parámetros geométricos refinados junto con los valores de partida.

Tabla III.2.7. Valores de los parámetros geométricos refinados y teóricos del TECS incluyendo las restricciones flexibles a las que han sido sometidos (distancias en angstroms, ángulos en grados)

		Experimental GED (r_{h1})[a]	MP2 / aug-cc-pVDZ[b]	Restricción
parámetros independientes				
p_1	**r**SiCl	2.086(1)	2.122	—
p_2	**r**CH	1.106(1)	1.102	—
p_3	**r**CC	1.545(1)	1.542	—
p_4	**r**SiC	1.873(1)	1.888	—
p_5	∠ClSiC	106.7(1)	107.0	—
p_6	∠SiCC	114.0(1)	113.1	—
p_7	∠HCSi	109.2(4)	108.1	1.0
p_8	∠HCC	110.0(4)	111.3	0.5
p_9	ϕClSiCC	62.7(8)	65.2	1.0
p_{10}	$\phi ClSiCH_\alpha$	58.6(19)	57.7	2.0
p_{11}	$\phi ClSiCH_\beta$	173.3(18)	172.3	2.0
p_{12}	$\phi ClSiC_3C_6$ (conf. IV)	174.5(26)	174.5	3.0
p_{13}	% confórmero II	57	41.1[c]	—
parámetros dependientes				
p_{15}	$\angle C_4SiC_3$ (conf. IV)	112.1(1)	112.2	—
p_{16}	$\angle C_4SiC_5$ (conf. IV)	112.0(1)		—
p_{17}	$\angle C_6SiC_7$ (conf. IV)	112.2(1)		—
p_{18}	$\angle C_6SiC_8$ (conf. IV)	112.2(1)		—
p_{19}	$\angle C_7SiC_8$ (conf. IV)	112.0(1)		—

[a]Entre paréntesis se muestran las desviaciones estándar estimadas para los últimos dígitos.
[b]Valores promedio para los confórmeros II y IV, tomados como punto de partida para el proceso de refinamiento.
[c]Porcentaje calculado teniendo en cuenta la presencia de sólo los dos confórmeros mayoritarios en la muestra.

Como puede observarse, la diferencia entre los valores teóricos y los experimentales es, por norma general, baja, lo que confirma el éxito del ajuste experimento-teoría. En cualquier caso, cabe mencionar la ligera sobreestimación que el método MP2 / aug-cc-pVDZ hace de la distancia SiCl, circunstancia que, por otra parte, ya había sido previamente observada en el trimetilclorosilano (apartado III.1., Tabla III.1.3 de la presente Memoria), para el cual dicho método sobreestimaba, también ligeramente, el valor obtenido experimentalmente para tal distancia, en ese caso mediante Espectroscopía de Microondas.

III.2.b.2.c. Trietilbromosilano $(CH_3CH_2)_3SiBr$

III.2.b.2.c.1. Estudio teórico-experimental de la estructura molecular mediante GED y cálculos mecano-cuánticos

Al igual que en el caso del derivado clorado, la ausencia de datos experimentales motivó que se abordara el estudio teórico-experimental de la estructura molecular del TEBS.

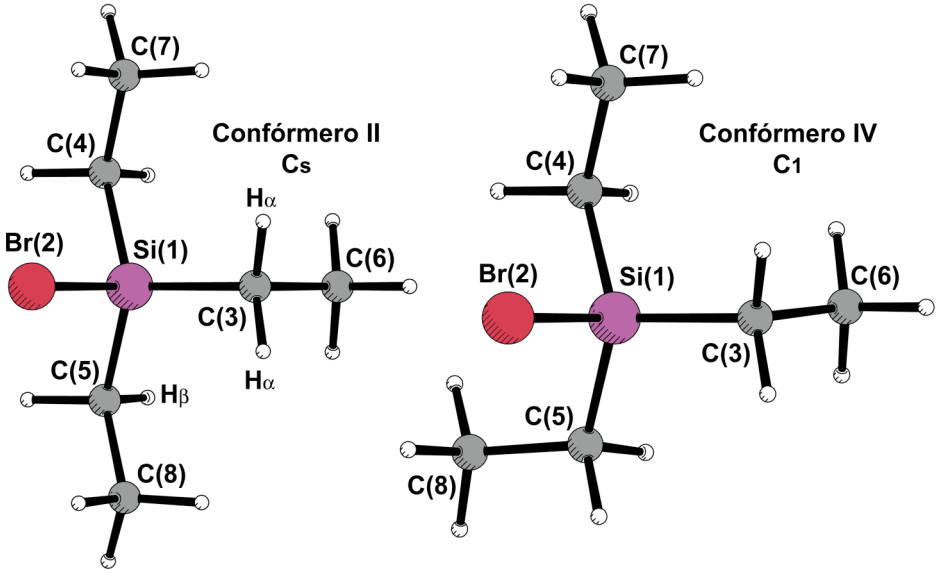


Figura III.2.12. Representación gráfica de la estructura molecular y numeración atómica de los dos confórmeros mayoritarios de la especie TEBS.

Los isómeros denominados II y IV (Figura III.2.12) son los más abundantes en fase gaseosa, según el estudio teórico realizado, fundamentado en la ecuación de distribución de Boltzmann (sub-apartado III.2.a), con lo que la posible presencia de ambas especies en fase gaseosa se tuvo en cuenta mediante la definición de un modelo matemático que contemplara a ambos confórmeros. Dicho modelo será muy similar al anteriormente descrito para el caso del trietilclorosilano.

Se emplearon 11 parámetros geométricos independientes comunes a ambos confórmeros: el valor medio de todas las distancias de enlace, esto es: SiBr (p_1), CH (p_2), CC (p_3) y SiC (p_4); el valor medio de todos los ángulos de enlace, es decir: BrSiC (p_5), SiCC (p_6), HCSi (p_7) y HCC (en los hidrógenos unidos al carbono terminal, p_8) y el valor medio de todos los ángulos diedro comunes a los dos confórmeros, es decir: ϕBrSiCC (p_9), ϕBrSiCH$_\alpha$ (p_{10}) y ϕBrSiCH$_\beta$ (p_{11}) (ver en Figura III.2.11 la definición de H$_\alpha$ y H$_\beta$).

El ángulo diedro ϕBrSiC$_3$C$_6$ del confórmero IV fue el último parámetro refinado (p_{12}). Los valores de partida de los parámetros geométricos, empleados para el proceso de refinamiento fueron los obtenidos al nivel MP2 / aug-cc-pVDZ, por ser el nivel más alto de cálculo empleado.

En las Tablas III.2.8 y III.2.9 se muestran los valores calculados de los parámetros geométricos más significativos para los confórmeros II y IV de la molécula de trietilbromosilano, a todos los niveles de cálculo empleados.

Tabla III.2.8. Valores calculados con el método B3LYP para los parámetros geométricos más significativos para los dos confórmeros mayoritarios del TEBS (distancias en angstroms y ángulos en grados)

	B3LYP					
	6-31G*		DZP+diff		aug-cc-pVDZ	
	II	IV	II	IV	II	IV
rSiBr	2.259	2.260	2.289	2.290	2.302	2.302
$rSiC_3$	1.892	1.892	1.887	1.887	1.895	1.895
$rSiC_4$	1.892	1.891	1.887	1.887	1.894	1.894
$rSiC_5$		1.891		1.887		1.894
rC_3C_6	1.541	1.541	1.545	1.545	1.541	1.541
rC_4C_7	1.538	1.538	1.542	1.542	1.534	1.538
rC_5C_8		1.538		1.542		1.538
$rCH_{(medio)}$	1.097	1.097	1.099	1.099	1.102	1.100
$\angle HCSi_{(medio)}$	107.8	107.8	107.7	107.7	107.5	107.4
$\angle HC_mC_{e(medio)}$	111.4	111.4	111.4	111.4	111.4	111.4
$\angle SiC_3C_6$	113.8	114.0	114.0	114.5	114.1	114.5
$\angle SiC_4C_7$	115.6	115.4	116.2	116.3	116.1	116.3
$\angle SiC_5C_8$		115.6		115.9		116.0
$\angle C_4SiC_5$	110.0	111.3	110.2	111.7	110.4	111.8
$\angle C_3SiC_4$	112.1	111.1	112.6	111.5	112.6	111.6
$\angle C_3SiC_5$		112.2		112.5		112.5
$\angle C_3SiBr$	107.0	107.1	106.1	106.2	106.2	106.2
$\angle C_4SiBr$	107.4	107.5	107.4	107.3	107.3	107.2
$\angle C_5SiBr$		107.4		107.2		107.2
$\phi H_\alpha C_3SiBr$	57.2	58.6	57.1	58.9	57.0	58.9
$\phi H_\alpha C_4SiBr$	60.7	62.1	60.9	61.3	61.0	61.0
$\phi H_\alpha C_5SiBr$		59.5		59.4		60.9
$\phi H_\beta C_3SiBr$	57.2	55.7	57.1	55.1	57.0	55.0
$\phi H_\beta C_4SiBr$	174.1	175.7	174.0	174.7	174.1	174.2
$\phi H_\beta C_5SiBr$		173.0		172.9		174.1
ϕC_6C_3SiBr	180.0	178.6	180.0	178.2	180.0	178.1
ϕC_7C_4SiBr	±62.8	61.5	±63.0	62.4	62.8	62.8
ϕC_8C_5SiBr		64.0		64.2		63.0

Tabla III.2.9. Valores calculados con el método MP2 para los parámetros geométricos más significativos para los dos confórmeros mayoritarios del TEBS (distancias en angstroms y ángulos en grados)

	MP2					
	6-31G*		DZP+diff		aug-cc-pVDZ	
	II	IV	II	IV	II	IV
rSiBr	2.250	2.250	2.261	2.261	2.279	2.279
$rSiC_3$	1.880	1.880	1.875	1.875	1.889	1.889
$rSiC_4$	1.880	1.881	1.875	1.875	1.889	1.889
$rSiC_5$		1.881		1.875		1.889
rC_3C_6	1.536	1.536	1.540	1.540	1.543	1.543
rC_4C_7	1.533	1.534	1.538	1.538	1.541	1.541
rC_5C_8		1.534		1.538		1.541
$rCH_{(medio)}$	1.095	1.095	1.098	1.098	1.103	1.103
$\angle HCSi_{(medio)}$	108.3	108.3	108.3	108.3	108.1	108.0
$\angle HC_mC_{e(medio)}$	111.3	111.3	111.3	111.3	111.3	111.3
$\angle SiC_3C_6$	112.1	112.4	112.6	113.1	111.7	112.2
$\angle SiC_4C_7$	114.1	114.1	114.7	114.9	113.7	113.9
$\angle SiC_5C_8$		113.9		114.4		113.5
$\angle C_4SiC_5$	111.1	111.6	111.6	111.3	112.3	112.0

Tabla. III.2.9. (continuación)						
∠C$_3$SiC$_4$	111.7	111.6	111.6	112.0	111.7	112.3
∠C$_3$SiC$_5$		111.6		111.8		111.5
∠C$_3$SiBr	107.3	107.5	107.0	107.1	106.9	107.1
∠C$_4$SiBr	107.3	107.1	107.4	107.1	107.0	106.9
∠C$_5$SiBr		107.0		107.1		106.6
ϕH$_\alpha$C$_3$SiBr	57.6	61.1	57.6	62.4	57.5	62.5
ϕH$_\alpha$C$_4$SiBr	58.5	61.3	57.5	58.5	57.3	59.9
ϕH$_\alpha$C$_5$SiBr		56.6		55.7		56.8
ϕH$_\beta$C$_3$SiBr	57.6	54.1	57.6	52.6	57.5	52.6
ϕH$_\beta$C$_4$SiBr	172.7	175.8	171.8	172.8	171.8	174.5
ϕH$_\beta$C$_5$SiBr		171.0		170.2		171.4
ϕC$_6$C$_3$SiBr	180.0	176.6	180.0	175.1	180.0	175.0
ϕC$_7$C$_4$SiBr	±64.5	61.8	±64.5	64.7	±65.6	63.2
ϕC$_8$C$_5$SiBr		66.3		67.2		66.1

Como se observa, existe un buen acuerdo general entre los valores calculados con los distintos métodos utilizados. El hecho de que las diferencias existentes entre los distintos parámetros geométricos en los confórmeros II y IV sean pequeñas, ha posibilitado el uso, para la definición de los modelos y posterior refinamiento, de valores promedio de dichos parámetros. No obstante, las diferencias entre los valores promedio y los calculados, para cada parámetro en cada confórmero, se tuvieron en cuenta mediante la introducción en el modelo de diferencias fijas (no refinables).

Además de los parámetros geométricos, se refinaron ocho conjuntos distintos de amplitudes vibracionales, cuyos valores iniciales se tomaron a partir de cálculos de campos de fuerza para ambos confórmeros al nivel HF / 6-31G*.

El último parámetro definido ha sido la abundancia relativa del confórmero II respecto del confórmero IV. Partiendo del valor calculado teóricamente (también al nivel MP2 / aug-cc-pVDZ), considerando la presencia solamente de los confórmeros mayoritarios en la muestra, y finalizado el proceso de refinamiento de los parámetros geométricos, dicho valor será también refinado tratando de minimizar el valor de la función *goodness-of-fit* (bondad del ajuste), cuyo valor final será indicativo del éxito del proceso de refinamiento.

Así pues, los 12 parámetros geométricos empleados para la definición del modelo, fueron refinados sometiendo cinco de ellos a restricciones flexibles, siguiendo la denominada metodología SARACEN ([bra96], [bla96], [mit03]). Las amplitudes de vibración fueron refinadas sin ser sometidas a ningún tipo de restricción.

En la Figura III.2.13 se muestran las curvas experimentales de intensidades moleculares dispersadas que se obtuvieron, para las dos distancias entre el inyector y la placa fotográfica a las que se adquirieron los patrones de difracción. También, se muestra, en color rojo, la curva diferencia entre las intensidades moleculares dispersadas experimentales y las que se obtienen teóricamente tras el proceso de refinamiento.

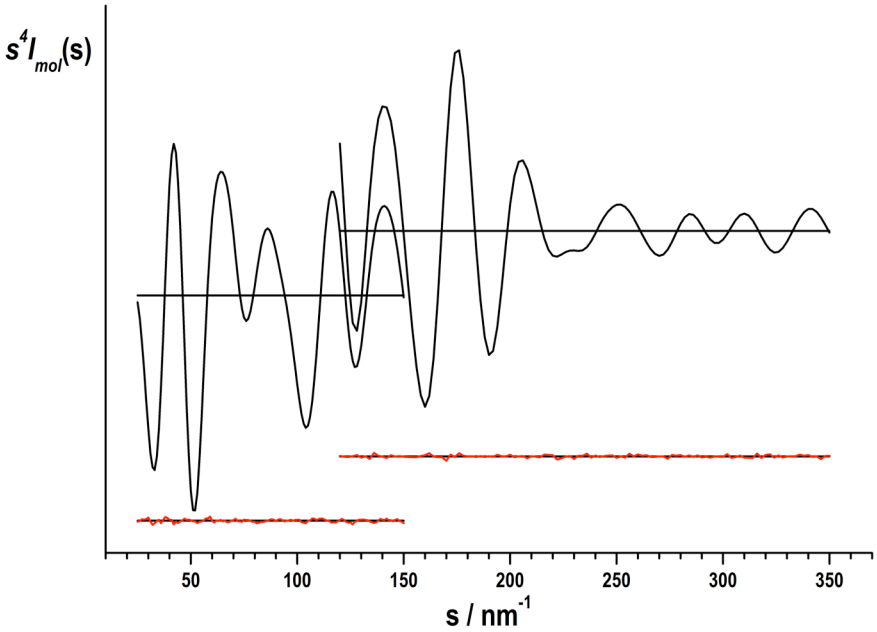


Figura III.2.13. Representación de las curvas experimentales y de las curvas diferencia experimental – teórica de las intensidades moleculares dispersadas para el TEBS.

La curva de distribución radial (negro) y la curva diferencia experimental-teórica (roja) obtenida para el TEBS se muestran en la Figura III.2.14.

La escasa desviación de la linealidad de las curvas diferencias mostradas en las Figuras II.13 y II.14 es indicativa del éxito del proceso de refinamiento, el cual se hace también patente teniendo en cuenta el bajo valor de la función *goodness-of-fit* (bondad del ajuste) al final del proceso, R_G = 0.044, para una composición de la mezcla gaseosa del 33 % de confórmero II y 67 % de confórmero IV, composición a la que se ha llegado tras refinar el decimotercer parámetro, es decir, la abundancia relativa del confórmero II respecto del IV, tratando de minimizar el valor de la función R_G.

En la Figura III.2.15 se representa la variación del cociente $R_G/R_{G(min)}$ respecto a la composición de la muestra.

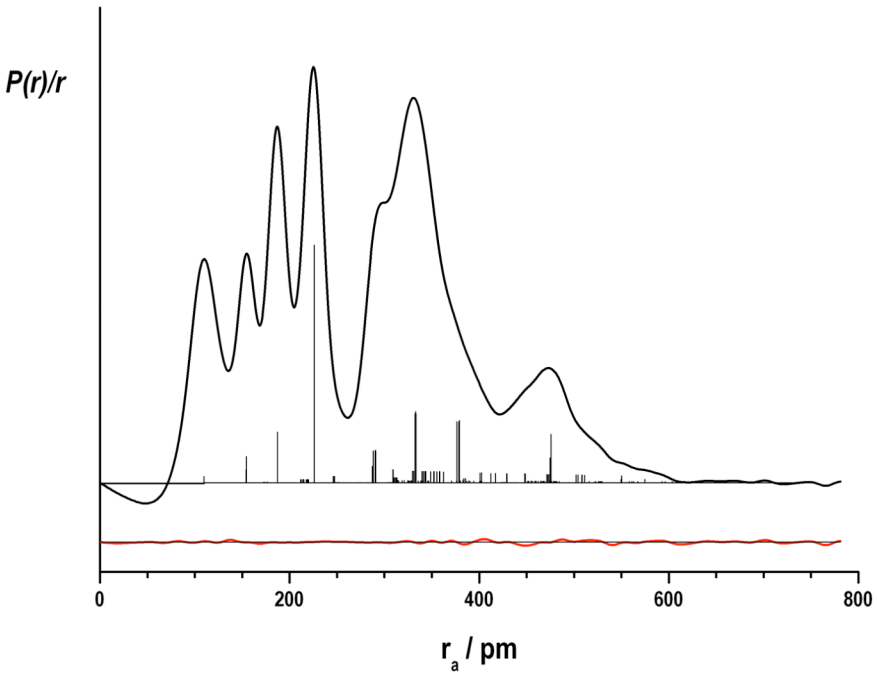


Figura III.2.14. Curvas de distribución radial experimental (en negro) y la diferencia experimental-teórica (en rojo) para el trietilbromosilano. Antes de la transformación de Fourier los datos fueron multiplicados por *s* exp(-0.00002s^2)/(Z_1-f_1)(Z_c-f_c)

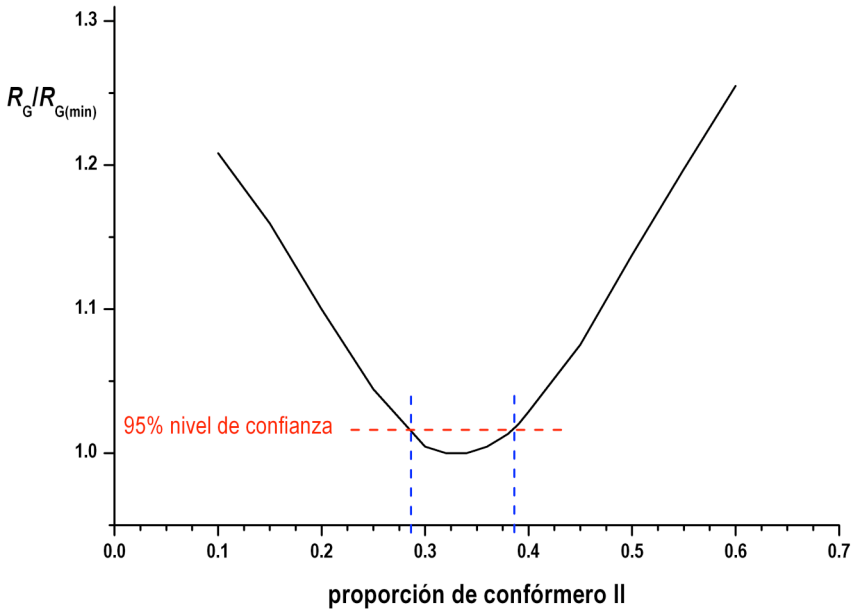


Figura III.2.15. Variación del cociente $R_G/R_{G(min)}$ con la proporción del confórmero II en TEBS.

A diferencia de la curva obtenida para el derivado clorado (Figura III.2.11), en este caso, el mínimo que se obtiene es más agudo y el rango en que el nivel de confianza es del 95%, más estrecho (valores del cociente $R_G/R_{G(min)}$ iguales a 1.016 o inferiores).

En la Tabla III.2.10 se recogen los valores finales de los parámetros geométricos refinados junto con los valores de partida.

Tabla III.2.10. Valores de los parámetros geométricos refinados y teóricos del TECS incluyendo las restricciones flexibles a las que han sido sometidos (distancias en angstroms, ángulos en grados)

		GED (r_{h1})[a]	MP2/aug-cc-pVDZ[b]	restricción
parámetros independientes				
p_1	**r**SiBr	2.259(1)	2.279	—
p_2	**r**CH	1.103(1)	1.102	—
p_3	**r**CC	1.540(1)	1.541	—
p_4	**r**SiC	1.872(1)	1.889	—
p_5	∠BrSiC	107.3(1)	106.9	—
p_6	∠SiCC	116.0(1)	113.1	—
p_7	∠HCSi	110.0(5)	108.1	—
p_8	∠HCC	111.5(3)	111.2	0.5
p_9	ϕBrSiCC	64.7(6)	65.1	1.0
p_{10}	$\phi BrSiCH_\alpha$	56.8(17)	56.9	2.0
p_{11}	$\phi BrSiCH_\beta$	171.9(16)	172.4	2.0
p_{12}	$\phi BrSiC_3C_6$ (conf. IV)	177.7(25)	175.0	3.0
p_{13}	% confórmero II	33	41.3[c]	—
parámetros dependientes				
p_{15}	$\angle C_4SiC_3$ (conf. IV)	111.5(1)	112.3	—
p_{16}	$\angle C_4SiC_5$ (conf. IV)	111.5(1)		—
p_{17}	$\angle C_6SiC_7$ (conf. IV)	111.6(1)		—
p_{18}	$\angle C_6SiC_8$ (conf. IV)	111.7(1)		—
p_{19}	$\angle C_7SiC_8$ (conf. IV)	111.5(1)		—

[a]Entre paréntesis se muestran las desviaciones estándar estimadas para los últimos dígitos.
[b]Valores promedio para los confórmeros II y IV, tomados como punto de partida para el proceso de refinamiento.
[c]Porcentaje calculado teniendo en cuenta la presencia de sólo los dos confórmeros mayoritarios en la muestra.

Como puede observarse, la diferencia entre los valores teóricos y los experimentales es, por norma general, baja. Cabe mencionar que, en el caso del TEBS, la abundancia de confórmero II en la mezcla gaseosa obtenida experimentalmente se encuentra por debajo de la calculada teóricamente, al contrario que en el caso del TECS, en que el porcentaje de confórmero II determinado desde el experimento era superior al teórico. En cualquier caso, los valores experimentales no se alejan en demasía de su estimación teórica. Como se ha mencionado en el caso del TECS, dichas desviaciones podrían deberse a la mayor o menor incidencia de los confórmeros minoritarios, que, recordemos, no han sido tenidos en cuenta.

III.2.b.2.d. Trietilsilanol $(CH_3CH_2)_3SiOH$

III.2.b.2.d.1. Estudio teórico de la estructura molecular

Los resultados presentados en esta Memoria suponen la primera aproximación a la estructura molecular del trietilsilanol, cuyo estudio ha sido abordado desde un punto de vista teórico.

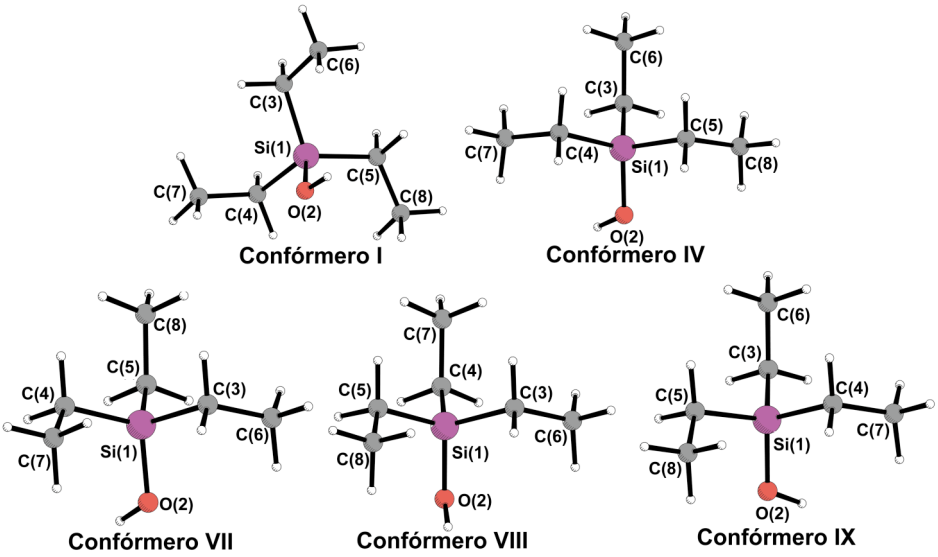


Figura III.2.16. Representación gráfica de la estructura molecular y numeración atómica de los cinco confórmeros mayoritarios de la especie TESOH.

El análisis de la abundancia en fase gaseosa de cada uno de los isómeros rotacionales de la especie, realizado en términos de las poblaciones de Boltzmann, demostró que, de entre los 12 confórmeros que son mínimos verdaderos de la superficie de energía potencial de la molécula, cinco de ellos, los denominados confórmeros I, IV, VII, VIII y IX, estarían presentes en un porcentaje superior al 10% en la mezcla gaseosa, estando los restantes por debajo de ese límite. De este modo, durante la subsiguiente discusión, acerca de los parámetros geométricos teóricos (distancias y ángulos de enlace) calculados para la especie trietilsilanol, me referiré exclusivamente a dichos confórmeros mayoritarios, cuyas estructuras moleculares y numeraciones atómicas quedan recogidas en la Figura III.2.16.

En las Tablas III.2.11 y III.2.12 se recogen los parámetros geométricos más significativos de cada uno de los confómeros mayoritarios del trietilsilanol, calculados con los métodos B3LYP y MP2 (respectivamente) y las bases 6-31G* y DZP+diff.

Tabla III.2.11 Valores calculados con el método B3LYP para los parámetros geométricos más significativos de los cinco confórmeros mayoritarios del TESOH (distancias en angstroms y ángulos en grados).

	B3LYP									
	I		IV		VII		VIII		IX	
	6-31G*	DZP +diff	6-31G*	DZP +diff	6-31G*	DZP +diff	6-31G*	DZP +diff	6-31G*	DZP +diff
rSiO	1.686	1.681	1.686	1.679	1.686	1.681	1.686	1.681	1.686	1.680
rOH	0.967	0.966	0.967	0.965	0.967	0.966	0.967	0.966	0.967	0.966
rSiC$_3$	1.898	1.893	1.899	1.893	1.888	1.883	1.899	1.893	1.898	1.893
rSiC$_4$	1.888	1.883	1.897	1.892	1.899	1.893	1.888	1.883	1.899	1.893
rSiC$_5$	1.898	1.893	1.888	1.883	1.898	1.892	1.898	1.893	1.882	1.883
rC$_3$C$_6$	1.539	1.544	1.541	1.544	1.540	1.544	1.539	1.544	1.540	1.544
rC$_4$C$_7$	1.539	1.544	1.540	1.544	1.541	1.545	1.540	1.544	1.541	1.545
rC$_5$C$_8$	1.540	1.544	1.539	1.544	1.539	1.544	1.540	1.544	1.540	1.544
∠SiOH	116.0	118.4	116.0	118.9	115.9	118.4	115.9	118.2	116.0	118.5
∠C$_3$SiO	110.6	109.9	109.5	109.0	104.4	104.4	110.5	109.8	110.4	110.1
∠C$_4$SiO	104.5	104.4	110.5	110.3	109.5	109.7	103.9	103.9	109.6	109.1
∠C$_5$SiO	110.4	110.1	104.7	104.6	110.6	110.0	110.4	110.1	104.6	104.5
∠C$_3$SiC$_4$	110.9	111.3	110.4	110.5	111.9	112.3	111.8	112.1	110.2	110.5
∠C$_4$SiC$_5$	110.9	111.4	109.7	110.0	109.3	111.2	110.7	111.1	110.6	111.2
∠C$_5$SiC$_3$	109.9	109.6	112.0	112.3	111.0	111.3	109.4	109.7	111.3	111.3
∠C$_6$C$_3$Si	115.2	115.3	115.0	115.3	114.9	115.0	114.9	115.1	115.4	115.7
∠C$_7$C$_4$Si	115.1	115.3	115.3	115.5	115.3	115.6	115.5	115.5	115.2	115.4
∠C$_8$C$_5$Si	115.5	115.7	115.1	115.2	115.1	115.3	115.4	115.6	115.4	115.2

Tabla III.2.12 Valores calculados con el método MP2 para los parámetros geométricos más significativos de los cinco confórmeros mayoritarios del TESOH (distancias en angstroms y ángulos en grados)

	MP2									
	I		IV		VII		VIII		IX	
	6-31G*	DZP +diff	6-31G*	DZP +diff	6-31G*	DZP +diff	6-31G*	DZP +diff	6-31G*	DZP +diff
rSiO	1.692	1.685	1.691	1.683	1.692	1.684	1.691	1.683	1.691	1.683
rOH	0.971	0.968	0.970	0.968	0.970	0.968	0.970	0.968	0.970	0.968
rSiC$_3$	1.888	1.882	1.888	1.882	1.878	1.873	1.889	1.882	1.888	1.882
rSiC$_4$	1.878	1.872	1.887	1.881	1.888	1.881	1.877	1.872	1.888	1.882
rSiC$_5$	1.888	1.882	1.878	1.873	1.888	1.882	1.888	1.882	1.878	1.872
rC$_3$C$_6$	1.535	1.539	1.535	1.539	1.534	1.539	1.535	1.539	1.538	1.540
rC$_4$C$_7$	1.535	1.539	1.534	1.539	1.535	1.539	1.535	1.539	1.538	1.539
rC$_5$C$_8$	1.535	1.539	1.534	1.539	1.536	1.540	1.535	1.539	1.538	1.539
∠SiOH	115.7	117.2	115.7	117.3	115.6	117.2	115.6	117.0	115.8	117.3
∠C$_3$SiO	110.6	110.1	110.2	109.8	104.0	104.0	110.4	110.0	110.4	110.2
∠C$_4$SiO	104.1	103.9	110.6	110.6	110.5	110.1	104.4	104.6	110.5	110.2
∠C$_5$SiO	110.6	110.0	104.3	104.4	110.4	110.1	110.5	110.3	104.1	104.2
∠C$_3$SiC$_4$	111.2	111.5	110.2	109.5	111.2	111.4	111.0	110.8	109.4	109.2
∠C$_4$SiC$_5$	111.0	111.5	111.5	111.0	109.5	110.0	110.9	111.4	111.3	111.3
∠C$_5$SiC$_3$	109.3	109.7	111.4	111.4	111.2	111.0	109.5	109.7	111.0	111.7
∠C$_6$C$_3$Si	114.4	114.7	113.1	113.5	113.4	113.9	113.4	113.9	113.6	114.0
∠C$_7$C$_4$Si	113.8	114.2	114.1	114.5	113.7	114.2	113.8	113.9	114.0	114.3
∠C$_8$C$_5$Si	113.8	114.3	113.7	114.1	113.8	114.0	114.3	114.7	113.7	114.1

Asimismo, en la Tabla III.2.13 se recogen los valores calculados de estos mismos parámetros geométicos con los métodos B3LYP y MP2 y la base aug-cc-pVDZ.

Tabla III.2.13 Valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de los cinco confórmeros mayoritarios del TESOH con los métodos B3LYP / aug-cc-pVDZ y MP2 / aug-cc-pVDZ (distancias en angstroms y ángulos en grados).

	B3LYP / aug-cc-pVDZ					MP2 / aug-cc-pVDZ				
	I	**IV**	**VII**	**VIII**	**IX**	**I**	**IV**	**VII**	**VIII**	**IX**
rSiO	1.711	1.710	1.710	1.710	1.710	1.718	1.716	1.717	1.716	1.716
rOH	0.962	0.962	0.962	0.962	0.962	0.966	0.966	0.966	0.966	0.966
rSiC$_3$	1.898	1.899	1.889	1.899	1.899	1.895	1.896	1.887	1.896	1.896
rSiC$_4$	1.889	1.897	1.898	1.889	1.898	1.886	1.894	1.895	1.886	1.896
rSiC$_5$	1.898	1.889	1.898	1.898	1.889	1.895	1.887	1.894	1.895	1.886
rC$_3$C$_6$	1.539	1.540	1.539	1.539	1.540	1.542	1.543	1.542	1.542	1.542
rC$_4$C$_7$	1.539	1.539	1.539	1.540	1.539	1.542	1.542	1.543	1.543	1.543
r C$_5$C$_8$	1.539	1.539	1.540	1.539	1.540	1.542	1.542	1.542	1.542	1.543
∠SiOH	116.7	116.6	116.5	116.6	116.6	115.4	115.3	115.3	115.4	115.5
∠C$_3$SiO	110.0	109.0	104.0	109.8	109.1	109.7	109.9	103.4	109.8	110.1
∠C$_4$SiO	104.0	110.1	110.0	103.8	110.0	103.3	110.5	110.6	104.3	110.5
∠C$_5$SiO	109.8	104.4	109.2	110.2	104.1	110.1	104.2	110.3	110.6	103.8
∠C$_3$SiC$_4$	111.5	110.6	111.4	112.0	110.8	111.8	109.5	110.8	110.7	109.2
∠C$_4$SiC$_5$	111.5	110.3	109.9	111.1	111.5	111.7	111.4	110.3	111.5	111.9
∠C$_5$SiC$_3$	109.8	112.2	112.1	110.0	111.3	110.0	111.1	111.3	109.8	111.3
∠C$_6$C$_3$Si	115.6	115.2	115.2	115.2	115.6	113.4	112.6	113.2	113.2	113.5
∠C$_7$C$_4$Si	115.4	115.3	115.5	115.4	115.3	113.4	113.5	113.0	113.1	113.1
∠C$_8$C$_5$Si	115.5	115.3	115.5	115.7	115.5	113.8	113.4	113.4	113.7	113.4

Habiendo sido constatada la buena calidad de los valores teóricos de los parámetros geométricos obtenidos empleando el método MP2 / aug-cc-pVDZ en los casos anteriormente discutidos de TECS y TEBS (en los que se obtuvieron bajas diferencias entre los valores teóricos y experimentales de ángulos y distancias de enlace), será a estos a los que me refiera a lo largo de la siguiente discusión.

Como puede observarse, se obtiene un buen acuerdo entre los valores calculados para los distintos parámetros en toda la serie de confórmeros. No obstante, puede apreciarse que, en el caso de las distancias SiC y de los ángulos CSiO, sus valores se ven afectados por su posición relativa respecto al grupo OH de la molécula. Así, los enlaces SiC situados en posición *anti* respecto del grupo OH son calculados, aproximadamente, 0.010 Å más cortos que los otros dos y, asimismo, los ángulos CSiO que implican a estos enlaces más cortos, son calculados, aproximadamente, 6° más pequeños que los restantes (ver Figura III.2.16 para la numeración atómica).

Ésta circunstancia, que se observa para todos los niveles de cálculo empleados (ver Tablas III.2.11, III.2.12 y III.2.13), no se daba en el caso de los derivados trietílicos clorado y bromado, para los cuales los valores numéricos calculados para las tres distancias SiC y los tres ángulos CSiX (X=Cl, Br) de todos los confórmeros eran prácticamente iguales (ver Tablas III.2.5 y III.2.6 para TECS y III.2.8 y III.2.9 para TEBS).

De este modo, parece ser que la presencia de oxígeno en esta especie y la consiguiente incidencia de efectos de hiperconjugación, afectan a las geometrías calculadas de sus distintos confórmeros. Para confirmar esta hipótesis y poder llevar a cabo un análisis más detallado, se hicieron cálculos de estructura electrónica de los cinco confórmeros mayoritarios del TESOH, empleando la Metodología de los Orbitales Naturales de Enlace [lee88].

En la Tabla III.2.14 se muestran las poblaciones de los orbitales *LP* (pares de electrones libres o, en inglés *lone pairs*) de los átomos de oxígeno y de los orbitales σ y σ^* (enlazantes y antienlazantes según la terminología NBO) de los enlaces SiC.

Tabla III.2.14. Poblaciones electrónicas (en unidades atómicas) de los orbitales *LP* del átomo de oxígeno y de los orbitales σ y σ^* de los enlaces SiC en los cinco confórmeros mayoritarios del trietilsilanol calculadas al nivel MP2 / aug-cc-pVDZ.

Orbitales	Poblaciones electrónicas (a.u.)				
	I	IV	VII	VIII	IX
LP(1)	1.9779	1.9781	1.9779	1.9779	1.9776
LP(2)	1.9588	1.9583	1.9585	1.9584	1.9589
σSiC_3	1.9618	1.9603	1.9604	1.9609	1.9606
σSiC_4	1.9612	1.9617	1.9613	1.9605	1.9614
σSiC_5	1.9614	1.9615	1.9618	1.9614	1.9612
$\sigma^* SiC_3$	0.0479	0.0494	0.0404	0.0514	0.0525
$\sigma^* SiC_4$	0.0366	0.0499	0.0473	0.0365	0.0476
$\sigma^* SiC_5$	0.0484	0.0375	0.0491	0.0493	0.0368

Las casillas sombreadas en gris en la Tabla III.2.14 muestran menor población electrónica en los orbitales σ^* de los enlaces SiC que se encuentran en posición *anti* respecto del grupo OH en cada uno de los confórmeros (ver Figura III.2.16, donde se muestra la estructura molecular de cada confórmero y su numeración). Dado que una elevada población en el orbital σ^* se relaciona con el debilitamiento y subsiguiente elongación del enlace, de este modo puede justificarse que los enlaces SiC situados en posición *anti* respecto del grupo OH sean más cortos que los otros dos presentes en cada confórmero.

Esta diferencia de población electrónica puede estar motivada, como se muestra en la Tabla III.2.15, por el hecho de que la interacción entre el orbital denominado *LP(2)* del átomo de oxígeno y el orbital σ^* del enlace SiC situado en posición *anti* respecto del enlace SiOH es (si existe) mucho más débil que con los mismos orbitales de los otros dos enlaces SiC.

También, en la Tabla III.2.15, se pone de manifiesto la existencia de una interacción estabilizante entre los orbitales σ de los enlaces SiC más cortos y el orbital σ^* de los enlaces OH, cuya presencia podría explicar el mencionado encogimiento de los ángulos CSiO situados en posición *anti* respecto del grupo SiOH en relación a los otros dos del mismo confórmero.

Tabla III.2.15. Magnitud (en kcal mol^{-1}) de las interacciones existentes entre los orbitales LP del átomo de oxígeno y los orbitales σ^* de los enlaces SiC y entre los orbitales σ de dichos enlaces y el σ^* del enlace OH calculadas para los cinco confórmeros mayoritarios del trietilsilanol al nivel MP2 / aug-cc-pVDZ.

Interacción	$E^{(2)}$ (kcal mol^{-1})				
	I	IV	VII	VIII	IX
$LP(1) \rightarrow \sigma^*SiC_3$	1.75	3.45	3.77	2.19	1.57
$LP(1) \rightarrow \sigma^*SiC_4$	3.89	0.53	2.59	3.86	2.16
$LP(1) \rightarrow \sigma^*SiC_5$	1.78	3.31	1.13	1.48	3.86
$LP(2) \rightarrow \sigma^*SiC_3$	8.62	5.26	-	7.86	9.26
$LP(2) \rightarrow \sigma^*SiC_4$	-	11.32	7.47	-	8.25
$LP(2) \rightarrow \sigma^*SiC_5$	8.82	1.10	10.06	9.64	-
$\sigma SiC_3 \rightarrow \sigma^*OH$	-	-	1.52	-	-
$\sigma SiC_4 \rightarrow \sigma^*OH$	1.51	-	-	1.55	-
$\sigma SiC_5 \rightarrow \sigma^*OH$	-	1.41	-	-	1.50

III.2.c. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional de los compuestos pertenecientes a la serie $(CH_3CH_2)_3SiX$ con X = Cl, Br, OH

III.2.c.1. ***Generalidades***

A lo largo de las siguientes secciones van a presentarse los resultados obtenidos del estudio teórico-experimental del espectro vibracional de las especies trietilclorosilano, trietilbromosilano y trietilsilanol. El estudio de los derivados clorado y bromado se presentará en primer lugar, mientras que en el caso del derivado silanólico, la existencia de enlaces de hidrógeno en la fase líquida ha motivado un estudio aparte de la influencia de estos en su espectro vibracional, por lo que será presentado individualmente.

III.2.c.1.a. Detalles experimentales

Se han registrado los espectros IR (de las fases líquida y gaseosa) y Raman (de la fase líquida) de las especies TECS, TEBS y TESOH, que han permitido completar la información vibracional experimental existente en la literatura para dichas especies.

Las muestras de TECS (riqueza >99%), TEBS (riqueza ≥97%) y TESOH (riqueza ≥98%) empleadas para el registro de los espectros fueron adquiridas a Sigma-Aldrich y utilizadas sin someterlas a ningún tipo de purificación adicional.

Los espectros IR (en el rango de 400-3100 cm^{-1}) fueron obtenidos con un Espectrofotómetro Bruker Vector FT-22 del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Jaén. El equipo

cuenta con una fuente Globar y un detector DTGS, y se emplearon células estándar de líquidos y gases equipadas con ventanas de CsI.

Los espectros Raman fueron obtenidos haciendo uso de un Espectrómetro Raman Bruker FT-RF100/S perteneciente a los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Jaén. El instrumento está equipado con una fuente láser de Nd:YAG y un detector de Ge enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido, empleándose para el registro espectral una célula de líquidos estándar. La resolución empleada con ambas técnicas fue de 1 cm^{-1} y se realizaron 200 barridos. La acusada tendencia que presentan los tres compuestos a sufrir reacciones de hidrólisis y auto-condensación cuando son puestos en contacto con la humedad atmosférica (especialmente el trietilsilanol) hizo preciso que la manipulación de las muestras se llevara a cabo bajo atmósfera de gas inerte.

III.2.c.1.b. Métodos teóricos

Los espectros vibracionales de todos los confórmeros de las tres especies de la serie fueron estimados teóricamente con el método B3LYP ([lee88], [bec93], [ste93]) y las bases 6-31G* [heh86], aug-cc-pVDZ ([dun89], [ken92]) y DZP+diff ([huz65], [dun70], [dun77]), modificada para el Si (más detalles se muestran en la sub-sección III.2.a.1.a).

Los cálculos DFT fueron realizados con Gaussian03 [gau03].

Ha podido comprobarse que, para TECS y TEBS, las diferencias entre las estructuras moleculares calculadas a los niveles empleados para el estudio vibracional (ver Tablas III.2.5 para TECS y III.2.8 para TEBS) y las determinadas experimentalmente (ver Tablas III.2.7 para TECS y III.2.10 para TEBS), no son muy grandes, por lo que no se han hecho correcciones empíricas a las estructuras teóricas para llevar a cabo los análisis vibracionales de estas especies. La correcta reproducción teórica de las geometrías de los derivados clorado y bromado con los niveles de cálculo utilizados también para el TESOH, hizo que para esta última especie tampoco se introdujeran correcciones empíricas a su estructura calculada.

III.2.c.1.b.1. Metodología SQMFF

La Metodología del Escalado Mecano-Cuántico de Campos de Fuerza (acrónimo en inglés, SQMFF) de Pulay y colaboradores ([fog85], [fog92]) ha dado soporte teórico a la asignación vibracional. Para su

aplicación, en primer lugar, los campos de fuerza obtenidos en coordenadas cartesianas mediante cálculos mecano-cuánticos DFT a los niveles señalados anteriormente, fueron transformados a un sistema apropiado de coordenadas naturales [fog85].

Las definidas para los derivados clorado y bromado se muestran en la Tabla III.2.16, mientras que las empleadas para el trietilsilanol se presentan en la Tabla III.2.17.

Tabla III.2.16. Coordenadas de Pulay definidas para $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X=Cl, Br)[a]

Numeración	Descripción	Definición
1–3	Tensiones SiC	R_{1-3}
4–6	Tensiones CC	R_{4-6}
7	Tensión SiY	R_7
8–16	Tensiones CH_3	R_{7-15}
17–22	Tensiones CH_2	R_{1-6}
23–25	Tijereteo CH_2 (scissoring)	$26^{-1/2}(5\alpha_{1,2,3}+\gamma_{1,2,3})$
26–28	Tijereteo SiCC (scissoring)	γ_{1-3}
29–31	Balanceo CH_2 (rocking)	$2^{-1}(\beta_{1,3,5}+\chi_{1,3,5}-\beta_{2,4,6}-\chi_{2,4,6})$
32–34	Aleteo CH_2 (wagging)	$2^{-1}(\beta_{1,3,5}-\chi_{1,3,5}+\beta_{2,4,6}-\chi_{2,4,6})$
35–37	Retorcimiento CH_2 (twisting)	$2^{-1}(\beta_{1,3,5}-\chi_{1,3,5}-\beta_{2,4,6}+\chi_{2,4,6})$
38–40	Def. simétrica CH_3	$6^{-1/2}(\theta_{1,4,7}+\theta_{2,5,8}+\theta_{3,6,9}-\varphi_{1,4,7}-\varphi_{2,5,8}-\varphi_{3,6,9})$
41–43	Def. asimétrica CH_3	$6^{-1/2}(2\theta_{1,4,7}-\theta_{2,5,8}-\theta_{3,6,9})$
44–46	Def. asimétrica CH_3	$2^{-1/2}(\theta_{2,5,8}-\theta_{3,6,9})$
47–49	Balanceo CH_3 (rocking)	$6^{-1/2}(2\varphi_{1,4,7}-\varphi_{2,5,8}-\varphi_{3,6,9})$
50–52	Balanceo CH_3 (rocking)	$2^{-1/2}(\varphi_{2,5,8}-\varphi_{3,6,9})$
53	Def. simétrica SiC_3	$6^{-1/2}(\omega_1+\omega_2+\omega_3-\delta_1-\delta_2-\delta_3)$
54	Def. asimétrica SiC_3	$6^{-1/2}(2\omega_1-\omega_2-\omega_3)$
55	Def. asimétrica SiC_3	$2^{-1/2}(\omega_2-\omega_3)$
56	Balanceo SiC_3 (rocking)	$6^{-1/2}(2\delta_1-\delta_2-\delta_3)$
57	Balanceo SiC_3 (rocking)	$2^{-1/2}(\delta_2-\delta_3)$
58–60	Torsión CC	$9^{-1/2}(\tau_{1,7,13}+\tau_{2,8,14}+\tau_{3,9,15}+\tau_{4,10,16}+\tau_{5,11,17}+$ $+\tau_{6,12,18}+\kappa_{1,4,7}+\kappa_{2,5,8}+\kappa_{3,6,9})$
61–63	Torsión CSi	$9^{-1/2}(\eta_{1,2,3}+\mu_{1,3,5}+\mu_{2,4,6}+\lambda_{1,3,5}+$ $+\lambda_{2,4,6}+\xi_{1,5,9}+\xi_{2,6,10}+\xi_{3,7,11}+\xi_{4,8,12})$

[a]Significado de los símbolos empleados: α=def. $\angle HC_eH$, γ= def. $\angle SiC_eC_m$, β= def. $\angle HC_eSi$, χ= def. $\angle HC_eC_m$; θ= def. $\angle HC_mH$, φ= def. $\angle HC_mC_e$; ω= def. $\angle C_eSiC_e$; δ= def. $\angle C_eSiX$; τ= def. ϕHC_mC_eH; κ= def. ϕHC_mC_eSi; η= def. ϕC_mC_eSiX; μ= def. ϕHC_eSiX ; λ= def. ϕC_mC_eSiC; ξ= def. ϕHC_eSiC; donde C_e denota el carbono del grupo $-CH_2-$ y C_m denota el carbono del grupo $-CH_3$.

Tabla III.2.17. Coordenadas de Pulay definidas para el trietilsilanol

Numeración	Descripción	Definición
1-3	Tensiones SiC	R_{1-3}
4-6	Tensiones CC	R_{4-6}
7	Tensión SiO	R_7
8-16	Tensiones CH_3.	r_{2-7}
17-22	Tensiones CH_2	r_{8-16}
23	Tensión OH	r_1
24	Deformación SiOH	α_1
25-27	Tijereteo CH_2 (scissoring)	$26^{-1/2}(5\ \alpha_{1,2,3}+\gamma_{1,2,3})$
28-30	Tijereteo SiC_3 (scissoring)	γ_{1-3}
31-33	Balanceo CH_2 (rocking)	$2^{-1}(\beta_{1,5,9}-\beta_{2,6,10}+\beta_{3,7,11}-\beta_{4,8,12})$
34-36	Aleteo CH_2 (wagging)	$2^{-1}(\beta_{1,5,9}+\beta_{2,6,10}-\beta_{3,7,11}-\beta_{4,8,12})$
37-39	Retorcimiento CH_2 (twisting)	$2^{-1}(\beta_{1,5,9}-\beta_{2,6,10}-\beta_{3,7,11}+\beta_{4,8,12})$
40-42	Def. simétrica CH_3	$6^{-1/2}(\theta_{1,4,7}+\theta_{2,5,8}+\theta_{3,6,9}-\varphi_{1,4,7}-\varphi_{2,5,8}-\varphi_{3,6,9})$
43-45	Def. asimétrica CH_3	$6^{-1/2}(2\theta_{1,4,7}-\theta_{2,5,8}-\theta_{3,6,9})$
46-48	Def. asimétrica CH_3	$2^{-1/2}(\theta_{2,5,8}-\theta_{3,6,9})$
49-51	Balanceo CH_3 (rocking)	$6^{-1/2}(2\varphi_{1,4,7}-\varphi_{2,5,8}-\varphi_{3,6,9})$
52-54	Balanceo CH_3 (rocking)	$2^{-1/2}(\varphi_{2,5,8}-\varphi_{3,6,9})$
55	Def. simétrica SiC_3	$6\text{-}1/2(\omega_1+\omega_2+\omega_3-\delta_1-\delta_2-\delta_3)$
56	Def. asimétrica SiC_3	$6^{-1/2}(2\omega_1-\omega_2-\omega_3)$
57	Def. asimétrica SiC_3	$2^{-1/2}(\omega_2-\omega_3)$
58	Balanceo SiC_3 (rocking)	$6^{-1/2}(2\delta_1-\delta_2-\delta_3)$
59	Balanceo SiC_3 (rocking)	$2^{-1/2}(\delta_2-\delta_3)$
60-62	Torsión CC	$9^{-1/2}(\tau_{1,7,13}+\tau_{2,8,14}+\tau_{3,9,15}+\tau_{4,10,16}+\tau_{5,11,17}+$ $+\tau_{6,12,18}+\kappa_{1,4,7}+\kappa_{2,5,8}+\kappa_{3,6,9})$
63-65	Torsión CSi	$9^{-1/2}(\eta_{1,2,3}+\mu_{1,3,5}+\mu_{2,4,6}+\lambda_{1,3,5}+$ $+\lambda_{2,4,6}+\xi_{1,5,9}+\xi_{2,6,10}+\xi_{3,7,11}+\xi_{4,8,12})$
66	Torsión SiO	$3^{-1/2}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)$

[a]Significado de los símbolos empleados: ψ=def. ∠SiOH α=def. ∠HC_eH, γ=def. ∠SiC_eC_m, β=def. ∠HC_eSi, χ=def. ∠HC_eC_m; θ=def. ∠HC_mH, φ=def. ∠HC_mC_e; ω=def. ∠C_eSiC_e; δ=def. ∠C_eSiX; τ=def. ϕHC_mC_eH; κ=def. ϕHC_mC_eSi; η=def. ϕC_mC_eSiO; μ=def. ϕHC_eSiO; λ=def. ϕC_mC_eSiC; ξ=def. ϕHC_eSiC; σ=def. $\phi CSiOH$; donde C_e denota el carbono del grupo $-CH_2-$ y C_m denota el carbono del grupo $-CH_3$.

Posteriormente, en el caso de TECS y TEBS, todos los factores de escala asociados con las constantes de fuerza expresadas en coordenadas naturales se refinaron (tomando 1.000 como valor de partida) mediante un proceso de mínimos cuadrados, por el que se trató de aproximar los valores de los números de ondas teóricos del confórmero mayoritario (en ambos casos el confórmero IV) calculados a los niveles B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff a aquellos observados experimentalmente.

Cabe mencionar que los datos experimentales de referencia para este proceso fueron aquellos procedentes de los espectros vibracionales IR de la fase líquida. Esto se ha debido, en primer lugar, a que es para esta fase para la cual se ha dispuesto de una información vibracional más completa, ya que han podido utilizarse para la región por debajo de los 400 cm^{-1} datos provenientes del espectro Raman, también de la fase líquida, y, en segundo lugar, a las bajas desviaciones que se han observado entre los números de ondas a los que son observadas las bandas vibracionales en los espectros de las fases líquida y gaseosa. Así, puntualmente, se han empleado, también, bandas procedentes del IR de la fase

gaseosa, en aquellos casos en los que dichas bandas no fueron observadas en el espectro de la fase líquida.

En el proceso de refinamiento de los factores de escala, ha de hacerse la salvedad de que el factor de escala asociado a la torsión del enlace SiC no ha podido ser refinado para TECS y TEBS, debido a la ausencia de datos experimentales y habiendo retenido éste su valor inicial fijado (1.000) a lo largo de todo el proceso de ajuste. Más allá, en el caso del TEBS, los factores de escala asociados con las deformaciones simétricas y asimétricas del grupo SiC_3, el balanceo (*rocking*) del mismo grupo SiC_3 y la torsión del enlace CC, no han podido ser refinados, también debido a la ausencia de datos experimentales. Así, los campos de fuerza obtenidos para el TEBS han sido escalados, para estos modos normales, haciendo uso de los factores de escala que se obtuvieron para el derivado clorado (para el que dichas vibraciones sí fueron observadas experimentalmente).

El empleo de esta estrategia posibilitó la obtención de dos conjuntos de factores de escala (uno para TECS y otro para TEBS) para cada uno de los niveles de cálculo empleado (uno por cada una de las bases usadas en combinación con el método B3LYP). Estos conjuntos de factores de escala refinados fueron transferidos posteriormente al resto de confórmeros de los derivados clorado (los obtenidos para TECS) y bromado (los obtenidos para TEBS) para llevar a cabo la estimación teórica de sus espectros vibracionales.

Al observarse un buen acuerdo entre los valores finales (es decir, los obtenidos tras el proceso de refinamiento) de los factores de escala comunes en TECS y TEBS (aquellos relacionados con la parte alquílica de la molécula) en cada uno de los niveles de cálculo empleados, dichos conjuntos fueron promediados para obtener, finalmente, dos conjuntos de factores de escala promedio para las vibraciones de la parte trietílica en este tipo de moléculas (uno por cada nivel de cálculo empleado).

Así, la estimación teórica del espectro vibracional de la parte alquílica de la molécula de trietilsilanol se llevó a cabo mediante la transferencia del mencionado conjunto de factores de escala promedio obtenido tras el estudio de las especies TECS y TEBS para el nivel B3LYP / 6-31G*. En un paso posterior, los factores de escala asociados a las vibraciones propias del grupo silanol (la tensión de los enlaces OH y SiO y la deformación del grupo SiOH) fueron refinados, partiendo del valor 1.000, tratando de aproximar el valor teórico de sus números de ondas a los observados experimentalmente en el espectro IR de la fase gaseosa (el factor de escala asociado a la torsión del enlace SiO no fue refinado debido a la ausencia de datos experimentales para dicho modo normal). Como se ha mencionado, en el caso de las vibraciones del grupo silanol se ha recurrido a los datos del espectro IR de la fase gaseosa. Este

proceder está justificado por el hecho de que, en fase líquida, los valores de los números de ondas vibracionales propios del grupo silanol van a verse notablemente afectados por el establecimiento de enlaces de hidrógeno intermoleculares, hecho este que será ampliamente discutido posteriormente.

Repitiendo este proceso para los cinco confórmeros mayoritarios del TESOH, se obtuvieron otros tantos conjuntos de factores de escala para las vibraciones del grupo silanol, que finalmente se promediarán para obtener un conjunto único.

La transformación del campo de fuerzas y el refinamiento de los factores de escala fueron llevados a cabo con el programa MOLVIB ([sun90], [sun02a], [sun02b]).

III.2.c.2. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional de los compuestos $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X = Cl, Br)

III.2.c.2.a. Antecedentes

Existen muy pocos antecedentes del estudio del espectro vibracional de las especies TECS y TEBS. En 1959, Ryskin y Voronkov [rys59], llevaron a cabo el estudio sistemático del espectro vibracional IR y Raman de una serie de compuestos trietilsilil derivados, incluyendo los derivados clorado y bromado. En ese trabajo se propuso una primera aproximación a la asignación vibracional de ambas especies químicas, considerando, no obstante, simetría C_{3v} para las dos. Asimismo, a lo largo de la serie de moléculas, los autores observaron un descenso en la intensidad de la banda Raman de la tensión del enlace SiX (X=H, F, Cl, Br, I, OH, etc.) al incrementarse la electronegatividad del heteroátomo enlazado al silicio, siendo especialmente débiles las observadas en el caso de X= F, OH.

Pocos años después, Volkov y colaboradores [vol62] volvieron a obtener el espectro vibracional del TECS en un trabajo en el que también analizaron su espectro de microondas. El de Dernova [der81] es, hasta ahora, el último trabajo en que se aborda el estudio del espectro vibracional del TECS.

Los escasos antecedentes existentes acerca del estudio del espectro vibracional de TECS y TEBS, y sobre todo su carácter parcial e incompleto hizo aconsejable la realización del estudio de cuyos resultados se dará cuenta en las próximas sub-secciones.

III.2.c.2.b. Trietilclorosilano $(CH_3CH_2)_3SiCl$

La posible presencia de más de un confórmero en la muestra confirió al estudio del espectro vibracional de la especie una especial dificultad. De hecho, dicha posibilidad fue confirmada al comparar el perfil espectral experimental de la especie con el obtenido teóricamente, usando el método B3LYP / aug-cc-pVDZ, para el confórmero IV (mayoritario) y con el que se obtuvo promediando los espectros teóricos de todos los confórmeros de la especie, teniendo en cuenta las contribuciones ponderadas de cada uno, según su porcentaje teórico en la fase gaseosa, determinado mediante el estudio teórico de las poblaciones de Boltzmann (Figura III.2.17).

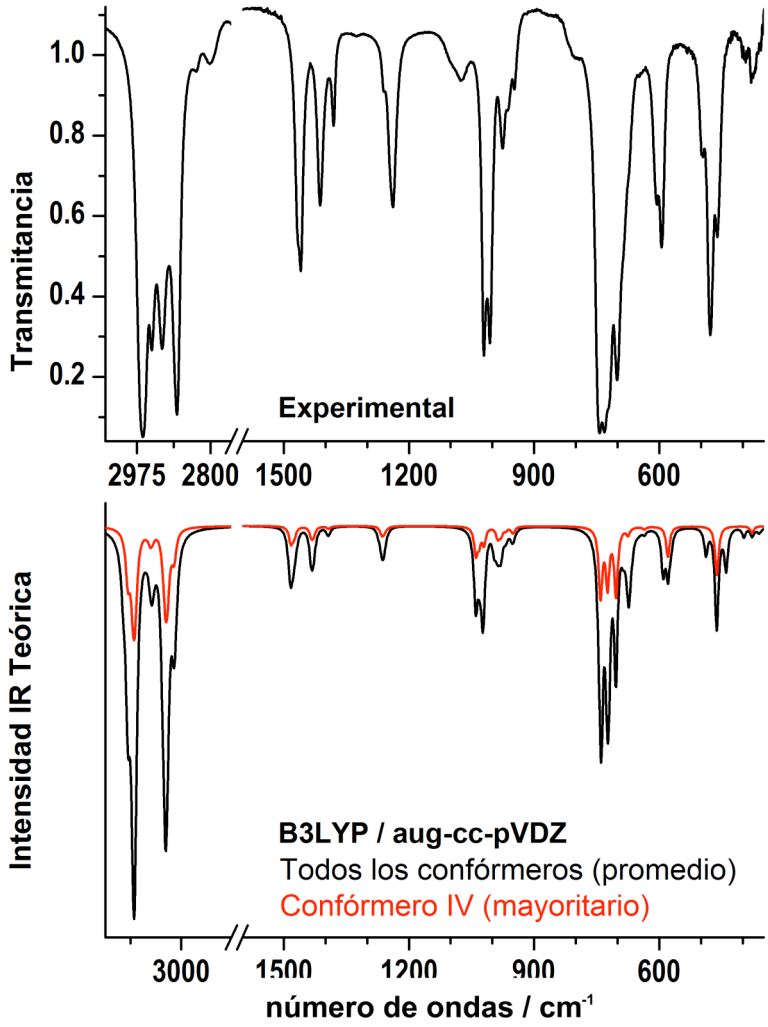


Figura III.2.17. Comparación del espectro IR experimental del TECS con los calculados al nivel B3LYP / aug-cc-pVDZ para el confórmero IV (mayoritario, en rojo) y el obtenido al promediar los espectros calculados al mismo nivel para todos los confórmeros de la especie teniendo en cuenta sus distintas poblaciones de Boltzmann (en negro).

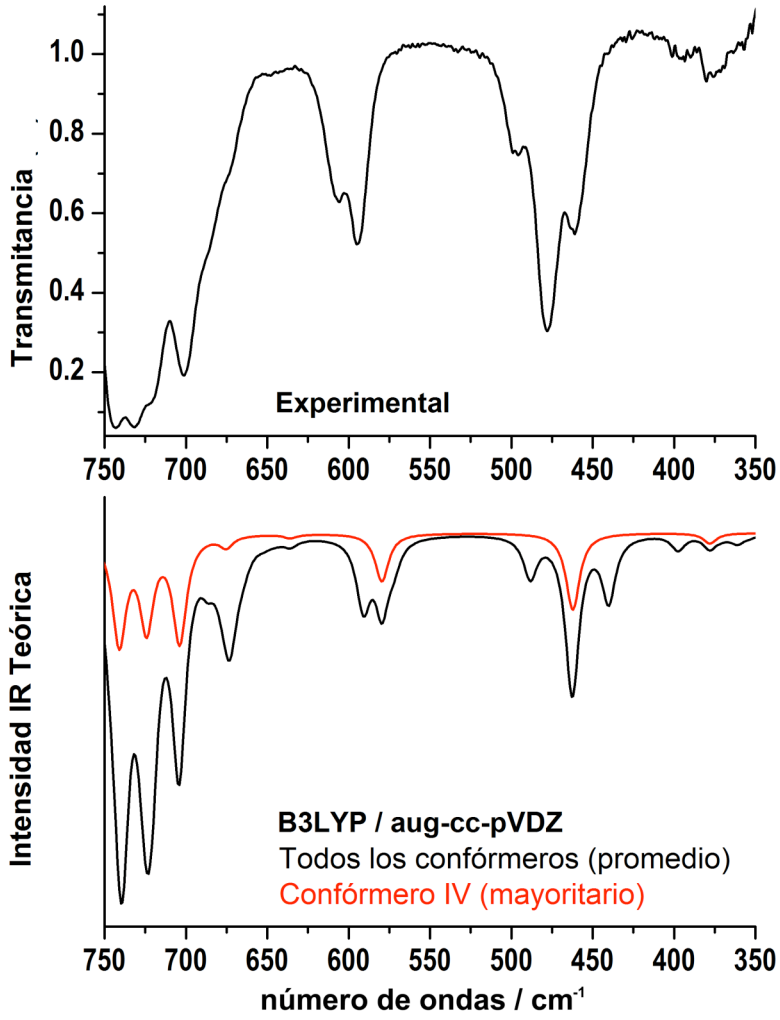


Figura III.2.18. Comparación del espectro IR experimental del TECS con los calculados al nivel B3LYP / aug-cc-pVDZ para el confórmero IV (mayoritario, en rojo) y el obtenido al promediar los espectros calculados al mismo nivel para todos los confórmeros de la especie teniendo en cuenta sus distintas poblaciones de Boltzmann (en negro), en la región de 750 a 350cm^{-1}.

En la Figura III.2.17, puede observarse que el perfil del espectro vibracional del confórmero IV es casi idéntico al obtenido promediando todos los confórmeros en la región de 3000 a 750 cm^{-1} y que ambos reproducen adecuadamente el perfil experimental. Cabe mencionar que las desviaciones existentes entre el espectro experimental y el estimado teóricamente son las propias del uso del método B3LYP / aug-cc-pVDZ [ril07], siendo éstas más acusadas en la región alrededor de 3000 cm^{-1} (por la anarmonicidad de las vibraciones de tensión de los enlaces CH, que aparecen en esta zona del espectro vibracional).

No obstante, como se muestra más en detalle en la Figura III.2.18, las diferencias existentes entre el perfil espectral teórico del confórmero IV y aquel obtenido promediando los espectros teóricos de todos los confórmeros de la especie son más acusadas en la región entre 750 y 350 cm^{-1}, pudiéndose observar además que es el espectro promedio el que mejor reproduce el perfil experimental.

Se distinguen dos zonas, aquellas alrededor de 600 cm^{-1} y de 475 cm^{-1}, en los que el espectro teórico del confórmero IV y el obtenido promediando el espectro de todos los confórmeros del TECS difieren claramente. Más allá, la presencia en éste último de dos bandas vibracionales en la región de 600 cm^{-1} y de tres en la región de 475 cm^{-1}, hace que se reproduzca muy fácilmente el espectro IR obtenido experimentalmente para el TECS en ambas regiones.

Dado que, como se ha mostrado, el perfil experimental es reproducido, en gran parte haciendo uso exclusivamente de los resultados obtenidos para el confórmero IV, la asignación vibracional se llevará a cabo tomando dicho confórmero como referencia. Posteriormente, la interpretación de las bandas vibracionales que no pertenezcan al confórmero mayoritario, que centrarán la siguiente discusión, se hará con base en el resultado obtenido para el denominado confórmero II (el segundo en abundancia según el estudio de poblaciones de Boltzmann), para lo cual sus espectros vibracionales, calculados a los niveles B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff, serán escalados haciendo uso de los factores de escala que previamente se hayan obtenido tras la aplicación de la metodología SQMFF, al mencionado confórmero IV. Para el resto de confórmeros de la especie (I, III y V), se seguirá el mismo procedimiento que para el confórmero II, de manera que sus espectros escalados se emplearán para asignar ciertas bandas vibracionales que no pueden explicarse considerando sólo la presencia de los dos confórmeros mayoritarios.

En la Figura III.2.19 se muestran los espectros IR de la fase gaseosa y de la fase líquida y el espectro Raman de la fase líquida obtenidos experimentalmente para el TECS.

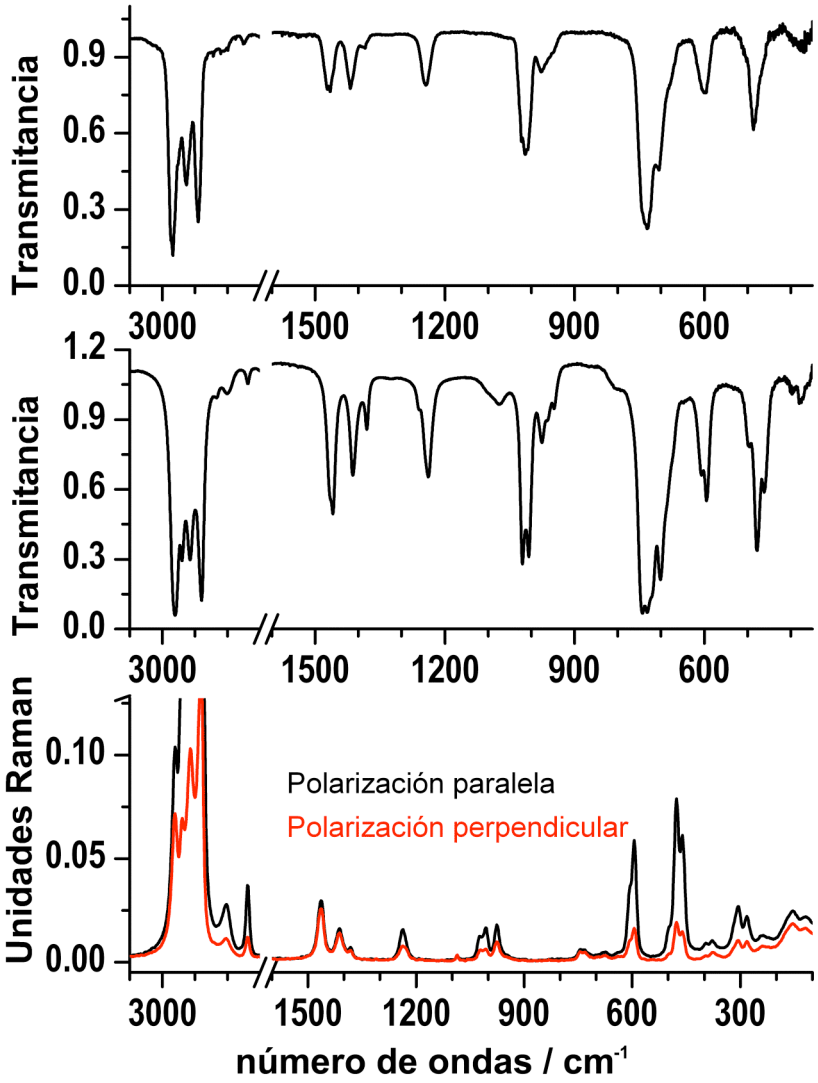


Figura III.2.19. Espectros IR de la fase gaseosa (arriba), IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el TECS.

Por su pertenencia al grupo puntual de simetría A_1, todos los modos normales de vibración del confórmero IV pertenecerán a la representación irreducible A (igualmente para los confórmeros III y V). El confórmero II presenta simetría C_s, por lo que sus 63 modos normales de vibración quedarán distribuidos por especies de simetría como sigue 34 A' + 29 A''. Por último, los modos normales del confórmero I, de simetría C3, quedarán distribuidos como 21 E + 21 A.

La propuesta de asignación vibracional para la especie se presenta en la Tabla III.2.18, donde se recogen los valores de los números de ondas escalados para los dos confórmeros mayoritarios obtenidos con los métodos B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff, las bandas vibracionales observadas con sus intensidades relativas y los principales términos de la PED.

Tabla III.2.18. Bandas observadas en el espectro vibracional del trietilclorosilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula para sus confórmeros II y IV tras el escalamiento y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal.[a]

B3LYP (escalado)[b]				Experimental[c]			Descripción[d,e]
confórrmero II		confórmero IV		IR gas	IR líquido	Raman líquido	
6-31G*	DZP+ diff	6-31G*	DZP+ diff				
44 A	47 A	47	51				τ_{SiC}
58 A	64 A	61	62				
80 A	87 A	71	73				
92 A	92 A	94	94				$\delta^{a}_{SiC3} + \rho_{SiC3} + sc_{SiC3}$
130 A	129 A	120	120			120 w,dp	ρ_{SiC3} (sc_{SiC3})
128 A	135 A	127	135				δ^{s}_{SiC3}
152 A 162 A	154 A 162 A	151 155	154 157			154 w,dp	$\rho_{SiC3} + \delta^{a}_{SiC3}$
218 A	219 A	219	219				τ_{CC} (sc_{SiC3})
234 A 234 A	232 A 234 A	233 238	232 238			235 w,pp	τ_{CC}
							$\tau_{CC} + \delta^{s}_{SiC3}$
		277	279			282 w,p	
299 A **303 A**	**300 A** **308 A**					**305 w,p**	**$sc_{SiC3} + \delta^{a}_{SiC3}$**
			318				
360 A	360 A						
		381	380		380 m	378 vw	
						395 vw	**sc_{SiC3} (V)**
				458 sh	**461 s**	**461 m,p**	**ν_{SiCl} (V)**
481 A	478 A	477	476	486 s	478 s	476 m,p	**ν_{SiCl}**
				500 sh	**497 m**	**500 sh**	**ν_{SiCl} (III)**
		592	594	600 s	595 s	594 m,p	**ν_{SiC}**
605 A	**607 A**				**606 s**	**608 m,p**	**ν_{SiC}**
634 A	634 A	631	636				
		673	673		671 sh		**$\rho_{CH2} + \nu_{SiC}$**
679 A	**680 A**				**686 sh**		
703 A	706 A	703	703	704 s	701 s		
724 A	**722 A**			**724 sh**	**719 sh**		**ρ_{CH2}**
		730	730	732 vs	732 vs	733 w,dp	$\nu_{SiC} + \rho_{CH2}$
744 A	744 A	747	745	745 vs	743 vs	745 w,dp	
937 A	936 A	939 941	942 944		947 w		$\rho_{CH3} + tw_{CH2}$
955 A 959 A 971 A	955 A 960 A 970 A	961 966	961 968		964 sh		$\rho_{CH3} + \nu_{CC}$
968 A 974 A	971 A 977 A	971 975	973 979	977 m	975 m	976 w,pp	$\nu_{CC} + tw_{CH2}$
		1007	1005	1009 s	1006 s	1007 w,p	$\rho_{CH3} + \nu_{CC} + wa_{CH2}$
1013 A 1014 A	1011 A 1011 A	1018	1017	1013 s			$\nu_{CC} + \rho_{CH3}$
1037 A	1033 A	1028	1025	1023 s	1021 s	1022 w,p	
1238 A 1240 A 1245 A	1233 A 1236 A 1244 A	1242 1244 1248	1238 1240 1245	1244 m	1239 s	1236 w,p	tw_{CH2}
1256 A 1259 A 1262 A	1260 A 1261 A 1265 A	1256 1257 1262	1258 1258 1264		1261 sh		wa_{CH2}
1385 A 1386 A 1387 A	1383 A 1383 A 1384 A	1379 1380 1381	1379 1381 1381	1385 w	1380 m	1381 w,p	δ^{s}_{CH3}

Tabla III.2.18. (continuación)

1415 A 1421 A 1425 A	1412 A 1419 A 1422 A	1401 1418 1423	1405 1415 1421	1419 m	1413 s	1412 w,dp	sc_{CH2}
1456 A 1458 A 1459 A 1461 A 1463 A 1463 A	1455 A 1457 A 1459 A 1460 A 1462 A 1463 A	1455 1457 1458 1460 1462 1463	1455 1458 1459 1461 1462 1463	1465 m	1459 s	1464 w,dp	δ^{a}_{CH3}
2871 A 2875 A	2872 A 2875 A	2873 2875	2874 2876	2890 vs	2880 vs	2881 s,p	ν^{s}_{CH2}
2881 A 2885 A 2885 A	2878 A 2881 A 2882 A	2884 2887 2888	2882 2885 2886				ν^{s}_{CH3}
2895 A	2896 A	2894	2894				
2912 A 2915 A 2925 A	2914 A 2918 A 2928 A	2910 2915 2922	2914 2919 2925	2926 s	2915 s	2914 s,p	ν^{a}_{CH2}
2940 A 2941 A 2941 A 2947 A	2942 A 2943 A 2944 A 2948 A	2938 2938 2940 2946	2942 2943 2944 2948		2939 s	2939 s,p	ν^{a}_{CH3}
2956 A 2957 A	2955 A 2956 A	2955 2955	2955 2956	2968 vs	2961 vs	2960 vs,dp	

[a]En negrita, las bandas que demuestran la existencia de más de un confórmero en la muestra.
[b]La simetría de cada modo normal del confórmero II se muestra junto a su valor calculado. En el caso del confórmero IV todos los modos tienen simetría A.
[c]Abreviaturas empleadas: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = media, w = débil, vw = muy débil, sh = hombro, p = polarizada, dp = depolarizada, pp = parcialmente polarizada.
[d]Sólo se muestran contribuciones a la PEDM mayores del 15%.
[e]Significado de los símbolos utiilizados (en orden de aparición): τ= torsión, δ = deformación, ρ = balanceo (*rocking*), sc = tijereteo (*scissoring*), ν = tensión, tw = retorcimiento (*twisting*), wa = aleteo (*wagging*). Los superíndices "a" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.

Como se observa, el acuerdo entre los valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración del TECS tras el proceso de escalado y las bandas vibracionales observadas experimentalmente es, en general, satisfactorio, para los dos métodos de cálculo empleados.

Asimismo, en lo que se refiere a la región espectral comprendida aproximadamente entre los 3000 cm^{-1} y los 750 cm^{-1}, puede observarse que el acuerdo entre los valores calculados para los modos normales de vibración de los confórmeros II y IV es prácticamente total (acuerdo que es extensible a los restantes confórmeros), por lo que la discusión subsiguiente se centrará en la región por debajo de los 750 cm^{-1} y, más concretamente, en las bandas vibracionales que no puedan ser asignadas únicamente en función del confórmero mayoritario. Para mayor brevedad, a lo largo de esta discusión, y a no ser que especifique lo contrario, nos referiremos a los valores obtenidos con el método B3LYP / DZP+diff.

Empezando por los números de ondas más bajos, la primera evidencia de la presencia de más de un confórmero en la muestra es la banda débil polarizada que se observa a 305 cm^{-1}, en el espectro Raman. Dicha banda, que no ha podido asignarse al confórmero IV, de acuerdo con los resultados del escalamiento podría asignarse al tijereteo del grupo SiC_3 en el confórmero II, para el cual, como se muestra en la Tabla III.2.18, se calculan dos modos normales de vibración, a 300 y 308 cm^{-1} (ambos de simetría A').

La banda observada en el espectro Raman a 395 cm^{-1}, que tampoco puede asignarse a ningún modo normal de vibración del confórmero II, se asigna como el tijereteo del grupo SiC_3, pero en este caso del confórmero V, de acuerdo con su valor calculado tras el escalamiento (400 cm^{-1}).

En la región alrededor de 475 cm^{-1} aparecen tres bandas: a 461 cm^{-1}, 478 cm^{-1} y 497 cm^{-1} en el espectro IR de la fase líquida (a 458 cm^{-1}, 486 cm^{-1} y 500 cm^{-1} respectivamente en el IR de la fase gaseosa y a 461 cm^{-1}, 476 cm^{-1} y 500 cm^{-1} respectivamente en el espectro Raman de la fase líquida). Teóricamente, como puede verse en la Figura III.2.18, sólo se obtiene una banda en esta región para el confórmero mayoritario, calculada al nivel B3LYP / DZP+diff, tras el proceso de escalamiento, a 476 cm^{-1}, que se describe como la tensión del enlace SiCl. Se da la circunstancia de que, para el confórmero II, el valor que se calcula para el número de ondas de dicho modo normal de vibración está muy próximo al valor calculado para el confórmero mayoritario, esto es, a 478 cm^{-1} (A') (ver Tabla III.2.18).

De este modo, para explicar la procedencia de las dos bandas restantes, ha de recurrirse a los confórmeros minoritarios. Concretamente, aquella observada a 461 cm^{-1} en el IR de la fase líquida se asigna como la tensión del enlace SiCl en el confórmero V, de acuerdo con el valor calculado para dicho modo normal de vibración tras el proceso de escalamiento, esto es, 457 cm^{-1}. Con respecto a la banda observada a 497 cm^{-1}, ésta se corresponde con el mismo modo de tensión del enlace SiCl en el confórmero III, también de acuerdo con el valor de 502 cm^{-1} que se le calcula para su número de ondas tras el escalamiento del campo de fuerzas.

La presencia en los espectros experimentales de estas dos bandas, que dan cuenta del modo normal de tensión del enlace SiCl de los confórmeros III y V, así como de aquella anteriormente descrita que se asignaba como el tijereteo del grupo SiC_3, también del confórmero V, ponen de manifiesto que en la muestra pueden estar presentes los que se denominó como confórmeros minoritarios, circunstancia que, por otra parte, ya se intuyó, e incluso se puso de manifiesto, mediante la observación de una relativamente elevada incertidumbre en el porcentaje de confórmero II obtenido al representar el cociente

R_G/R_{Gmax} frente a la población de dicho confórmero (Figura III.2.11) determinada experimentalmente mediante GED.

Si continuamos desplazándonos a mayores números de ondas, encontramos que, en la región espectral alrededor de 600 cm^{-1}, se observan dos bandas, de las que solamente una cabe esperar que pueda asignarse al confórmero mayoritario (ver Figura II.18). Estas bandas aparecen concretamente a 595 cm^{-1} y a 606 cm^{-1} en el espectro IR de la fase líquida (que se corresponden con aquellas observadas a 594 cm^{-1} y 608 cm^{-1} en el espectro Raman también de la fase líquida, no habiendo sido observadas en el espectro IR de la fase gaseosa).

Efectivamente, la banda a menor número de ondas puede asignarse, en consonancia con su valor calculado tras el proceso de escalamiento, al modo normal de tensión de los enlaces SiC del confórmero mayoritario (ver Tabla III.2.18). Igualmente, se ha propuesto la asignación de la otra banda al modo normal de tensión de los enlaces SiC en el confórmero II, que es calculado a 607 cm^{-1} (A'), tras el escalamiento.

Finalmente, otras dos bandas observadas en los espectros vibracionales del TECS han sido asignadas a modos normales de vibración del confórmero II de la especie, de acuerdo con sus valores calculados tras el escalamiento. Se trata de los hombros observados a 686 cm^{-1} y a 719 cm^{-1} en el IR de la fase líquida (teniendo la segunda correspondencia con otro hombro observado en el Raman de la fase líquida a 724 cm^{-1}), que han sido asignados como modos de balanceo del grupo CH_2 (ver Tabla III.2.18).

Como se ha visto, el tener en consideración la presencia de más de un confórmero en la muestra de trietilclorosilano es esencial para poder llevar a cabo una correcta interpretación de los datos experimentales.

Los factores de escala obtenidos para la parte alquílica de la molécula de TECS, con los dos niveles de cálculo empleados, son recogidos en la siguiente Tabla III.2.19.

Tabla III.2.19. Factores de escala obtenidos tras el proceso de refinamiento para las vibraciones propias de la parte alquílica del TECS con los métodos B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff.

Factores de escala	B3LYP	
	6-31G*	DZP+diff
Tensiones SiC	1.031	1.019
Tensiones CC	0.942	0.962
Tensiones CH_2	0.906	0.910
Tensiones CH_3	0.897	0.903
Tijereteo CH_2 (scissoring)	0.916	0.959
Tijereteo SiC_3 (scissoring)	1.064	1.071
Balanceo CH_2 (rocking)	0.947	0.963
Aleteo CH_2 (wagging)	0.937	0.982
Retorcimiento CH_2 (twisting)	0.925	0.982
Def. Simétrica CH_3	0.924	0.963
Def. Asimétrica CH_3	0.899	0.946
Balanceo CH_3 (rocking)	0.973	0.975
Def. Simétrica SiC_3	0.768	0.894
Def. Asimétrica SiC_3	0.965	0.907
Balanceo SiC_3 (rocking)	0.736	0.714
Torsión SiC[a]	1.000	1.000
Torsión CC	0.905	0.995

[a] No refinado por ausencia de datos experimentales

III.2.c.2.c. Trietilbromosilano $(CH_3CH_2)_3SiBr$

Al igual que en el caso del derivado clorado, si comparamos el espectro IR experimental obtenido para esta especie con aquellos obtenidos teóricamente, en primer lugar, teniendo en cuenta únicamente el confórmero IV (mayoritario también en este caso) y, en segundo, considerando las contribuciones ponderadas de todos los confórmeros, según sus poblaciones obtenidas aplicando la ecuación de distribución de Boltzmann (recogidos en la Figura III.2.20), observamos que, para llevar a cabo una asignación vibracional completa de la especie, debemos considerar la presencia de más de un confórmero.

No obstante, vemos que tanto el perfil espectral obtenido al nivel B3LYP / aug-cc-pVDZ para el confórmero mayoritario, como aquel obtenido promediando las contribuciones de todos los confórmeros, reproduce, con un elevado grado de coincidencia, el perfil espectral experimental en la región de 3000 cm^{-1} hasta 750 cm^{-1}, salvando las desviaciones (más pronunciadas en la región donde aparecen los modos normales de tensión de los enlaces CH) esperables del uso de métodos mecano-cuánticos para la estimación del espectro vibracional [ril07].

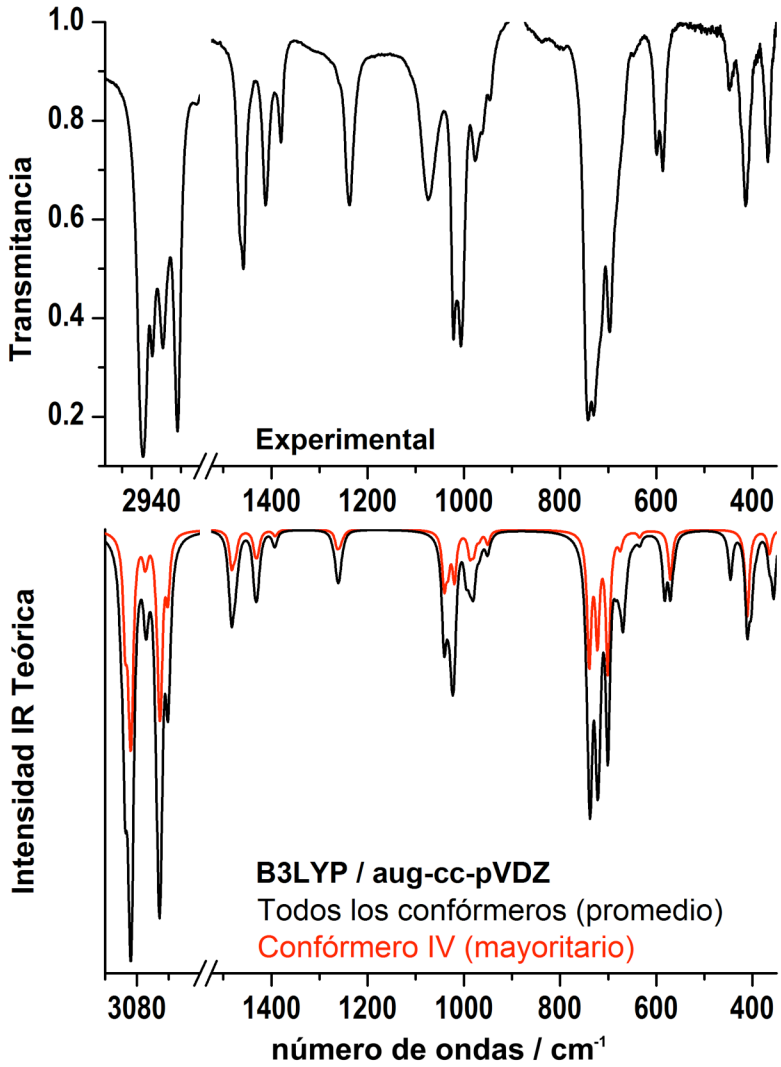


Figura III.2.20 Comparación del espectro IR experimental del TEBS con los calculados al nivel B3LYP / aug-cc-pVDZ para el confórmero IV (mayoritario, en rojo) y el obtenido al promediar los espectros calculados al mismo nivel para todos los confórmeros de la especie teniendo en cuenta sus distintas poblaciones de Boltzmann (en negro).

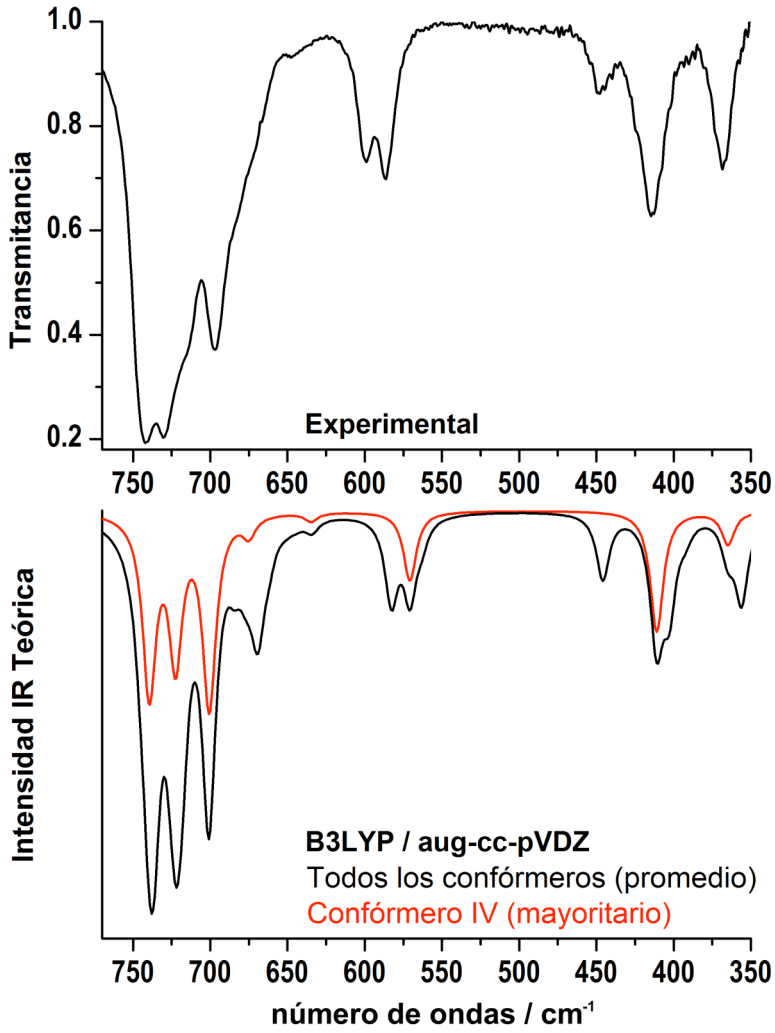


Figura III.2.21. Comparación del espectro IR experimental del TEBS con los calculados al nivel B3LYP / aug-cc-pVDZ para el confórmero IV (mayoritario, en rojo) y el obtenido al promediar los espectros calculados al mismo nivel para todos los confórmeros de la especie teniendo en cuenta sus distintas poblaciones de Boltzmann (en negro), en la región de 750 a 350cm^{-1}.

Más significativas son las diferencias que obtenemos si comparamos los espectros teóricos del confórmero IV y de la mezcla de todos los confórmeros con el perfil experimental en la región espectral comprendida entre los 750 cm^{-1} y los 350 cm^{-1}, como se pone de manifiesto en la Figura III.2.21. De su observación, puede concluirse que existen dos zonas, aquellas alrededor de 600 cm^{-1} y de 400 cm^{-1}, donde el espectro teórico del confórmero IV y el obtenido promediando el espectro de todos los confórmeros del TEBS difieren claramente, dándose además la circunstancia de que éste último reproduce sensiblemente mejor el perfil del espectro IR experimental en ambas regiones.

Así, teniendo en cuenta que, como se ha mostrado, el espectro teórico del confórmero mayoritario reproduce una gran parte del espectro experimental de la especie, siguiendo una metodología similar a la

empleada en el caso del derivado clorado, la asignación vibracional se llevará a cabo tomando dicho confórmero como referencia.

Posteriormente, los campos de fuerza obtenidos con los métodos B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff para el segundo confórmero más abundante, el denominado confórmero II, serán escalados con los factores de escala obtenidos para el confórmero IV, permitiendo así poder usar los valores de los números de ondas escalados para la asignación de las bandas vibracionales que no pertenecieran al confórmero mayoritario. En segundo término, se seguirá el mismo procedimiento con los confórmeros I, III y V, para completar la asignación.

Por su pertenencia al grupo puntual de simetría C_1, todos los modos normales de vibración del confórmero IV corresponderán a la representación irreducible A, la única existente en dicho grupo (igualmente para los confórmeros III y V). El confórmero II presenta simetría C_s, por lo que sus 63 modos normales de vibración quedarán distribuidos por especies de simetría como sigue 34 A' + 29 A''. Por último, los modos normales del confórmero I, de simetría C_3, quedarán distribuidos como 21 E + 21 A.

En la Figura III.2.22 se muestran los espectros IR de la fase gaseosa y de la fase líquida y el espectro Raman de la fase líquida, obtenidos experimentalmente para el TEBS.

El listado de los números de ondas de las bandas vibracionales observadas con sus intensidades relativas se recogen en la Tabla III.2.20.

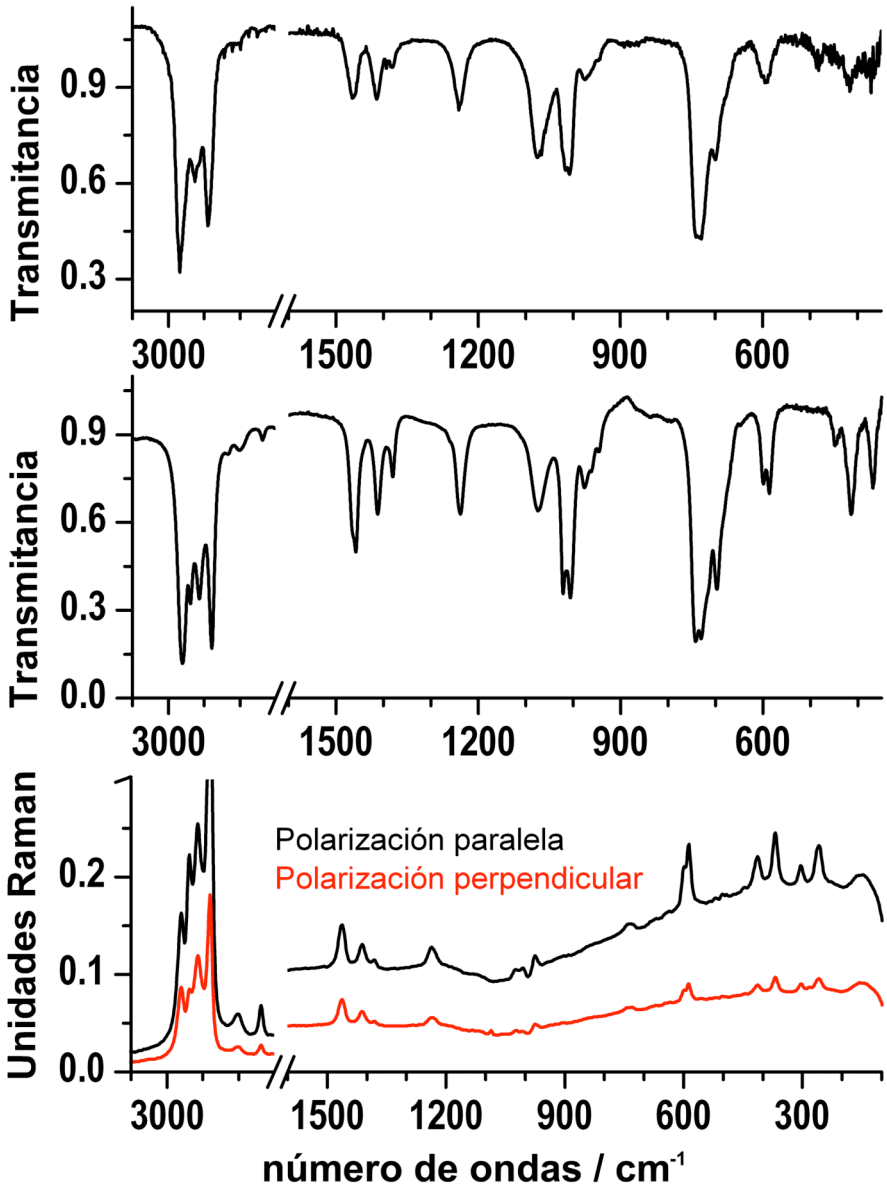


Figura III.2.22. Espectros IR de la fase gaseosa (arriba), IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el TEBS.

En la Tabla III.2.20 se recoge también la propuesta de asignación de las bandas observadas a modos normales de vibración de la molécula, listándose para este fin los valores de números de ondas escalados obtenidos para los dos confórmeros mayoritarios del TEBS con los métodos B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff y los principales términos de la matriz de distribución de energía potencial (PEDM).

Tabla III.2.20. Bandas observadas en el espectro vibracional del trietilbromosilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula para sus confórmeros II y IV tras el escalamiento y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal.[a]

B3LYP (escalado)[b]				Experimental[c]			Descripción[d,e]
confórmero II		confórmero IV		IR gas	IR Líquido	Raman líquido	
6-31G*	DZP +diff	6-31G*	DZP +diff				
48 A	47 A	53	54				τ_{SiC}
57 A	60 A	59	61				
80 A	77 A	75	72				
87 A	85 A	92	89				$\delta^{a}_{SiC3}+\rho_{SiC3}+sc_{SiC3}$
119 A	114 A	110	108				ρ_{SiC3} (sc_{SiC3})
122 A	129 A	127	132				δ^{s}_{SiC3}
155 A	151 A	151	147				δ^{a}_{SiC3} + ρ_{SiC3}
157 A	155 A	154	155				
222 A	219 A	221	220				τ_{CC} (sc_{SiC3})
234 A	231 A	235	230				τ_{CC}
238 A	232 A	240	237				
262 A	264 A	252	253			259 w	ν_{SiBr} + sc_{SiC3}
300 A	302 A	301	303			305 w	sc_{SiC3} + ν_{SiBr}
356 A	359 A	368	368		368 m	368 m	sc_{SiC3} + ν_{SiBr}
413 A	409 A	418	418		415 s	413 m	ν_{SiBr}
					450 w		**ν_{SiBr} (III)**
		585	586	594 m,br	586 m	586 m	**ν_{SiC}**
599 A	**598 A**				**599 m**	**596 m**	
634 A	634 A	634	636				ρ_{CH2} + ν_{SiC}
681 A	680 A	674	672				
705 A	704 A	699	700	700 s	697 vs	699 vw	
724 A	**721 A**				**713 sh**		**ρ_{CH2}**
		729	729	735 vs,br	730 vs	731 vw	ν_{SiC} + ρ_{CH2}
742 A	741 A	743	743		742 vs		
933 A	937 A	937 940	942 944	945 sh	946 w		ρ_{CH3} + tw_{CH2}
952 A 957 A 965 A	955 A 960 A 969 A	958 969	962 969		962 m		ρ_{CH3}
971 A 972 A	972 A 978 A	973 978	975 980	975 m	977 m	974 vw,p	ν_{CC} + ρ_{CH3}
1011 A 1014 A	1011 A 1013 A	1007	1007	1008 s	1006 s	1005 vw,p	
1027 A	1036 A	1020 1030	1020 1028	1015 s	1022 s	1024 vw,p	
1236 A 1240 A 1242 A	1233 A 1235 A 1243 A	1245 1247 1247	1237 1239 1244	1241 s	1238 s	1236 vw	tw_{CH2}
1253 A 1255 A 1259 A	1259 A 1260 A 1264 A	1254 1256 1261	1257 1258 1263		1261 sh		wa_{CH2}
1384 A 1386 A 1386 A	1382 A 1383 A 1384 A	1380 1381 1382	1379 1380 1381	1381 w	1380 w	1381 vw	δ^{s}_{CH3}
1416 A 1422 A 1427 A	1411 A 1418 A 1421 A	1401 1416 1423	1405 1412 1419	1414 m	1412 m	1412 w,dp	sc_{CH2}

Tabla III.2.20. (continuación)							
1455 A 1458 A 1460 A 1460 A 1462 A 1464 A	1454 A 1456 A 1458 A 1459 A 1460 A 1461 A	1454 1457 1457 1460 1460 1462	1453 1455 1456 1458 1459 1461	1465 br	1457 s	1462 w,dp	δ^{as}_{CH3}
2871 A 2874 A	2868 A 2871 A	2871 2874	2868 2871	2889 vs	2878 vs	2879 vs,p	ν^{s}_{CH2}
2881 A 2884 A 2885 A	2876 A 2880 A 2881 A	2884 2887 2888	2879 2882 2883				ν^{s}_{CH3}
2897 A	2896 A	2895	2893				ν^{a}_{CH2}
2914 A 2917 A 2928 A	2913 A 2917 A 2928 A	2911 2916 2923	2912 2917 2924	2925 s			
2939 A 2941 A 2942 A 2948 A	2941 A 2941 A 2942 A 2947 A	2937 2939 2940 2947	2938 2940 2941 2946		2938 vs	2937 s,p	ν^{a}_{CH3}
2955 A 2955 A	2954 A 2955 A	2953 2954	2952 2953	2968 vs	2960 vs	2960 s,p	

[a]En negrita, las bandas que demuestran la existencia de más de un confórmero en la muestra.
[b]La simetría de cada modo normal del confórmero II se muestra junto a su valor calculado. En el caso del confórmero IV todos los modos tienen simetría A.
[c]Abreviaturas empleadas: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = media, w = débil, vw = muy débil, sh = hombro, p = polarizada, dp = depolarizada.
[d]Sólo se muestran contribuciones a la PEDM mayores del 15%.
[e]Significado de los símbolos utiilizados (en orden de aparición): τ= torsión, δ = deformación, ρ = balanceo (*rocking*), sc = tijereteo (*scissoring*), ν = tensión, tw = retorcimiento (*twisting*), wa = aleteo (*wagging*). Los superíndices "a" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.

Como se observa, el acuerdo entre los valores de los números de ondas calculados de los modos normales de vibración del TEBS tras el proceso de escalado y las bandas vibracionales observadas experimentalmente es, en general, satisfactorio para los dos métodos de cálculo empleados.

Asimismo, en lo que se refiere a la región espectral comprendida entre 3000 cm^{-1} y 750 cm^{-1}, aproximadamente, puede observarse que el acuerdo entre los valores calculados para los números de ondas de los modos normales de vibración de los confórmeros II y IV es prácticamente total (acuerdo que es extensible a los restantes confórmeros), por lo que la siguiente discusión se centrará en las bandas vibracionales que no pueden ser asignadas únicamente en función del confórmero mayoritario. Para mayor brevedad, a lo largo de esta discusión, y a no ser que especifique lo contrario, me referiré a los valores obtenidos con el método B3LYP / DZP+diff.

La primera evidencia de la presencia de más de un confórmero en la muestra de TEBS es la banda débil observada en el espectro IR de la fase líquida a 450 cm^{-1}. Dicha banda se asigna como la tensión del enlace SiBr en el confórmero III, de acuerdo con el valor calculado para su número de ondas tras el

proceso de escalamiento, 451 cm^{-1}. Tanto el valor calculado como el observado están lejos de la banda observada a 415 cm^{-1} en el espectro IR de la fase líquida (413 cm^{-1} en el espectro Raman) que se ha asignado como la tensión del enlace SiBr en los confórmeros IV y II, los dos más abundantes, de acuerdo con sus valores calculados, 418 cm^{-1} y 409 cm^{-1} (A') respectivamente.

La asignación de esta región del espectro vibracional del TEBS coincide con la propuesta realizada para el derivado clorado (Tabla III.2.18), para el cual los números de ondas calculados para el modo normal de tensión SiCl eran similares para los confórmeros mayoritarios, mientras que la banda que aparecía en esa región, aproximadamente 20 cm^{-1} por encima, fue igualmente asignada al modo normal de tensión del enlace SiCl en el confórmero III. Esta coincidencia refuerza la propuesta de asignación y la idea de que en la muestra pueden existir varios confórmeros.

Otra evidencia de la presencia de más de un confórmero en la muestra es la aparición de dos bandas en la región alrededor de 600 cm^{-1}, específicamente a 586 cm^{-1} y 599 cm^{-1} en el IR de la fase líquida (586 cm^{-1} y 596 cm^{-1} respectivamente en el Raman de la fase líquida). Sólo una banda ancha de perfil complejo es observada en el IR de la fase gas centrada a 594 cm^{-1}.

Como se muestra en la Figura III.2.21, para el confórmero IV los métodos teóricos estiman la presencia de una sola banda en esa zona. De esta forma, la banda observada a menor número de ondas es asignada al modo normal de tensión de los enlaces SiC en el confórmero mayoritario, mientras que la banda restante es asignada al mismo modo normal en el confórmero II, en ambos casos de acuerdo con los valores de sus números de ondas calculados tras el escalamiento (ver Tabla III.2.20). Nuevamente, la asignación de las bandas vibracionales de esta región espectral se ve reforzada por su coincidencia con la propuesta realizada para su análogo clorado (Tabla III.2.18).

Tabla III.2.21. Factores de escala obtenidos tras el proceso de refinamiento para las vibraciones propias de la parte alquílica del TEBS con los métodos B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff.

Factores de escala	B3LYP	
	6-31G*	DZP+diff
Tensiones SiC	1.022	1.016
Tensiones CC	0.956	0.966
Tensiones CH_2	0.905	0.908
Tensiones CH_3	0.897	0.901
Tijereteo CH_2 (scissoring)	0.913	0.957
Tijereteo SiC_3 (scissoring)	1.064	1.107
Balanceo CH_2 (rocking)	0.951	0.970
Aleteo CH_2 (wagging)	0.936	0.985
Retorcimiento CH_2 (twisting)	0.951	0.975
Def. Simétrica CH_3	0.925	0.963
Def. Asimétrica CH_3	0.899	0.942
Balanceo CH_3 (rocking)	0.957	0.982
Def. Simétrica SiC_3	0.768[a]	0.894[a]
Def. Asimétrica SiC_3	0.965[a]	0.907[a]
Balanceo SiC_3 (rocking)	0.736[a]	0.714[a]
Torsión SiC[b]	1.000	1.000
Torsión CC	0.905[a]	0.995[a]

[a] Valores transferidos del TECS debido a la falta de datos experimentales para estas vibraciones en el TEBS.
[b] No refinado por la ausencia de datos experimentales.

Al igual que en el TECS, la banda que se observa a menor número de ondas se hace corresponder con el modo normal de tensión de los enlaces SiC del confórmero IV, mientras que la otra banda observada se asigna al mismo modo normal en el confórmero II.

Por último, también hay que recurrir al confórmero II para explicar la presencia de un hombro localizado a 713 cm^{-1} en el IR de la fase líquida, que se asigna al balanceo del grupo CH_2 de dicho confórmero, de acuerdo con su valor calculado tras el escalamiento 721 cm^{-1} (A'').

En conclusión, en el caso del TEBS, al igual que en el derivado clorado, el considerar la presencia de más de un confórmero es imprescindible para la correcta interpretación del espectro vibracional de la muestra.

Los factores de escala obtenidos tras el proceso de refinamiento para las vibraciones propias de la parte alquílica del TEBS, con los dos métodos de cálculo empleado, se recogen en la Tabla III.2.21.

III.2.c.2.d. *Conjuntos promedio de factores de escala.*

La aplicación de la metodología SQMFF, para dar soporte a la asignación vibracional de TECS y TEBS, ha permitido la obtención de dos conjuntos distintos de factores de escala para las vibraciones de la parte

alquílica de cada una de las moléculas, uno por cada método de cálculo utilizado. Estos, previamente presentados en la Tabla III.2.19 (TECS) y en la Tabla III.2.21 (TEBS), se recogen conjuntamente en la Tabla III.2.22, para su comparación.

Como puede observarse, los valores obtenidos con un mismo método de cálculo para las dos moléculas en estudio muestran un gran nivel de acuerdo entre ellos, por lo que han podido ser promediados con objeto de obtener un único conjunto de factores de escala para cada método de cálculo.

Estos valores promedio podrán ser posteriormente empleados para ayudar en la estimación teórica del espectro vibracional de otras especies, como será el caso del trietilsilanol, en que se empleará el conjunto de factores de escala obtenido con el método B3LYP / 6-31G*, para ayudar a la asignación de las bandas vibracionales de la parte alquílica de la molécula.

Tabla III.2.22. Factores de escala obtenidos tras el proceso de refinamiento para las vibraciones propias de la parte alquílica del TECS y TEBS con los métodos B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff junto con los valores promedio obtenidos con cada método.

Factores de escala	B3LYP/6-31G*			B3LYP/DZP+diff		
	TECS	TEBS	**Promedio**	TECS	TEBS	**Promedio**
Tensiones SiC	1.031	1.022	**1.026**	1.019	1.016	**1.017**
Tensiones CC	0.942	0.956	**0.949**	0.962	0.966	**0.964**
Tensiones CH_2	0.906	0.905	**0.905**	0.910	0.908	**0.909**
Tensiones CH_3	0.897	0.897	**0.897**	0.903	0.901	**0.902**
Tijereteo CH_2 (scissoring)	0.916	0.913	**0.914**	0.959	0.957	**0.958**
Tijereteo SiC_3 (scissoring)	1.064	1.064	**1.064**	1.071	1.107	**1.089**
Balanceo CH_2 (rocking)	0.947	0.951	**0.949**	0.963	0.970	**0.966**
Aleteo CH_2 (wagging)	0.937	0.936	**0.936**	0.982	0.985	**0.984**
Retorcimiento CH_2 (twisting)	0.925	0.951	**0.938**	0.982	0.975	**0.978**
Def. Simétrica CH_3	0.924	0.925	**0.924**	0.963	0.963	**0.963**
Def. Asimétrica CH_3	0.899	0.899	**0.899**	0.946	0.942	**0.944**
Balanceo CH_3 (rocking)	0.973	0.957	**0.965**	0.975	0.982	**0.979**
Def. Simétrica SiC_3	0.768	0.768[a]	**0.768**	0.894	0.894[a]	**0.894**
Def. Asimétrica SiC_3	0.965	0.965[a]	**0.965**	0.907	0.907[a]	**0.907**
Balanceo SiC_3 (rocking)	0.736	0.736[a]	**0.736**	0.714	0.714[a]	**0.714**
Torsión SiC[a]	1.000	1.000	**1.000[b]**	1.000	1.000	**1.000[b]**
Torsión CC	0.905	0.905[a]	**0.905**	0.995	0.995[a]	**0.995**

[a] Valores transferidos desde el TECS.
[b] No refinado por la ausencia de datos experimentales.

III.2.c.3. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional del trietilsilanol $(CH_3CH_2)_3SiOH$

III.2.c.3.a. Antecedentes

El modelo molecular más simple que contiene el grupo silanol es la misma molécula de silanol, H_3SiOH, sobre la cual se conocen pocos datos experimentales por su inestabilidad, pero que ha sido estudiada teóricamente en algunos trabajos ([rag82], [sau90], [hil91], [nic92], [dar93], [sta93], [ble95], [nic95], [kop00], [tie01], [par05]) incluyendo el efecto en su espectro vibracional de la oligomerización por enlaces de hidrógeno [ign02]. Sin embargo, otros silanoles, estables por contar con grupos alquílicos voluminosos en su estructura, han podido ser estudiados experimentalmente obteniéndose cierta información vibracional acerca del grupo silanol ([peu68], [rou73], [bue80], [bec03], [ign04]).

En cualquier caso, la asignación de los modos del grupo silanol en estas moléculas ha sido controvertida, principalmente debido al hecho de que algunas de sus vibraciones características suelen aparecer mezclados con modos normales de la parte alquílica de las moléculas.

En el caso específico del trietilsilanol, su espectro vibracional ha sido objeto de algunos trabajos previos. Así, durante la década de los 50 del siglo pasado, aparecen los primeros registros de los espectros vibracionales IR y Raman de la especie y se recogen los primeros intentos de asignación vibracional, por parte de Ryskyn y colaboradores ([rys59] y referencias allí).

Posteriormente, Kriegsmann y colaboradores ([lic63a], [lic63b], [nil70]) llevaron a cabo el registro de los espectro vibracionales de algunos alquil y aril silanoles (incluido el trietilsilanol) tanto del líquido puro como de sus disoluciones en CS_2 y CCl_4, que les sirvió, además de para llevar a cabo su asignación vibracional, para extraer conclusiones acerca de la influencia del tipo de cadena alquílica, la concentración de silanol en la disolución y la naturaleza del disolvente empleado en el establecimiento de enlaces de hidrógeno, mediante el estudio de los desplazamientos de las bandas vibracionales del grupo silanol.

Más recientemente, Carteret [car06] llevó a cabo una profunda revisión de las vibraciones características del grupo silanol presente en algunos alquilsilanoles y en modelos de superficies de SiO_2, combinando resultados experimentales con cálculos mecano-cuánticos DFT.

A pesar de toda la información existente en la literatura científica, que ha permitido una asignación casi inambigua de los modos normales de vibración del grupo silanol de la molécula, hasta la fecha no se

había tenido en cuenta la posible influencia en el espectro vibracional de la especie de diferentes confórmeros. Tampoco se ha aplicado con anterioridad la metodología SQMFF para llevar a cabo una asignación vibracional completa de la molécula.

En este caso, la transferencia de los factores de escala para la parte alquílica, obtenidos tras el estudio de sus análogos clorado y bromado (TECS y TEBS), facilitará la asignación de estos modos en el trietilsilanol, y simplificará la de las vibraciones propias del grupo silanol, permitiendo asimismo obtener factores de escala para estos, que puedan ser transferidos a otras especies.

Además, el efecto de la oligomerización por enlaces de hidrógeno en el espectro vibracional de la fase líquida del trietilsilanol, será analizado con la ayuda de un modelo teórico consistente en un dímero de la especie.

III.2.c.3.b. Asignación vibracional

Como se ha mostrado en el sub-apartado anterior, hasta doce conformaciones distintas son mínimo de la superficie de energía potencial de la molécula.

En la Figura III.2.23 se muestra que el perfil espectral teórico (B3LYP / aug-cc-pVDZ), construido teniendo en cuenta las contribuciones ponderadas según el porcentaje calculado para cada confórmero, estimadas del estudio de poblaciones de Boltzmann (ver Tabla III.2.4), reproduce, con un elevado grado de acierto, el perfil experimental (espectro IR de la fase gaseosa), salvando las desviaciones típicas esperables entre los números de ondas experimentales y los estimados teóricamente debido al uso del método B3LYP / aug-cc-pVDZ [ril07].

Asimismo, como también se ve en la Figura III.2.23, se da la circunstancia de que no existe una apreciable diferencia entre el perfil estimado tomando en consideración las doce conformaciones moleculares posibles y el construido teniendo en cuenta las contribuciones de los cinco confórmeros mayoritarios.

Esta circunstancia justifica el tratar de soportar la asignación vibracional en los resultados teóricos obtenidos con los confórmeros más estables, esto es, los denominados I, IV, VII, VIII y IX.

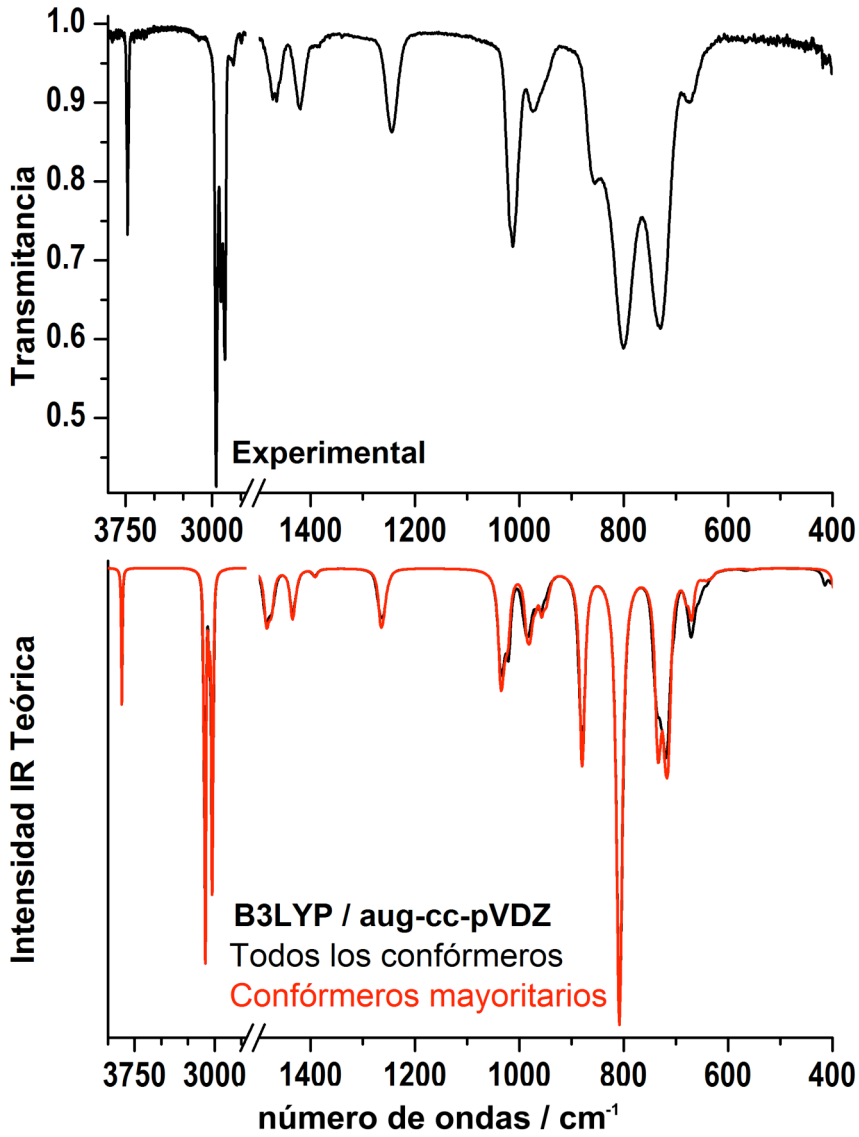


Figura III.2.23. Comparación de los perfiles espectrales IR de la fase gas experimental (arriba) y los perfiles teóricos ponderados calculados al nivel B3LYP / aug-cc-pVDZ para los doce confórmeros del trietilsilanol (abajo en negro) y para los cinco confórmeros mayoritarios (abajo en rojo).

Así, los campos de fuerza calculados para dichos confórmeros con el método B3LYP / 6-31G* han sido escalados haciendo uso de los factores de escala obtenidos tras el estudio de los derivados clorado y bromado (ver Tabla III.2.22), con el objetivo de estimar teóricamente el espectro vibracional de la parte alquílica de la molécula. Después de esto, solamente han sido refinados los factores de escala asociados a las constantes de fuerza correspondientes a las coordenadas naturales relacionadas con los modos normales de vibración propios del grupo silanol.

Cabe mencionar que, para el estudio del espectro vibracional del trietilsilanol, se ha prescindido del uso del método B3LYP / DZP+diff, debido a la incorrecta descripción que este método hace de los modos

normales de deformación del grupo SiOH y de tensión del enlace SiO, los cuales son estimados por dicho nivel de cálculo invertidos respecto al orden en que son observados experimentalmente. Esta circunstancia, que no se produce con las otras dos bases empleadas (6-31G* y aug-cc-pVDZ), conduce a una incorrecta asignación vibracional y a la obtención de valores erróneos en los factores de escala asociados a dichos modos normales de vibración. Por este motivo, a lo largo de la presente discusión nos referiremos a los resultados del escalamiento obtenidos exclusivamente con el método B3LYP / 6-31G*.

El efecto de la oligomerización por enlaces de hidrógeno en los espectros de la fase condensada será analizado, posteriormente, con la ayuda de los resultados obtenidos para el espectro vibracional de un dímero teórico de trietilsilanol. En cuanto a los datos experimentales empleados, para la asignación vibracional de la especie aislada nos centraremos en las observaciones realizadas en el espectro IR de la fase gaseosa. Los espectros vibracionales experimentales registrados para el trietilsilanol son los recogidos en la Figura III.2.24.

En la Tabla III.2.23 se listan los números de ondas de las bandas vibracionales observadas en los espectros IR de la fase gaseosa y de la fase líquida y Raman de la fase líquida del trietilsilanol, junto con los valores de números de ondas escalados obtenidos para sus cinco confórmeros mayoritarios con el métodos B3LYP / 6-31G*, y su propuesta de asignación a los modos normales de vibración de la molécula con los principales términos de la matriz de distribución de energía potencial (PEDM).

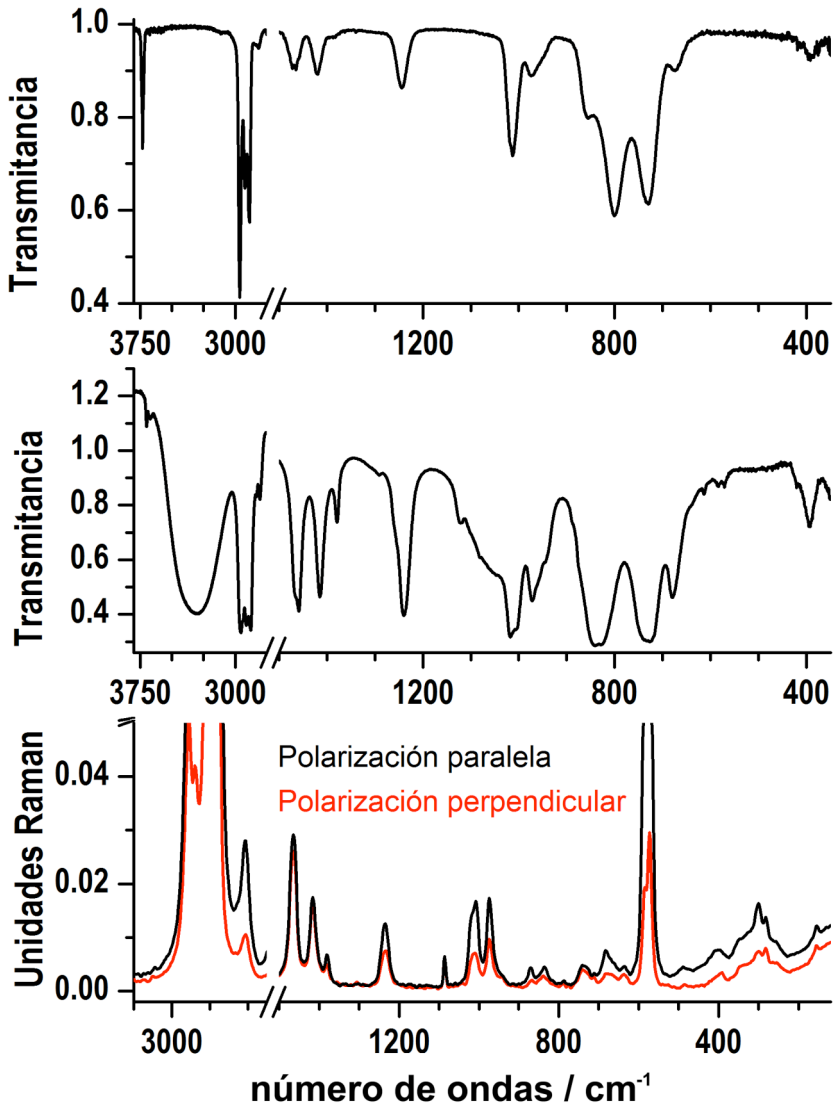


Figura III.2.24. Espectros IR de la fase gaseosa (arriba) IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el trietilsilanol.

Tabla III.2.23. Bandas observadas experimentalmente (con intensidades relatives) y números de ondas escalados (en cm^{-1}) con el método B3LYP / 6-31G* para los cinco confórmeros mayoritarios del trietilsilanol, incluyendo su propuesta de asignación y los términos principales de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial)[a].

B3LYP / 6-31G* Escalado[b,c]					Experimental[d]			Descripción[e,f]
I	IV	VII	VIII	IX	IR gas	IR líquido	Raman líquido	
43	39	43	43	39				τSiC
58	51	59	53	54				
64	79	68	69	67				
114	100	104	107	104				$\delta^{as}SiC_3$ ($scSiC_3$)
118	153	134	133	133			154 vw	
144	133	141	140	144				$\delta^{s}SiC_3$
169	162	167	170	168				ρSiC_3 + τCC
175		181	176	173				

Tabla III.2.23. (continuación)

	175							τSiO (τCC)
197	196	197	197	192				
227	221	221	220	219				τCC +scSiC$_3$
243	238	242	246	244				τCC + ρSiC$_3$
253	262	255	253	251				
270							281 vw	δ^{s}SiC$_3$ + τCC
	296	298	292	297			300 vw	scSiC$_3$ + δ^{as}SiC$_3$
	327	330	334	331				scSiC$_3$ + δ^{s}SiC$_3$
375	369							scSiC$_3$
384		392	394	387	392 w	394 m	397 vw	
561		562	562	561		571 w	572 s	νSiC
	573					583 w	584 m, sh	
						614 vw		**τSiO (oligómeros)[a]**
640	631	635	630	634			636 vw	ρCH$_2$ (νSiC)
648	669	664	665	663				
686	679	675	676	678	674 w	679 s	683 vw	
713		717	713	721			711 vw	νSiC
	718							ρCH$_2$
725	732	734	740	736	734 s	727 vs	740 vw	νSiC + ρCH$_2$
799	805	806	807	805	801 s			νSiO (δSiOH)
						826 vs	**835 br,w**	**νSiO (oligómeros)[a]**
						841 vs		
855	855	852	856	854	855 m, sh			δSiOH (νSiO)
							870 vw	**δSiOH (oligómeros)[a]**
941	933	938	938	938		944 w, sh		twCH$_2$ + ρCH$_3$
949		947	941	944				
	950							ρCH$_3$ + waCH$_2$
	958							ρCH$_3$ + waCH$_2$
953		959	960	959				ρCH$_3$ + waCH$_2$ + νCC
	965							twCH$_2$ + ρCH$_3$ + νCC
	968							
967		966	966	964				νCC + ρCH$_3$
970	972	969	969	970				
975		976	974	976	974 w	971 s	974 w	νCC + twCH$_2$ + ρCH$_3$
1009	1008	1012	1010	1011		1005 vs	1009 w	νCC + ρCH$_3$
	1014	1019	1018	1015	1012 s	1017 vs	1017 w, sh	
1024								
1027	1030	1027	1025	1026				
						1121 s		**δSiOH (oligómeros)[a]**
						1081 sh	**1086 w**	
						1046 sh		
1240	1239	1239	1238	1240				twCH$_2$ + ρCH$_3$
1242	1241	1243	1240	1242	1244 m	1240 s	1234 w	
1249	1246	1245	1245	1246				
1253	1256	1256	1255	1256				waCH$_2$
1260	1259	1258	1257	1257				
1263	1262	1263	1263	1263				
1385	1383	1384	1384	1384				δ^{s}CH$_3$
1385	1385	1386	1386	1385		1379 m	1381 m	

Tabla III.2.23. (continuación)								
1386	1386	1386	1388	1387				
1420	1418	1421	1421	1420				
1422	1425	1423	1424	1423	1419 m	1415 s	1416 w	$scCH_2$
1424	1427	1426	1427	1426				
1456	1455	1457	1456	1455				
1458	1457	1458	1457	1458				
1459	1460	1459	1459	1459	1468 m	1459 vs	1463 w	$\delta^{as}CH_3$
1461	1461	1461	1460	1462				
1462	1463	1462	1464	1463				
1464	1464	1464	1464	1464				
2866	2872	2865	2868	2871				
2874	2874	2869	2874	2875				$\nu^{s}CH_2$
2876	2877	2877	2887	2876	2887 vs	2877 vs	2879 vs, p	
2874	2875	2879	2875	2874				$\nu^{s}CH_3$
2881	2879	2880	2878	2879				$\nu^{s}CH_3$
2882	2881	2881	2880	2881				
2897	2907	2897	2898	2906				$\nu^{as}CH_2$
2910	2909	2908	2908	2909	2923 vs	2912 vs	2910 vs, p	
2912	2911	2912	2917	2911				$\nu^{as}CH_2$
2930	2931	2934	2931	2930				
2935	2934	2935	2935	2934				
2937	2935	2936	2936	2935		2943 sh	2937 vs, p	$\nu^{as}CH_3$
2940	2938	2944	2939	2938				
2949	2943	2949	2942	2943				
2956	2955	2955	2948	2956	2964 vs	2954 vs	2952 sh, p	
						3308 vs, br		**νOH (enlaces de H)[a]**
						3671 vw		**νOH (oligómeros)[a]**
						3700 vw		
3730	3732	3729	3729	3731	3730 s			νOH (aislado)

[a]En negrita se muestran las bandas de los espectros de la fase condensada que no pueden ser asignadas a modos normales de vibración pertenecientes a la molécula aislada de trietilsilanol (ver discusión a continuación).
[b]Todos los modos normales de vibración de los cinco confórmeros mayoritarios del trietilsilanol (todos de simetría C_1) pertenecen a la representación irreducible A.
[c]Los factores de escala empleados se muestran en la Tabla III.2.24.
[d]Abreviaturas empleadas: vs = muy fuerte, s = fuerte, m = media, w = débil, vw = muy débil, sh = hombro, p = polarizada, dp = depolarizada.
[e]Sólo se muestran contribuciones a la PEDM mayores del 15%.
[f]Significado de los símbolos utiilizados: τ= torsión, δ = deformación, ρ = balanceo (rocking), sc = tijereteo (scissoring), ν = tensión, tw = retorcimiento (twisting), wa = aleteo (wagging). Los superíndices "a" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente.

Como puede observarse, el acuerdo en el valor de los números de ondas calculados tras el proceso de escalamiento es, en general, bueno entre los cinco confórmeros empleados. Más allá, dichos valores teóricos, reproducen, con un elevado grado de aproximación, los valores observados experimentalmente.

En cuanto a la presencia de distintos confórmeros del trietilsilanol en la muestra, se observa que esta evidencia no aparece en el espectro de la fase gaseosa de la especie. No obstante, en los espectros IR y Raman de la fase líquida, se observan dos bandas distintas en la región de aproximadamente 600 cm^{-1},

separadas aproximadamente 10 cm^{-1}, que se asignan como la tensión de los enlaces SiC en el trietilsilanol. Dicho modo normal, es calculado a distinto número de ondas en el caso del confórmero IV, aprox. 10 cm^{-1} más alto que en el resto de confórmeros mayoritarios, por lo que la existencia de dos bandas distintas en el espectro experimental podría considerarse un indicio de la presencia de dos conformaciones distintas en la muestra. Cabe mencionar que la aparición de dos bandas en el espectro vibracional de TECS y TEBS en esta misma región, asignadas también a la tensión de los enlaces SiC , ya fue utilizada en estas especies como argumento para demostrar la presencia de más de un confórmero en las muestras de ambas, lo que podría reforzar la propuesta de asignación realizada en este caso.

En lo que respecta a las bandas del grupo silanol, la propuesta de asignación, realizada tras el proceso de refinamiento de los factores de escala asociados a los modos normales de vibración propios del grupo, ha conducido a un resultado similar al que obtuvieron autores anteriores ([rys59], [nil70], [car06]). Esto es, la banda vibracional que aparece a 3730 cm^{-1} en el espectro IR de la fase gaseosa se asigna al modo normal de tensión del enlace OH, aquella observada a 855 cm^{-1} en el IR de la fase gaseosa se asigna al modo normal de deformación del ángulo SiOH y la observada a 801 cm^{-1} al modo normal de tensión del enlace SiO, en todos los casos de acuerdo con sus valores calculados tras la aplicación de la metodología SQMFF. Por último, el modo normal de torsión del enlace SiO, no observado experimentalmente, es calculado a aproximadamente 200 cm^{-1}, para todos los confórmeros de la serie, con el método B3LYP / 6-31G* (ver Tabla III.2.23).

Los factores de escala empleados para la estimación teórica de las vibraciones de la parte alquílica de la molécula fueron, como ya se ha mencionado, aquellos obtenidos tras el análisis vibracional de las especies TECS y TEBS. En el caso de las vibraciones del grupo silanol, el ajuste de sus valores teóricos calculados a los observados experimentalmente, mediante un procedimiento de ajuste de los factores de escala por mínimos cuadrados (metodología SQMFF), permitió refinar los factores de escala relacionados con las constantes de fuerza correspondientes a las coordenadas naturales asociadas a dichos modos normales de vibración. Sus valores finales, junto con los que fueron transferidos a la especie, procedentes del mencionado estudio de sus análogos clorado y bromado, se recogen en la Tabla III.2.24.

Tabla III.2.24. Factores de escala empleados para la estimación teórica del espectro vibracional de la parte alquílica del trietilsilanol. Al final de la tabla y en negrita se recogen los factores de escala obtenidos para las vibraciones del grupo silanol.

Factores de escala	B3LYP / 6-31G*
Tensiones SiC	1.026
Tensiones CC	0.949
Tensiones CH_2	0.905
Tensiones CH_3	0.897
Tijereteo CH_2 (scissoring)	0.914
Tijereteo SiC_3 (scissoring)	1.064
Balanceo CH_2 (rocking)	0.949
Aleteo CH_2 (wagging)	0.936
Retorcimiento CH_2 (twisting)	0.938
Def. Simétrica CH_3	0.924
Def. Asimétrica CH_3	0.899
Balanceo CH_3 (rocking)	0.965
Def. Simétrica SiC_3	0.768
Def. Asimétrica SiC_3	0.965
Balanceo SiC_3 (rocking)	0.736
Torsión SiC[a]	1.000
Torsión CC	0.905
Tensión OH	**0.961**
Tensión SiO	**0.916**
Deformación SiOH	**0.914**
Torsión SiO	**1.000[a]**

[a]No refinado por ausencia de datos experimentales.

III.2.c.3.c. Efecto de los enlaces de hidrógeno en el espectro vibracional

La existencia de enlaces de hidrógeno en la muestra en fase líquida queda de manifiesto por el desplazamiento que las bandas vibracionales del grupo SiOH sufren en los espectros IR y Raman de la fase condensada frente a su posición en el espectro IR de la fase gaseosa. Para tratar de explicar las observaciones experimentales y el efecto de los enlaces de hidrógeno en la posición de las bandas vibracionales propias del grupo silanol, se definió un dímero por enlace de hidrógeno del trietilsilanol, a partir de dos unidades de confórmero I. La estructura de dicho dímero, optimizada con el método B3LYP / aug-cc-pVDZ, demostró ser un mínimo de la superficie de energía potencial. El modelo de dímero se muestra en la Figura III.2.25 junto con sus parámetros geométricos más significativos.

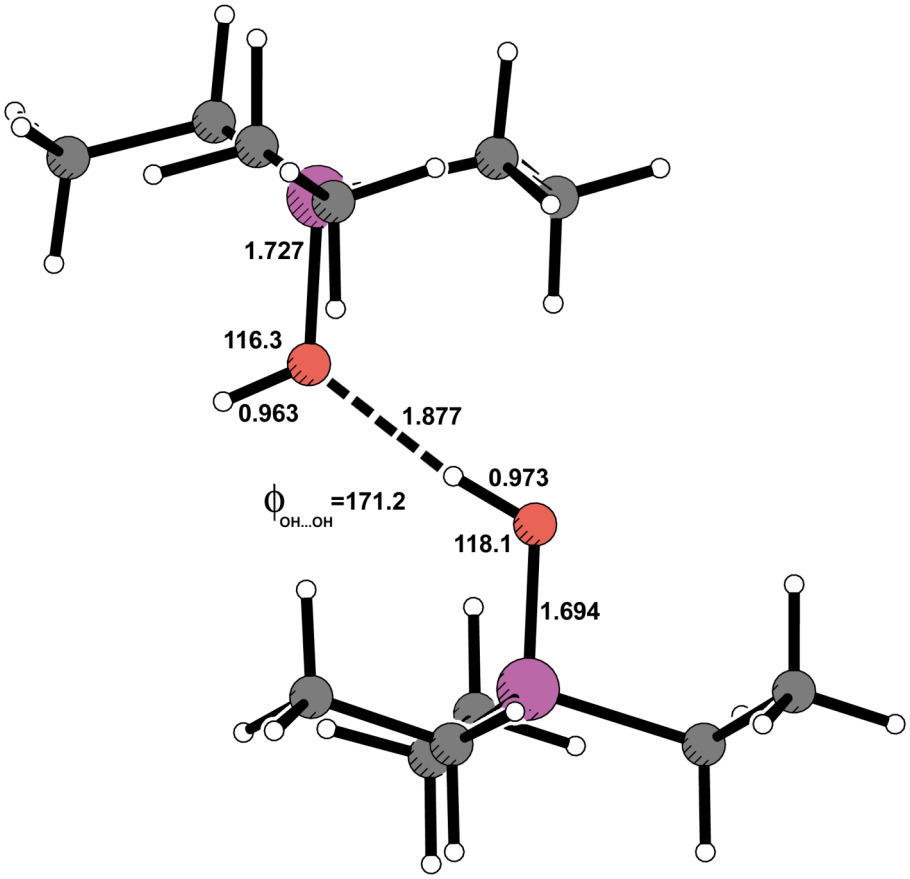


Figura III.2.25. Estructura molecular del dímero téorico de trietilsilanol construido a partir de dos unidades del confórmero I y parámetros geométricos más significativos calculados con el método B3LYP / aug-cc-pVDZ (distancias de enlace en angstrom y ángulos en grados)

En cuanto a la estabilidad del dímero, la fortaleza del enlace de hidrógeno se demostró mediante el estudio de su estructura electrónica empleando la metodología NBO [lee88], mediante la cual se detecta la existencia de dos interacciones estabilizantes entre los pares de electrones sin compartir del O del monómero dador y el orbital σ^* del enlace OH del monómero aceptor ($E^{(2)}$= 32.34 y 15.4 kJ mol^{-1}).

En la Figura III.2.26 se representan gráficamente los espectros IR y Raman calculados para el dímero en cuestión con el método B3LYP / aug-cc-pVDZ.

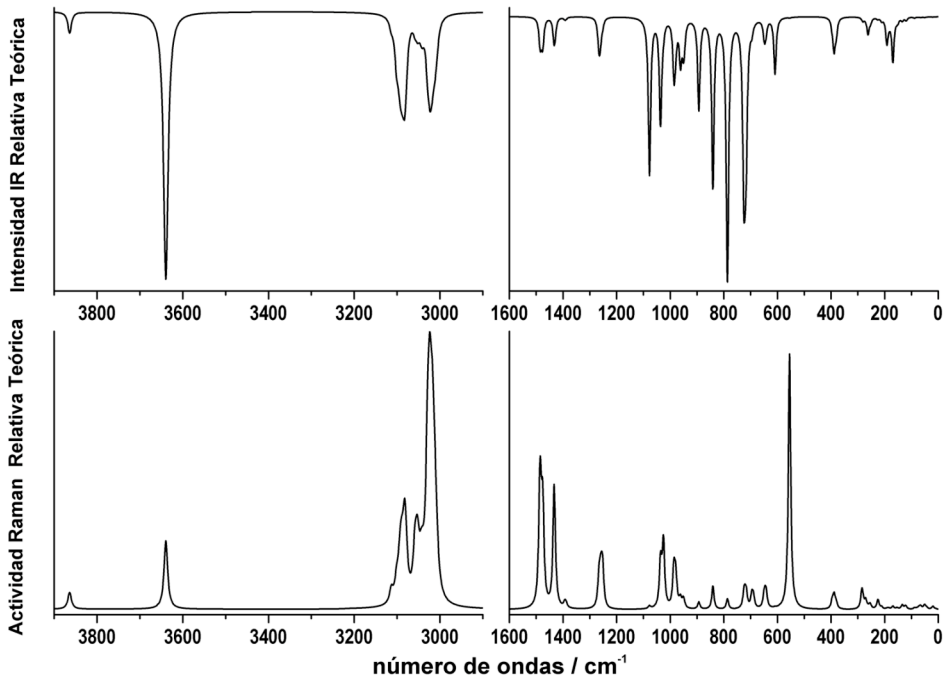


Figura III.2.26. Representación gráfica de los espectros teóricos IR (superior) y Raman (inferior) calculados con el método B3LYP / aug-cc-pVDZ para el dímero de trietilsilanol.

Los valores calculados para los números de ondas de los modos normales de vibración del dímero serán empleados para explicar las bandas vibracionales observadas en los espectros IR y Raman de la fase líquida que aparecían desplazadas respecto a su posición en el espectro de la fase gaseosa, es decir, aquellas marcadas en rojo en la Tabla III.2.23.

Como se muestra en dicha tabla, el modo normal de torsión del enlace SiO es calculado en el monómero de trietilsilanol a 195 cm^{-1} (confórmero I), aunque no ha podido asignarse a ninguna banda observada. En el caso del dímero, la torsión del enlace SiO sufre un desplazamiento al azul de aproximadamente 400 cm^{-1}, siendo calculada a 609 cm^{-1}, valor que está muy próximo al de la banda vibracional observada en el espectro IR de la fase líquida a 614 cm^{-1}. De esta forma, se asigna la mencionada banda a la torsión del enlace SiO en el dímero por enlace de hidrógeno, propuesta en consonacia con la realizada por Ignatyev y colaboradores [ign02], que estimaron teóricamente un desplazamiento similar para este modo normal en el caso del trimetilsilanol.

El modo normal de tensión del enlace SiO aparece en el espectro IR de la fase gaseosa como una banda intensa a 801 cm^{-1}. En el espectro registrado en la fase líquida esta banda se desplaza considerablemente. Autores anteriores ([cat06] y referencias allí) concluyen que el fortalecimiento que se produce en el enlace SiO al formarse la red por enlaces de hidrógeno (ver acortamiento del enlace en la unidad aceptora de carga respecto a la unidad dadora en el dímero, Figura III.2.25) produce un

desplazamiento al azul de aproximadamente 20 a 40 cm^{-1} en el modo normal de tensión del enlace SiO. En el espectro IR de la fase líquida pueden apreciarse dos bandas a 826 y 841 cm^{-1}, que se corresponden con una banda ancha centrada a 835 cm^{-1} en el espectro Raman.

El modo normal de tensión de SiO en la unidad aceptora de carga es calculado por el método B3LYP / aug-cc-pVDZ a 840 cm^{-1}, es decir, 32 cm^{-1} desplazado respecto a su valor teórico en el confórmero I. Este valor reproduce el de la banda experimental observada a 841 cm^{-1} en el IR de la fase líquida.

En lo que respecta a la otra banda observada, aquella a 826 cm^{-1}, su presencia podría ser indicativa de la formación de oligómeros por enlaces de hidrógeno, hipótesis que se ve reforzada por los resultados obtenidos por autores previos ([ign02], [poi68]) en sus estudios del espectro vibracional de oligómeros cíclicos de la molécula de silanol. En dichos estudios, los modos normales de tensión de los diferentes enlaces SiO son calculados separados en un rango de 40, 30 y 20 cm^{-1}, en el caso del dímero, trímero y tetrámero, respectivamente. Así, el desplazamiento experimental de 15 cm^{-1} observado en el trietilsilanol, podría ser indicativo de la formación de oligómeros cíclicos de la especie por enlaces de hidrógeno.

El siguiente modo normal del grupo silanol es el correspondiente a la deformación del ángulo SiOH, observado en el espectro IR de la fase gaseosa a 855 cm^{-1}, banda que no se observa en ninguno de los espectros de la fase condensada.

En el modelo de dímero, se calculan dos modos normales de vibración en los que la mayor contribución a su término en la PEDM son las deformaciones de los grupos SiOH a 893 y 1077 cm^{-1}, aunque en la región de esta última, específicamente a 1033, 1035, 1036 y 1037 cm^{-1}, son calculados otros modos normales de deformaciones esqueletales del dímero que poseen cierta contribución de la deformación del ángulo SiOH.

En cuanto al modo normal calculado a menor número de ondas, la complejidad del perfil experimental que presenta el espectro IR de la fase líquida en esta región hace difícil que pueda observarse. No obstante, en el espectro Raman se aprecia una banda a 870 cm^{-1} que podría ser asignada a la deformación de uno de los grupos SiOH. Con respecto a la banda calculada a 1077 cm^{-1}, esta parece tener una clara correspondencia con la banda observada tanto en el espectro IR como en el Raman de la fase líquida a 1086 cm^{-1}. Esta propuesta de asignación realizada coincide con la de Ignatyev y colaboradores [ign04], que atribuían una banda observada a 1074 cm^{-1} en el espectro IR de la fase líquida del trimetilsilanol a la deformación del ángulo SiOH en los oligómeros por enlace de hidróngeno de la especie. Igualmente, la banda observada a 1046 cm^{-1} podría estar relacionada con el resto de bandas

calculadas en el dímero a cuya descripción contribuía en cierta medida la coordenada de deformación del enlace SiOH.

Finalmente, en esa región del espectro IR de la fase líquida se observan otra banda más, específicamente a 1121 cm^{-1}. Al igual que en el caso de la tensión del enlace SiO, la aparición de esta banda podría deberse a la existencia en la fase líquida de oligómeros por enlaces de hidrógeno de distinto tamaño.

En último lugar, en el espectro IR de la fase líquida aparecen varias bandas vibracionales en la región donde suelen aparecer los modos normales de tensión de los enlaces OH. A menor número de ondas aparece la más intensa, una banda muy ancha y fuerte centrada a 3308 cm^{-1}, típica de sistemas en los que se establece una red de enlaces de hidrógeno, como es el caso del trietilsilanol. Adicionalmente, dos bandas más débiles se observan a 3671 y 3700 cm^{-1}. En contraste, sólo se observó una banda en el IR de la fase gaseosa, concretamente a 3730 cm^{-1}, que fue asignada a la tensión del enlace OH aislado.

Los resultados obtenidos del cálculo del espectro vibracional del modelo de dímero del trietilsilanol establecen una diferencia pequeña entre los valores de números de ondas a las que se calculan los modos normales de tensión de OH en el monómero, 3871 cm^{-1}, y en el dímero 3864 cm^{-1} (en ambos casos con el método B3LYP / aug-cc-pVDZ). Dicha diferencia es sensiblemente menor que el desplazamiento al rojo que sufre la banda experimental al pasar de la fase gaseosa a la fase líquida (aproximadamente 30 cm^{-1}), pero la diferencia observada, junto a la aparición de la otra banda vibracional a 3671 cm^{-1}, podría indicar, en la línea de las conclusiones alcanzadas en el caso de las tensiones de SiO y deformaciones de SiOH, la presencia de oligómeros por enlace de hidrógeno de tamaño moderado en la fase líquida.

III.3. ESTUDIO DEL ESPECTRO VIBRACIONAL DEL TRIMETILMETOXISILANO Y TRIMETILSILANOL: TRANSFERIBILIDAD DE LOS FACTORES DE ESCALA.

En el tercer apartado del Capítulo III de la Memoria se presentan los resultados obtenidos para el estudio del espectro vibracional de las moléculas de trimetilmetoxisilano $(CH_3)_3SiOCH_3$ y trimetilsilanol $(CH_3)_3SiOH$.

De este modo, el sub-apartado III.3.a tratará de los resultados del estudio teórico-experimental del espectro vibracional del alcóxido de silicio monofuncional trimetilmetoxisilano (TMMS).

Finalmente, el estudio teórico del espectro vibracional llevado a cabo para la molécula de trimetilsilanol, se abordará en el sub-apartado III.3.b.

El esquema de trabajo planteado para estos dos casos incluirá un análisis de la transferibilidad de los factores de escala que se obtuvieron a partir de la aplicación de la metodología SQMFF para el estudio del espectro vibracional de las series de trimetil y trietilsilil derivados llevados a cabo en los apartados III.1 y III.2 de esta Memoria.

III.3.a. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional del trimetilmetoxisilano $(CH_3)_3SiOCH_3$

III.3.a.1. Generalidades

Para el estudio vibracional que se ha llevado a cabo sobre la molécula de trimetilmetoxisilano (TMMS), se han registrado los espectros IR (de las fases líquida y gas) y Raman (de la fase líquida) de la molécula, estando además la propuesta de asignación vibracional apoyada teóricamente por la aplicación de la metodología SQMFF, que permitirá obtener conjuntos de factores de escala específicos para la molécula de TMMS, incluyendo las vibraciones del grupo $-OCH_3$.

Por otra parte, los modos normales de vibración propios de la parte alquílica de la molécula serán también estimados teóricamente, mediante el escalamiento de los campos de fuerzas moleculares (calculados a los niveles B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff y expresados en coordenadas naturales), haciendo uso de los conjuntos de factores de escala obtenidos para dichas vibraciones tras el estudio de los derivados de fórmula general $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br).

La comparación de los valores de los números de ondas obtenidos de este modo con los que se obtienen tras el refinamiento de un conjunto completo de factores de escala específicos para la molécula, nos dará idea de la bondad y transferibilidad de dichos conjuntos de factores de escala.

Además, estos resultados serán también comparados con los que se obtienen del empleo, para el escalamiento del campo de fuerzas B3LYP / 6-31G*, de otros dos conjuntos de factores de escala que se encuentran en la literatura: el de Kalincsáck y Pongor [kal02], para moléculas que contienen átomos del segundo periodo de la tabla periódica (caso del Si), y el conjunto de factores de escala más general desarrollado por Pulay y colaboradores [rau95].

III.3.a.1.a. Detalles experimentales

Se han registrado los espectros IR (de las fases líquida y gaseosa) y Raman (de la fase líquida) del TMMS.

Las muestras empleadas para el registro de los espectros (99% de riqueza) fueron adquiridas a Sigma-Aldrich y empleadas sin ser sometidas a ningún tipo de purificación adicional.

Los espectros IR (en el rango de 400-3100 cm^{-1}) fueron obtenidos con un Espectrofotómetro FT-Bruker Vector 22 perteneciente al Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Jaén. El equipo cuenta con una fuente Globar y un detector DTGS, y se emplearon células estándar de líquidos y gases equipadas con ventanas de CsI.

Los espectros Raman de la fase líquida fueron obtenidos haciendo uso de un Espectrómetro Raman FT Bruker RF100/S perteneciente a los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Jaén. El instrumento está equipado con una fuente láser de Nd:YAG (λ = 1064 nm) y un detector de Ge enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido, empleándose para el registro espectral una célula de líquidos estándar.

La resolución empleada con ambas técnicas fue de entre 1 y 4 cm^{-1} y se realizaron entre 50 y 200 barridos.

Para intentar evitar en la medida de lo posible eventuales procesos de hidrólisis y auto-condensación en la muestra, esta fue manipulada bajo atmósfera de gas inerte.

III.3.a.1.b. Métodos teóricos

La estructura molecular del TMMS ha sido optimizada teóricamente con los métodos B3LYP([lee88], [bec93], [ste93]) y MP2 [mol34], con las bases 6-31G* [heh86], aug-cc-pVDZ ([dun89], [ken92]) y DZP+diff ([huz65], [dun70], [dun77]), modificada para el Si (ver esquema de contracción en III.2.a.1.a). Al observarse un buen acuerdo entre los resultados teóricos obtenidos para la geometría de la molécula con el método B3LYP y las bases 6-31G* y DZP+diff y los parámetros de la estructura molecular experimental de la especie [csa76], se procedió al cálculo de los campos de fuerza moleculares, a ambos niveles de teoría, sin llevar a cabo correcciones empíricas a la estructura. También, se calculó la estructura electrónica de la molécula según la Metodología de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO) [lee88]. Todos los cálculos fueron realizados con Gaussian98 [gau98] y Gaussian03 [gau03]. El cálculo NBO fue llevado a cabo con el programa NBO 3.1 [gle88] implementado en Gaussian03 [gau03].

III.3.a.1.b.1. Metodología SQMFF

La aplicación de la Metodología del Escalado Mecano-Cuántico de Campos de Fuerza (SQMFF, acrónimo en inglés) ([fog85], [fog92]), ha dado soporte teórico a la propuesta de asignación vibracional para la molécula.

De este modo, los campos de fuerza obtenidos en coordenadas cartesianas fueron transformados a un sistema de coordenadas naturales [fog85], apropiadas para la aplicación de la metodología SQMFF, que se muestran en la Tabla III.3.1.

Tabla III.3.1. Coordenadas de Pulay definidas para el trimetilmetoxisilano.[a]

Numeración	Descripción	Definición[a]
1-3	Tensiones SiC	R_{1-3}
4-12	Tensiones CH_3	r_{4-12}
13-15	Tensiones C'H_3	r_{13-15}
16	Tensión SiO	R_{16}
17	Tensión CO	R_{17}
18	Deformación SiOC	δ
19-21	Def. simétrica CH_3	$6^{-1/2}(\alpha_{1,4,7}+\alpha_{2,5,8}+\alpha_{3,6,9}-\beta_{1,4,7}-\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
22-24	Def. asimétrica CH_3	$6^{-1/2}(2\alpha_{1,4,7}-\alpha_{2,5,8}-\alpha_{3,6,9})$
25-27	Def. asimétrica CH_3	$2^{-1/2}(\alpha_{2,5,8}-\alpha_{3,6,9})$
28-30	Balanceo CH_3 (rocking)	$6^{-1/2}(2\beta_{1,4,7}-\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
31-33	Balanceo CH_3 (rocking)	$2^{-1/2}(\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
34	Def. simétrica C'H_3	$6^{-1/2}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3-\chi_1-\chi_2-\chi_3)$
35	Def. asimétrica C'H_3	$6^{-1/2}(2\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3)$
36	Def. asimétrica C'H_3	$2^{-1/2}(\sigma_2-\sigma_3)$
37	Balanceo C'H_3 (rocking)	$6^{-1/2}(2\chi_1-\chi_2-\chi_3)$

Tabla III.3.1. (continuación)		
38	Balanceo C'H_3 (rocking)	$2^{-1/2}(\chi_2-\chi_3)$
39	Def.simétrica SiC_3	$6^{-1/2}(\theta_1+\theta_2+\theta_3-\gamma_1-\gamma_2-\gamma_3,)$
40	Def. asimétrica SiC_3	$6^{-1/2}(2\theta_1-\theta_2-\theta_3)$
41	Def. asimétrica SiC_3	$2^{-1/2}(\theta_2-\theta_3)$
42	Balanceo SiC_3 (rocking)	$6^{-1/2}(2\gamma_1-\gamma_2-\gamma_3)$
43	Balanceo SiC_3 (rocking)	$2^{-1/2}(\gamma_2-\gamma_3)$
44-46	Torsiones C-Si	$9^{-1}(\tau_{1,7,13}+\tau_{2,8,14}+\tau_{3,9,15}+\tau_{4,10,16}+\tau_{5,11,17}+$ $+\tau_{6,12,18}+\omega_{1,4,7}+\omega_{2,5,8}+\omega_{3,6,9})$
47	Torsión SiO	3^{-2} $(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3)$
48	Torsión CO	3^{-2} $(\kappa_1+\kappa_2+\kappa_3)$

[a]Significado de los símbolos empleados: δ=def. ∠SiOC; α=def. ∠HCH; β=def. ∠HCSi; σ=def. ∠HC'H; χ=def. ∠HC'Si; θ=def. ∠CSiC; γ=def. ∠CSiO; τ=def. ϕHCSiC; ω=def. ϕHCSiO; φ=def. ϕCSiOC'; κ=def. ϕHC'OSi; donde C' denota el carbono del grupo $-OCH_3$.

En primera instancia, los factores de escala asociados con las constantes de fuerza expresadas en coordenadas naturales serán refinados (tomando 1.000 como valor de partida) para tratar de ajustar, mediante un procedimiento de mínimos cuadrados, los números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula (con los niveles B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff) a los observados en los espectros IR y Raman de la especie.

Como datos experimentales de referencia se han empleado aquellos procedentes de los espectros IR y Raman de la fase líquida (estos últimos sólo para la región espectral por debajo de 400 cm^{-1}). Este hecho se justifica, por una parte, por la pequeña diferencia existente entre los números de ondas observados en los espectros registrados de las fases líquida y gaseosa y, por otra, porque así se sigue una metodología similar a la anteriormente empleada para los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br).

Este proceder permitirá la obtención de sendos conjuntos de factores de escala (uno por cada nivel de cálculo empleado).

Posteriormente, los campos de fuerzas B3LYP / 6-31G* y B3LYP / DZP+diff, expresados en coordenadas naturales, serán también escalados haciendo uso de los factores de escala que se obtuvieron para las vibraciones propias del grupo trimetilsilil, tras la aplicación de la metodología SQMFF para la asignación de los espectros vibracionales de las moléculas de la serie con fórmula general $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br).

Asimismo, el campo de fuerzas obtenido con el método B3LYP / 6-31G*, expresado en coordenadas naturales, será también escalado haciendo uso de factores de escala de carácter general que se encuentran en la bibliografía ([rau95], [kal02]).

El programa MOLVIB ([sun90], [sun02a], [sun02b]) fue utilizado para la aplicación de la metodología SQMFF (transformación del campo de fuerzas, escalamiento y refinamiento de los factores de escala).

III.3.a.2. Antecedentes

La estructura molecular de la especie, que es un rotor asimétrico perteneciente al grupo puntual de simetría C_s, fue resuelta por Csakvari y colaboradores [csa76] mediante el empleo de la técnica de Difracción de Electrones en Fase Gaseosa.

En la bibliografía, pueden encontrarse algunos estudios previos del espectro vibracional del TMMS. En 1958, Forneris y Funck [for58] llevaron a cabo la primera tentativa de asignación vibracional de la especie, valiéndose de datos procedentes del registro del espectro IR de la fase gaseosa de la especie. Años después, Marchand y colaboradores [mar62] llevaron a cabo un análisis comparativo de la asignación de algunas bandas vibracionales observadas en los espectros IR y Raman para un conjunto de alcoxisilanos, silanos, siloxanos y éteres, que incluía al trimetilmetoxisilano.

Tenisheva y colaboradores [ten77], basándose en sus observaciones de los espectros IR y Raman del TMMS y varios de sus derivados deuterados, y en un análisis en coordenadas normales, pudieron llevar a cabo, asimismo, una propuesta de asignación vibracional para esta especie molecular. La última revisión de la asignación vibracional del TMMS hecha hasta ahora fue llevada a cabo por Durig y colaboradores [dur78], que apoyaron su propuesta en la obtención de nuevos registros de los espectros IR y Raman de la especie y de su derivado deuterado -OCD_3.
A pesar de la serie de estudios previos existentes, conducentes a la asignación casi completa de su espectro vibracional, hasta ahora no se habían realizado cálculos mecano-cuánticos sobre este compuesto.

En este trabajo, el uso de cálculos mecano-cuánticos DFT / B3LYP y el posterior escalamiento de los campos de fuerza teóricos obtenidos siguiendo la Metodología del Escalado de Campos de Fuerza Mecano-Cuánticos (SQMFF), darán soporte teórico a nuestra propuesta de asignación y han permitido analizar la validez de las asignaciones de trabajos anteriores.

Asimismo, para este fin, los datos vibracionales experimentales de la especie han sido actualizados, mediante el registro de nuevos espectros IR y Raman.

III.3.a.3. Estructura molecular teórica

Como se ha mencionado, la estructura experimental de la molécula [csa76], se utilizó como punto de partida para la optimización teórica de la estructura molecular con los métodos B3LYP y MP2 usados en conjunción con las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ.

Los cálculos mecanocuánticos coinciden con el experimento en apuntar que la molécula de trimetilmetoxisilano es un trompo asimétrico perteneciente al grupo puntual de simetría C_s. La representación gráfica de la estructura molecular se muestra en la Figura III.3.1.

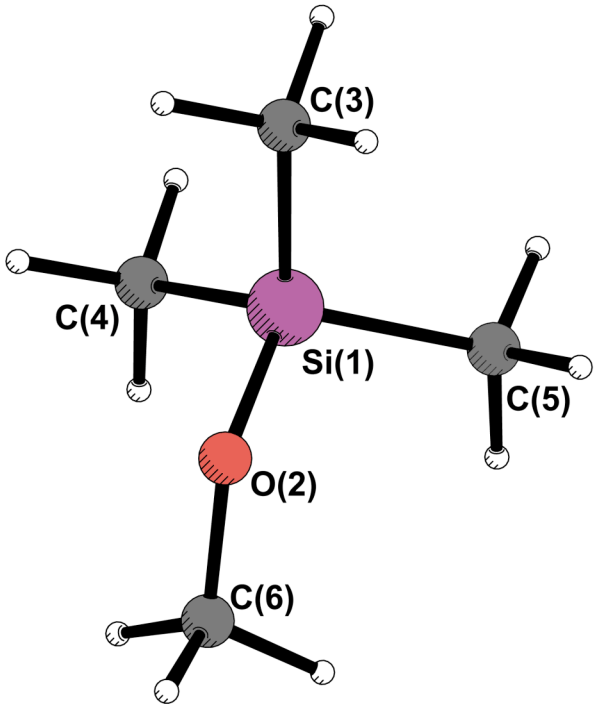


Figura III.3.1. Representación gráfica de la estructura molecular y numeración atómica del trimetilmetoxisilano

Los parámetros geométricos más significativos, optimizados teóricamente para la molécula de TMMS, se recogen en la Tabla III.3.2, junto con los datos experimentales encontrados en la bibliografía.

Como hecho a destacar, puede señalarse que, para las distancias de enlace SiC y los ángulos de enlace OSiC, el cálculo teórico arroja significativas diferencias entre los parámetros que involucran al denominado *C(3)* (ver Figura III.3.1) y los que no. Para tratar de explicar este hecho, se determinó la distribución electrónica en la molécula usando el método NBO al nivel MP2 / aug- cc – pVDZ.

Tabla III.3.2. Valores calculados para los parámetros geométricos más significativos de la molécula de trimetilmetoxisilano con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ, comparados con su valor experimental (distancias en angstroms, ángulos en grados).

	B3LYP			MP2			Experimental
	6-31G*	DZP+diff	aug-cc-pVDZ	6-31G*	DZP+diff	aug-cc-pVDZ	[csa76][a]
$rSiC_3$	1.880	1.874	1.880	1.872	1.864	1.879	1.864
$rSiC_{4,5}$	1.890	1.885	1.890	1.883	1.876	1.890	
rSiO	1.677	1.672	1.704	1.682	1.676	1.711	1.639
rOMe	1.415	1.418	1.419	1.424	1.424	1.431	1.423
$\angle C_3SiO$	104.8	104.8	104.3	104.8	104.9	104.4	108.6
$\angle C_{4,5}SiO$	110.4	110.1	110.0	110.5	110.0	109.9	
$\angle C_3SiC_{4,5}$	110.8	111.2	111.3	110.7	111.3	111.6	
$\angle C_4SiC_5$	109.5	109.5	109.7	109.4	109.4	109.4	
∠SiOMe	124.3	125.2	123.2	121.9	122.3	119.4	122.5

[a]Datos experimentales obtenidos mediante Difracción de Electrones en Fase Gaseosa

En la Tabla III.3.3 se muestran las poblaciones electrónicas de los orbitales σ y σ^* de los enlaces SiC en la molécula de trimetilmetoxisilano.

Tabla III.3.3. Poblaciones electrónicas NBO (en unidades atómicas) de los orbitales σ y σ^* de los enlaces SiC en el trimetilmetoxisilano (MP2 / aug-cc-pVDZ)

	Poblaciones NBO (u.a.)
σ_{SiC3}	1.974
σ_{SiC4}	1.972
σ_{SiC5}	1.972
σ^*_{SiC3}	0.030
σ^*_{SiC4}	0.046
σ^*_{SiC5}	0.046

La mayor población electrónica en los orbitales σ^* de los enlaces SiC_4 y SiC_5, relacionada con la posible desestabilización y elongación de los mismos, podría explicar su mayor longitud comparados con la del enlace SiC_3, tal como se muestra en la Tabla III.3.2.

En cuanto a la contracción que presenta el ángulo de enlace $OSiC_3$ respecto a sus análogos $OSiC_4$ y $OSiC_5$, el mismo estudio NBO revela la existencia de interacciones estabilizantes relativamente débiles entre los orbitales σ y σ^* del enlace OC_6 (es decir, del grupo metóxido) y los orbitales σ^* y σ, respectivamente, del enlace SiC_3. Sus magnitudes se muestran en la Tabla III.3.4.

Tabla III.3.4. Energías de estabilización de segundo orden (en kcal mol^{-1}) calculadas para las interacciones estabilizantes existentes entre el orbital σ del enlace OC_6 y los orbitales σ^* de los enlaces SiC y entre los orbitales σ de dichos enlaces SiC y el orbital σ^* del enlace OC_6 (MP2 / aug-cc-pVDZ).

	$E^{(2)}$ (kcal mol^{-1})
$\sigma OC_6 \rightarrow \sigma^* SiC_3$	0.53
$\sigma OC_6 \rightarrow \sigma^* SiC_4$	-
$\sigma OC_6 \rightarrow \sigma^* SiC_5$	-
$\sigma SiC_3 \rightarrow \sigma^* OC_6$	1.03
$\sigma SiC_4 \rightarrow \sigma^* OC_6$	-
$\sigma SiC_5 \rightarrow \sigma^* OC_6$	-

La presencia de interacciones estabilizantes entre ambos orbitales puede justificar la contracción del mencionado ángulo $OSiC_3$, comparado con los otros dos ángulos análogos, que no presentan interacción alguna con el grupo metóxido.

En cualquier caso, a la vista de los datos mostrados, puede concluirse que existe un buen acuerdo entre los distintos métodos teóricos empleados para la estimación teórica de la geometría molecular del TMMS.

En lo que respecta a la comparación entre las estructuras teóricas y las experimentales, el acuerdo es, en general, aceptable. En cuanto a las distancias SiC y los ángulos OSiC, los datos experimentales sugieren que los autores emplearon un modelo de partida en el que consideraron a todos estos parámetros del mismo tipo equivalentes entre sí, ya que dan un único valor experimental para cada uno de ellos, mientras que, como ha quedado demostrado, la distancia SiC_3 y el ángulo $OSiC_3$ son sensiblemente menores que los restantes enlaces del mismo tipo en la molécula.

III.3.a.4. Asignación vibracional

Los espectros IR y Raman de la fase líquida e IR de la fase gaseosa registrados durante el desarrollo de esta Memoria quedan recogidos en la Figura III.3.2.

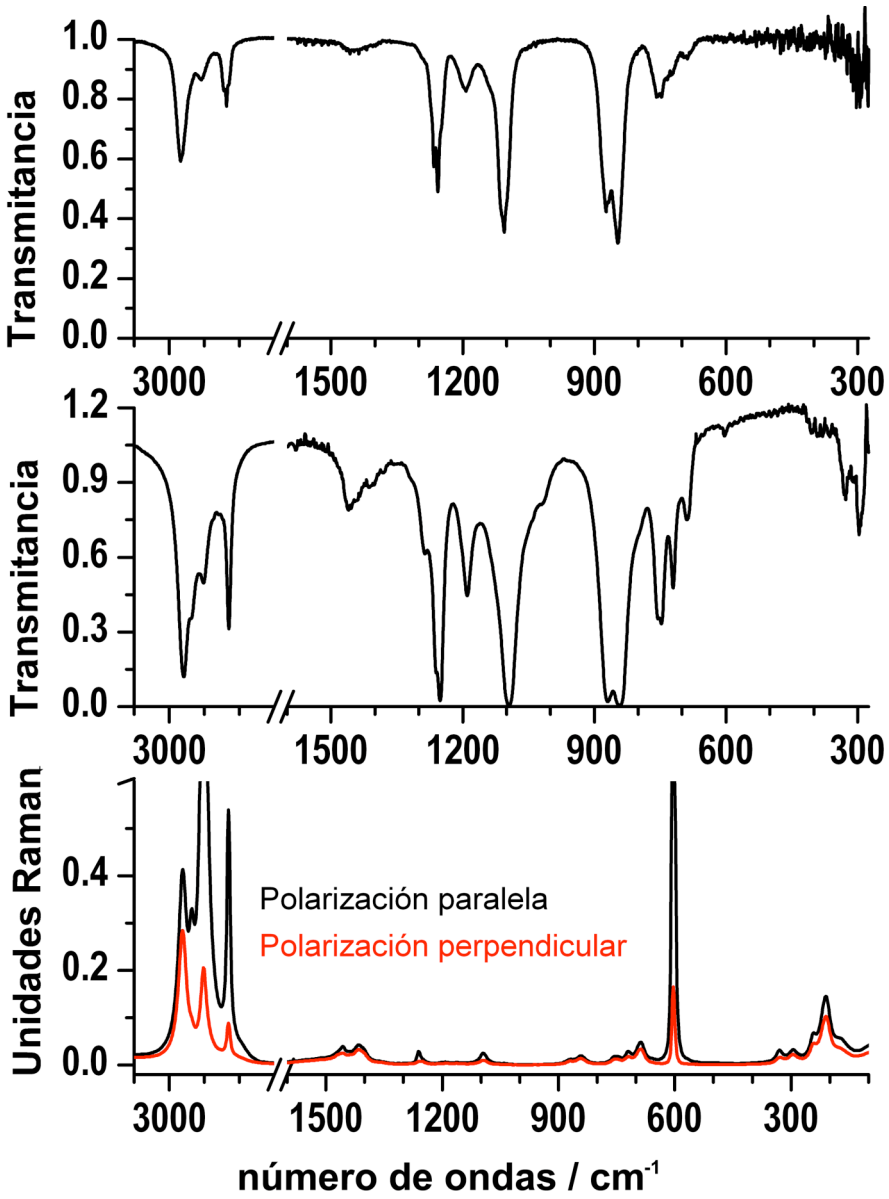


Figura III.3.2. Espectros IR de la fase gaseosa (arriba), IR de la fase líquida (central) y Raman de la fase líquida (abajo) obtenidos para el TMMS.

Debido a la simetría de la molécula, cuya estructura se ha mostrado que pertenece al grupo puntual de simetría C_s, sus 48 modos normales de vibración quedan repartidos, según la representación irreducible a la que pertenece cada uno de ellos, como sigue: 27 A' + 21 A''.

Los números de ondas de las bandas experimentales que se corresponden con modos normales de vibración de la especie, junto con sus valores calculados tras el proceso de refinamiento de los factores de escala y los términos principales de la matriz de distribución de energía potencial, se encuentran listados en la Tabla III.3.5.

Tabla III.3.5. Bandas observadas en el espectro vibracional del trimetilmetoxisilano (en cm^{-1}) con datos de intensidad relativa, valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración de la molécula tras el refinamiento de los factores de escala y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial) de cada modo normal.

	B3LYP (escalado)		Experimental[a]			Descripción[b,c]
	6-31G*	DZP+diff	IR Gas	IR Líquido	Raman Líquido	
A'						
ν_1	2966	2967	2967 s	2959 vs	2960 s, dp	$\nu_{as}CH_3$
ν_2	2963	2964				
ν_3	2958	2959				
ν_4	2936	2935	-	2935 sh	2935 s, p	$\nu_{as}CH'_3$
ν_5	2898	2895	2909 m	2902 m	2902 vs, p	ν_sCH_3
ν_6	2892	2889				
ν_7	2841	2834	2838 s	2830 s	2831 s, p	$\nu_sCH'_3$
ν_8	1460	1460	-	1460 m	1456 w, dp	$\delta_{as}CH'_3$
ν_9	1458	1458				$\delta_sCH'_3$
ν_{10}	1418	1418	-	1413 w	1416 w, dp	$\delta_{as}CH_3$
ν_{11}	1409	1409				
ν_{12}	1403	1404	-	1401 w, sh	1402 w, sh	
ν_{13}	1258	1259	1266 s	1261 m, sh	1261 w	δ_sCH_3
ν_{14}	1253	1253	1257 s	1251 s	-	
ν_{15}	1189	1189	1192 m	1189 m	1191 vw	$\rho CH_3'$
ν_{16}	1094	1094	1105 vs	1094 vs	1094 w	$\nu CO + \nu SiO$
ν_{17}	874	870	873 s	870 vs	868 vw, dp	$\rho CH_3 + \nu SiO$
ν_{18}	854	850	847 vs	843 vs	841 w, dp	$\nu SiC + \rho CH_3$
ν_{19}	751	755	757 m	755 m, sh	750 w, br	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{20}	717	720	724 m, sh	720 m	719 w	$\nu SiO + \rho CH_3$
ν_{21}	682	687	690 w	690 w	689 w, pp	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{22}	603	603	-	603 vw	604 vs, p	$\nu SiC + \nu SiO$
ν_{23}	330	335	-	327 m	330 w, p	$\rho SiC_3 + \delta SiOC$
ν_{24}	239	240	-	-	241 w, p	$\delta_sSiC_3 + \rho CH_3$
ν_{25}	211	212	-	-	210 w, dp	$\delta_{as}SiC_3 + \rho CH_3$
ν_{26}	151	155	-	-	168 w, p	$\delta SiOC + \rho SiC_3$
ν_{27}	161	145	-	-	-	τ SiC
A''						
ν_{28}	2973	2972	2967s	2959 vs	2960 s, dp	$\nu_{as}CH_3$
ν_{29}	2964	2964				
ν_{30}	2955	2957				
ν_{31}	2892	2895	2909 m	2902 m	2902 vs, p	$\nu_sCH'_3$
ν_{32}	2883	2884				ν_sCH_3
ν_{33}	1462	1462	-	1460 m	1456 w, dp	$\delta_{as}CH_3'$
ν_{34}	1411	1409	-	1413 w	1416 w, dp	$\delta_{as}CH_3$
ν_{35}	1403	1402	-	1401 w, sh	1402 w, sh	
ν_{36}	1398	1398				
ν_{37}	1252	1251	1257 s	1251 s	-	δ_sCH_3
ν_{38}	1163	1160	-	-	-	$\rho CH_3'$
ν_{39}	848	844	847 vs	843 vs	841 w, dp	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{40}	740	741	747 m	747 m	750 w, br	
ν_{41}	673	676	-	683 w, sh	-	
ν_{42}	641	650	-	-	-	ρCH_3
ν_{43}	295	297	-	297 m	295 w, dp	$\rho SiC_3 + \rho CH_3$

Tabla III.3.5. (continuación)						
ν_{44}	212	209	-	-	210 w, dp	$\delta_{as}SiC_3 + \rho SiC_3$
ν_{45}	158	142	-	-	-	τSiC
ν_{46}	140	121	-	-	-	
ν_{47}	93	91	-	-	91 w, dp	$\tau CO + \tau SiO$
ν_{48}	65	59	-	-	-	$\tau SiO + \tau CO$

[a]Abreviaturas usadas: vs=muy fuerte, s=fuerte, m=media, w=débil, vw=muy débil, br=ancha, sh=hombro, p=banda polarizada, dp=banda depolarizada, pp= banda parcialmente polarizada.
[b]Sólo se muestran contribuciones a la PED mayores del 10%.
[c]Símbolos utilizados: ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo (rocking), τ = torsión. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente. Como CH_3' se denota al metilo del grupo metóxido.

Como se muestra, el acuerdo existente entre los valores de los números de ondas de las bandas observadas experimentalmente y aquellos estimados teóricamente con los dos niveles de cálculo empleados, tras la aplicación de la metodología SQMFF, es razonablemente bueno para todo el rango espectral.

Respecto a asignaciones anteriores, la principal novedad que se aporta en esta Memoria reside en la obtención de valores teóricos de números de ondas para los modos normales de vibración de la molécula cuyas bandas no han podido ser observadas experimentalmente, es decir, ν_{27} (A'), ν_{42} (A''), ν_{45} (A''), ν_{46} (A'') y ν_{48} (A''), así como la correcta asignación del modo ν_{35} (A''). Éste, corresponde a la deformación asimétrica de los grupos metilo unidos al Si central y los cálculos estiman que debe aparecer bajo el contorno de la banda observada a aproximadamente 1400 cm^{-1} en los espectros IR y Raman de la fase líquida, en contraste con lo propuesto en la literatura, donde los distintos análisis en coordenadas normales, realizados por otros autores, sitúan a dicho modo normal bajo el contorno de la banda que se observa a aproximadamente 1415 cm^{-1} ([dur78], [ten77]).

Para finalizar, las restantes bandas observadas en el espectro IR de la fase líquida, es decir, aquellas que no pudieron ser asignadas a las transiciones fundamentales de los modos normales de vibración de la molécula, se asignaron a bandas de combinación y bandas diferencia, tal y como queda recogido en la Tabla III.3.6.

Tabla III.3.6. Bandas de combinación y diferencia observadas en el espectro IR del trimetilmetoxisilano.

IR Líquido[a]	Descripción
2492 vw	$\nu_{12} + \nu_{16}$
1940 vw	$\nu_{14} + \nu_{21}$
1850 vw	$\nu_{16} + \nu_{19}$
1814 vw	$\nu_{16} + \nu_{20}$
1728 m	$\nu_{12} + \nu_{23}$
1600 vw	$\nu_{18} + \nu_{19}$
1580 vw	$\nu_{7} - \nu_{14}$

[a]Abreviaturas usadas: vw=muy débil, m=intensidad media.

III.3.a.5. Factores de escala

En la Tabla III.3.5. se muestran los números de ondas calculados para los modos normales de vibración del TMMS, tras el proceso de refinamiento de los factores de escala según la metodología SQMFF.

Centrándonos en los factores de escala asociados a los grupos metilo unidos directamente al átomo de silicio central, en la Tabla III.3.7 se muestran los conjuntos de factores de escala obtenidos tras el proceso de refinamiento para el trimetilmetoxisilano, junto con aquellos conjuntos promedio obtenidos para las moléculas de la serie (CH3)3SiX (con X=H, F, Cl, Br) estudiados con anterioridad en la presente Memoria.

También en la Tabla III.3.7, se recogen otros dos conjuntos de factores de escala disponibles en la bibliografía para los campos de fuerza B3LYP / 6-31G*, por una parte, aquel desarrollado por Kalincsáck y Pongor [kal02], para vibraciones en moléculas que contienen átomos del segundo periodo de la tabla periódica, como es el caso del Si, y, por otro, el conjunto más general de Rauhut y Pulay [rau95].

Tabla III.3.7. Conjuntos de factores de escala para las vibraciones propias de los grupos metilo: refinados tras la aplicación de la metodología SQMFF al estudio del espectro vibracional del TMMS (columna 1), promediados a partir del estudio de las moléculas de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br) (columna 2), obtenidos por Kalincsáck y Pongor (columna 3) y por Rauhut y Pulay (columna 4).

Coordenada	Factor de escala			
	TMMS	**Promedio[a]**	**[kal02][a]**	**[rau95][a]**
B3LYP / 6-31G*				
Tensión SiC	1.092	1.069	1.041	0.923
Tensiones CH	0.904	0.905	0.914	0.919
Def. simétrica CH_3	0.879	0.886	0.901[b]	0.932[b]
Def. asimétrica CH_3	0.887	0.893	0.913	0.913
Balanceo CH_3	0.840	0.859	0.890	0.951
B3LYP / DZP+diff				
Tensión SiC	1.051	1.036	-	-
Tensiones CH	0.911	0.912	-	-
Def. simétrica CH_3	0.928	0.933	-	-
Def. asimétrica CH_3	0.936	0.943	-	-
Balanceo CH_3	0.899	0.904	-	-

[a]Las constantes de fuerza asociadas con las coordenadas naturales definidas para el TMMS que no aparecen relacionadas en la tabla no han sido escaladas (factor de escala igual a 1.000)
[b]Obtenidos calculando la media geométrica de los factores de escala asociados a las coordenadas internas que toman parte en la definición de la correspondiente coordenada natural.

Como puede verse, los factores de escala obtenidos para el TMMS y aquellos que forman parte del conjunto promedio guardan un muy buen acuerdo. En cualquier caso, para tener una idea de la capacidad de cada uno de los conjuntos de factores de escala existentes para reproducir el espectro vibracional del trimetilmetoxisilano, en la Tabla III.8 se muestran los números de ondas escalados para

las vibraciones propias del grupo trimetilsilil calculados con todos ellos (exclusivamente al nivel B3LYP / 6-31G*).

Tabla III.3.8. Valores de números de ondas calculados para las bandas vibracionales de la parte alquílica de la molécula de TMMS empleando distintos conjuntos de factores de escala, comparados con las bandas observadas experimentalmente en el espectro IR de la fase líquida de la especie y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial)

	IR Líquido[a]	B3LYP / 6-31G* (escalado)				Descripción[b,c]
		MTMS	Promedio	[kal02]	[rau95]	
A'						
ν_1	2959 vs	2966	2967	2982	2990	$\nu_{as}CH_3$
ν_2		2963	2965	2980	2988	
ν_3		2958	2960	2974	2982	
ν_5	2902 m	2898	2899	2913	2921	ν_sCH_3
ν_6		2892	2894	2908	2915	
ν_{10}	1413 w	1418	1424	1440	1442	$\delta_{as}CH_3$
ν_{11}		1409	1415	1433	1435	
ν_{12}	1401 w	1403	1409	1425	1427	
ν_{13}	1261 m	1258	1263	1273	1292	δ_sCH_3
ν_{14}	1251 s	1253	1257	1266	1284	
ν_{19}	755 m	751	753	760	770	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{21}	690 w	682	684	687	671	$\rho CH_3 + \nu SiC$
A"						
ν_{28}	2959 vs	2973	2974	2989	2997	$\nu_{as}CH_3$
ν_{29}		2964	2965	2980	2988	
ν_{30}		2955	2957	2971	2979	
ν_{32}	2902 m	2892	2892	2906	2914	ν_sCH_3
ν_{34}	1413 w	1411	1416	1431	1433	$\delta_{as}CH_3$
ν_{35}	1401 w	1403	1408	1424	1426	
ν_{36}		1398	1403	1419	1421	
ν_{39}	843 vs	848	843	851	865	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{40}	747 m	740	742	747	756	
ν_{41}	683 w	673	684	676	680	
rmsd (cm^{-1})		6.2	6.4	16.9	23.7	

[a]Abreviaturas usadas: vs=muy fuerte, s=fuerte, m=media, w=débil.
[b]Sólo se muestran contribuciones a la PED mayores del 10%.
[c]Símbolos utilizados: ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo (rocking), τ = torsión. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica, respectivamente. Como CH_3' se denota al metilo del grupo metóxido.

El espectro vibracional escalado con el conjunto de factores de escala promediados reproduce con un elevado grado de acuerdo el espectro experimental, con una exactitud próxima a la que muestra el conjunto de factores de escala específicamente refinados para la molécula de TMMS, quedando este hecho de manifiesto por los bajas desviaciones cuadráticas medias (rmsd, en cm^{-1}) obtenidas entre el espectro teórico y el experimental en ambos casos (ver Tabla III.3.8.).

Claramente superiores son las desviaciones respecto al espectro experimental que se obtienen con los otros dos conjuntos de factores de escala, siendo menores en cualquier caso las obtenidas aplicando el

conjunto de Kalinsáck y Pongor, que, como antes se mencionó, fue desarrollado para moléculas conteniendo átomos del segundo periodo.

La correcta predicción del espectro vibracional de la parte alquílica de la molécula de TMMS nos da cuenta del grado de bondad y transferibilidad de los factores de escala obtenidos promediando los que se refinaron durante el análisis vibracional de las especies pertenecientes a la serie con fórmula general $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br) y su potencial aplicabilidad a la estimación del espectro vibracional de otras especies para las que la obtención de información experimental estuviera limitada por su inestabilidad o su elevada reactividad.

Además de los factores de escala asociados a las vibraciones propias de la parte alquílica de la molécula, el estudio del espectro vibracional de esta especie ha posibilitado también la obtención de dos conjuntos de factores de escala (uno por cada método empleado) para las vibraciones propias del grupo SiOMe, recogidos en la Tabla III.3.9.

Tabla III.3.9. Factores de escala para las vibraciones propias del grupo metóxido obtenidos tras la aplicación de la metodología SQMFF al estudio del espectro vibracional del TMMS.

Coordenada[a]	Factor de escala	
	B3LYP / 6-31G*	B3LYP / DZP+diff
Tensión SiO	1.030	1.068
Tensión OC'	0.912	0.917
Tensiones C'H	0.893	0.896
Deformación SiOC'	0.951	1.036
Def. simétrica $C'H_3$	0.926	0.972
Def. asimétrica $C'H_3$	0.905	0.952
Balanceo $C'H_3$	0.951	0.987

[a]Con C' se denota al carbono del grupo metóxido.

Dicho grupo es de suma importancia en las reacciones sol-gel puesto que forma parte de los precursores alcoxídicos, pero también se encuentra en determinados intermedios de la reacción sol-gel que surgen de la hidrólisis parcial de dichos grupos metoxídicos, compuestos con fórmula general $(MeO)_nSi(OH)_{4-n}$, cuyas bandas vibracionales es razonable esperar que puedan ser detectadas durante la monitorización del proceso de reacción mediante espectroscopías ópticas, pero cuyo estudio espectroscópico individual es complicado debido a su inestabilidad.

III.3.b. Estudio teórico-experimental del espectro vibracional del trimetilsilanol $(CH_3)_3SiOH$

III.3.b.1. Generalidades

Este estudio ha estado fundamentado en el uso de los datos experimentales de los espectros IR y Raman de la molécula encontrados en la bibliografía ([lic63], [rou73]) y en la realización de cálculos mecano-cuánticos del espectro vibracional de la especie, así como la subsiguiente aplicación de la metodología SQMFF.

De esta forma, los números de ondas de los modos normales de vibración propios de la parte alquílica de la molécula serán estimados teóricamente mediante el escalamiento del campo de fuerzas molecular (calculado al nivel B3LYP / 6-31G* y expresado en coordenadas naturales), haciendo uso de los conjuntos de factores de escala obtenidos para dichas vibraciones tras el estudio de los derivados de fórmula general $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br), cuya transferibilidad fue ya analizada en el caso del derivado metoxídico. Para las vibraciones propias del grupo silanol, el campo de fuerzas calculado se escalará usando los factores de escala que se obtuvieron del análisis teórico-experimental que se llevó a cabo para el espectro vibracional de la molécula de trietilsilanol (discutido en la sub-sección III.2.c.3.b.)

Al igual que en el caso del derivado metoxídico, los resultados serán comparados con los que se obtienen del empleo de otros dos conjuntos de factores de escala que se encuentran en la bibliografía: el de Kalincsáck y Pongor [kal02] para moléculas que contienen átomos del segundo periodo de la tabla periódica (caso del Si) y el conjunto de factores de escala más general desarrollado por Rauhut y Pulay [rau95].

III.3.b.1.a. Métodos teóricos

La estructura molecular del TMSOH ha sido optimizada teóricamente con los métodos B3LYP ([lee88], [bec93], [ste93]) y MP2 [mol34], y las bases 6-31G* [heh86], aug-cc-pVDZ ([dun89], [ken92]) y DZP+diff ([huz65], [dun70], [dun77]), modificada para el Si (más detalles se muestran en sub-sección III.2.a.1.a.). Adicionalmente, se han calculado los campos de fuerza DFT / B3LYP con las bases 6-31G* y aug-cc-pVDZ.

La estructura electrónica de la molécula, según la Metodología de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO, acrónimo en inglés) [lee88], fue asimismo calculada, tomando como base la estructura molecular calculada con el método MP2 / aug-cc-pVDZ. Todos los cálculos fueron realizados con Gaussian98 [gau98] y Gaussian03 [gau03]. El cálculo NBO [lee88] fue llevado a cabo con el programa NBO 3.1[gle88] implementado también en Gaussian03 [gau03].

III.3.b.1.a.1. Metodología SQMFF

El campo de fuerza B3LYP / 6-31G*, obtenido en coordenadas cartesianas, fue transformado a un sistema de coordenadas naturales [fog85], apropiadas para la aplicación de la metodología SQMFF ([fog85], [fog92]), el cual se muestra en la Tabla III.3.10. Dicho campo de fuerzas en coordenadas naturales será escalado haciendo uso, para las vibraciones propias del grupo trimetilsilil, de los factores de escala obtenidos tras la aplicación de la metodología SQMFF a la asignación de los espectros vibracionales de las moléculas de la serie con fórmula general $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br). Las vibraciones del grupo silanol serán escaladas de acuerdo con los factores de escala obtenidos tras el estudio del espectro vibracional del trietilsilanol. Todos ellos constituyen el que denominaremos desde ahora como Conjunto I de factores de escala.

Asimismo, dicho campo de fuerzas B3LYP / 6-31G*, expresado en coordenadas naturales, será también escalado haciendo uso de factores de escala que se encuentran en la bibliografía: los generales de Rauhut y Pulay [rau95] (en adelante Conjunto II) y los de Kalincsáck y Pongor [kal02] (en adelante Conjunto III) específicos para moléculas que contienen átomos del segundo período de la tabla periódica.

Tabla III.3.10. Coordenadas de Pulay definidas para el trimetilsilanol.[a]

Numeración	Descripción	Definición[a]
1-3	Tensiones SiC	R_{1-3}
4-12	Tensiones CH_3	r_{4-12}
13	Tensión SiO	R_{13}
14	Tensión OH	R_{14}
15	Deformación SiOH	δ
16-18	Def. simétrica CH_3	$6^{-1/2}(\alpha_{1,4,7}+\alpha_{2,5,8}+\alpha_{3,6,9}-\beta_{1,4,7}-\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
19-21	Def. asimétrica CH_3	$6^{-1/2}(2\alpha_{1,4,7}-\alpha_{2,5,8}-\alpha_{3,6,9})$
22-24	Def. asimétrica CH_3	$2^{-1/2}(\alpha_{2,5,8}-\alpha_{3,6,9})$
25-27	Balanceo CH_3 (rocking)	$6^{-1/2}(2\beta_{1,4,7}-\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
28-30	Balanceo CH_3 (rocking)	$2^{-1/2}(\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
31	Def.simétrica SiC_3	$6^{-1/2}(\theta_1+\theta_2+\theta_3-\gamma_1-\gamma_2-\gamma_3,)$
32	Def. asimétrica SiC_3	$6^{-1/2}(2\theta_1-\theta_2-\theta_3)$
33	Def. asimétrica SiC_3	$2^{-1/2}(\theta_2-\theta_3)$
34	Balanceo SiC_3 (rocking)	$6^{-1/2}(2\gamma_1-\gamma_2-\gamma_3)$
35	Balanceo SiC_3 (rocking)	$2^{-1/2}(\gamma_2-\gamma_3)$
36-38	Torsiones C-Si	$9^{-1}(\tau_{1,7,13}+\tau_{2,8,14}+\tau_{3,9,15}+\tau_{4,10,16}+\tau_{5,11,17}+$ $+\tau_{6,12,18}+\omega_{1,4,7}+\omega_{2,5,8}+\omega_{3,6,9})$
39	Torsión SiO	3^{-2} $(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3)$

[a]Significado de los símbolos empleados: δ=def. ∠SiOH; α=def. ∠HCH; β=def. ∠HCSi; θ=def. ∠CSiC; γ=def. ∠CSiO; τ=def. ϕHCSiC; ω=def. ϕHCSiO; φ=def. ϕCSiOH;

Los tres conjuntos de factores de escala se recogen en la Tabla III.3.11.

Tabla III.3.11. Conjuntos de factores de escala empleados para la estimación teórica del espectro vibracional del TMSOH. En la columna 1 se recogen los factores de escala específicos obtenidos durante la elaboración de esta Memoria, Conjunto I. En las columnas 2 y 3 se recogen los conjuntos de factores de escala de Kalinsáck y Pongor [kal02] y de Rauhut y Pulay [rau95], conjuntos III y II, respectivamente.

Coordenada[a]	B3LYP / 6-31G*		
	Conjunto I	Conjunto III	Conjunto II
Tensión SiC	1.069	1.041	0.923
Tensión SiO	0.916		
Tensión OH	0.961	0.914	0.919
Tensiones CH	0.905		
Deformación SiOH	0.941	0.890	0.951
Def. simétrica CH_3	0.886	0.901[b]	0.932[b]
Def. asimétrica CH_3	0.893	0.913	0.913
Balanceo CH_3	0.859	0.890	0.951

[a]Las constantes de fuerza asociadas con las coordenadas naturales definidas para el TMSOH que no aparecen relacionadas en la tabla no han sido escaladas (factor de escala igual a 1.000)
[b]Obtenidos calculando la media geométrica de los factores de escala asociados a las coordenadas internas que toman parte en la definición de la correspondiente coordenada natural.

El programa MOLVIB ([sun90], [sun02a], [sun02b]) fue utilizado para la aplicación de la metodología SQMFF (transformación del campo de fuerzas de coordenadas cartesianas a naturales y escalamiento del mismo en estas últimas coordenadas).

III.3.b.2. Antecedentes

Como ya se ha mencionado a lo largo de esta Memoria, los estudios de sistemas conteniendo el grupo silanol son numerosos, yendo desde aquellos meramente teóricos que abordan el estudio de la molécula más simple que puede contener el grupo silanol (H_3SiOH) ([rag82], [sau90], [hil91], [nic92], [dar93], [sta93], [ble95], [nic95], [kop00], [tie01], [ign02], [par05]), hasta otros teórico-experimentales de silanoles más estables con sustituyentes voluminosos ([peu68], [rou73], [bue80], [bec03], [ign04]).

Concretamente, la molécula de trimetilsilanol presenta un elevado grado de inestabilidad y tendencia hacia la hidrólisis y condensación (circunstancia que, por ejemplo, hace que no existan fuentes comerciales de la especie) por lo que los estudios previos que tratan de su estructura molecular y su espectro vibracional, sin ser escasos, no son tampoco numerosos.

La búsqueda bibliográfica realizada ha mostrado la existencia de un único estudio experimental de la estructura molecular del trimetilsilanol. Dicho estudio fue llevado a cabo por Minkwitz y Schneider [min98] y consistió en la preparación del compuesto y posterior análisis de su patrón de difracción de R-X a baja temperatura (-80ºC). A dicha temperatura, el trimetilsilanol da lugar a cristales monoclínicos (P21/c). La celda asimétrica propuesta está formada por tres unidades independientes de trimetilsilanol, conectadas

por enlaces de hidrógeno cortos, dando lugar a cadenas helicoidales. En cada una de esas unidades de TMSOH, el esqueleto C_3SiO presenta una estructura tetraédrica ligeramente distorsionada.

Desde el punto de vista teórico, Ignatyev y colaboradores [ign04] aportan algunos valores teóricos de parámetros geométricos, calculados con el método B3LYP / DZP+diff.

Algo más numerosos son los antecedentes del estudio del espectro vibracional de la especie. Kriegsmann [kri58] fue el primer autor que llevó a cabo el registro de los espectros IR y Raman del trimetilsilanol, llevando a cabo un intento incompleto de la asignación vibracional de dichos espectros. Años después, el mismo grupo de investigación, publicó los espectros IR y Raman de varios silanoles puros y en disolución de CS_2 y CCl_4, analizando la dependencia de los resultados obtenidos con la naturaleza de la cadena alquílica [lic63a]. Posteriormente, Poiker y Lazarev [poi68] llevaron a cabo un análisis en coordenadas normales de los espectros vibracionales de trimetilsilanol y trimetilsilanolato de sodio, observando una fuerte interacción entre la vibración de tensión del enlace SiO y las deformaciones de los grupos metilo.

Rouvière y colaboradores [rou73] obtuvieron nuevos registros del espectro IR (de las fases líquida y gas) y Raman (de la fase líquida) del trimetilsilanol y, por primera vez, de su derivado monodeuterado. Basándose en la información experimental obtenida, la comparación con la asignación vibracional de moléculas similares y el empleo del análisis en modos normales, llevaron a cabo una propuesta más completa de asignación vibracional, eso sí, considerando una simetría C_{3v} para la especie. De estos autores son también los primeros datos de la región de bajos números de ondas, donde atribuyen la observación de una banda a 145 cm^{-1} a una vibración intermolecular.

Mucho más reciente es el estudio de Ignatyev y colaboradores [ign04] en el cual se hace una profunda revisión de la asignación vibracional de la especie y su derivado deuterado, mediante la realización de cálculos DFT (B3LYP / DZP+diff) y la aplicación de la metodología del escalado mecanocuántico de campos de fuerza (SQMFF). De esta forma, propusieron una asignación vibracional completa y prácticamente inambigua del espectro IR de la fase gaseosa de la especie, incluyendo los más controvertidos modos normales de vibración del grupo SiOH. En este último trabajo, se transfirieron al campo de fuerzas teórico, expresado en coordenadas naturales, los factores de escala que los mismos autores refinaron tras el estudio vibracional del análogo trimetilfluorosilano. Para la tensión del enlace OH, emplearon el factor de escala resultante de aplicar la metodología SQMFF a la molécula de metanol, mientras que para los modos normales de tensión del enlace SiO y de deformación del ángulo SiOH usaron un factor de escala igual a 1.000.

Finalmente, la optimización de la estructura molecular y el cálculo del espectro vibracional de distintos modelos de asociación oligomérica de la molécula más sencilla de silanol (H_3SiOH), permitió también a los autores completar la asignación de los espectros de la fase líquida de la especie y analizar el efecto sobre el espectro vibracional de la oligomerización por enlaces de hidrógeno.

El último estudio que aparece en la bibliografía en el que se contempla la estimación teórica de los modos normales de vibración del grupo SiOH, haciéndolo además mediante el empleo de cálculos mecano-cuánticos, es el trabajo de Carteret [car06] que incluye al trimetilsilanol dentro de la revisión que lleva a cabo de dichas vibraciones características para multitud de alquilsilanoles y modelos superficiales.

Como se ha mencionado, el propósito de este estudio es testar la capacidad de transferencia de los conjuntos de factores de escala obtenidos durante el desarrollo de esta Memoria (tanto para la parte alquílica como para la silanólica) para estimar el espectro vibracional del trimetilsilanol y, por ende, a calibrar la potencial aplicación de dichos conjuntos a la estimación teórica de los espectros vibracionales de otros alquil-silanoles, para los que, como es el caso del trimetilsilanol, la obtención de datos experimentales resulte complicada, debido a su elevada reactividad / inestabilidad.
Así, por una parte, se probarán los factores de escala obtenidos para las vibraciones propias de la parte alquílica en el estudio de la familia de especies $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br) (cuya validez ha sido ya comprobada en el caso del metóxido), así como la validez de los factores de escala obtenidos para los modos vibracionales del grupo silanol obtenidos en el estudio de la especie trietilsilanol.

El empleo de esta estrategia permitirá, además, discutir las asignaciones vibracionales de los modos normales del grupo silanol realizadas en trabajos previos.

III.3.b.3. Estructura molecular teórica

Como se ha mencionado, Minkwitz y Schneider [min98], en su estudio de difracción de R-X, señalaban que las unidades de trimetilsilanol que determinaban la celda asimétrica de la especie presentaban una estructura tetraédrica distorsionada.

En esta línea, todos los métodos de cálculo empleados para la estimación de la geometría molecular del trimetilsilanol (en fase gaseosa) señalan que la molécula es un trompo asimétrico perteneciente al grupo puntual de simetría C_s. La representación gráfica de la estructura molecular se muestra en la Figura III.3.3.

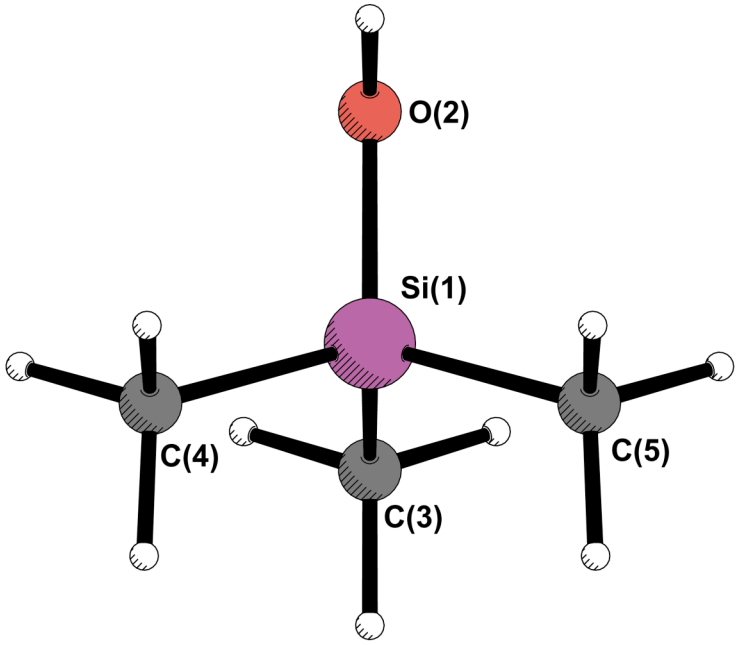


Figura III.3.3. Representación gráfica de la estructura molecular y numeración atómica del trimetilsilanol.

Los parámetros geométricos más significativos optimizados teóricamente para la molécula de TMSOH se recogen en la Tabla III.3.12.

La única comparación posible con parámetros determinados experimentalmente es la de la distancia de enlace SiO, que es el único parámetro de la unidad monomérica que puede obtenerse del trabajo de Minkwitz y Schneider [min98], más centrado en la estructura supramolecular. Dicho valor experimental es de 1.640 Å, lo que supone una ligera sobreestimación para este parámetro desde los métodos teóricos, circunstancia que, por otra parte, es común al comparar datos de difracción de R-X (estado sólido, bajas temperaturas) con los datos de geometría en fase gaseosa obtenidos desde los cálculos a través de la aproximación de la molécula aislada.

Tabla III.3.12. Valores de los parámetros geométricos más significativos calculados para la molécula de trimetilsilanol con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ, (distancias en angstroms, ángulos en grados).

	B3LYP			MP2		
	6-31G*	**DZP+diff**	**aug-cc-pVDZ**	**6-31G***	**DZP+diff**	**aug-cc-pVDZ**
$rSiC_3$	1.879	1.874	1.880	1.873	1.864	1.879
$rSiC_{4,5}$	1.890	1.884	1.890	1.882	1.874	1.889
rSiO	1.682	1.677	1.709	1.687	1.680	1.715
rOH	0.967	0.966	0.962	0.970	0.967	0.966
$\angle C_3SiO$	104.7	104.5	104.0	104.5	104.4	103.7
$\angle C_{4,5}SiO$	110.6	110.0	110.1	110.8	110.2	110.4
$\angle C_3SiC_{4,5}$	110.8	111.3	111.4	110.8	111.3	111.3
$\angle C_4SiC_5$	109.3	109.6	109.8	109.1	109.5	109.5
∠SiOH	115.9	118.6	116.6	115.8	117.5	115.5

Con respecto a los parámetros geométricos del grupo silanol, los tres mostrados (distancias SiO y OH y ángulo SiOH) reproducen los estimados teóricamente para la especie análoga trietílica (ver Tablas III.2.11, III.2.12 y III.2.13). De esta manera, con el método MP2 / aug-cc-pVDZ la distancia OH estimada es de 0.966 Å para TMSOH y TESOH. En el caso de la distancia SiO, el mismo método arroja un valor de 1.715 Å para el derivado metílico y un valor medio para los cinco confórmeros mayoritarios del trietilsilanol de 1.716 Å. Finalmente, el valor calculado para el ángulo de valencia SiOH en el trimetilsilanol es de 115.5°, siendo aproximadamente 115.4° el valor medio de este parámetro en los cinco confórmeros mayoritarios del trietilsilanol. Este acuerdo apunta a una cierta uniformidad estructural en el grupo silanol, independientemente de los grupos unidos al Si central. Dicha observación está en la línea de la realizada por Carteret [car06], que compara los valores calculados con el método B3LYP / 6-311G++(2df,2p), para los parámetros geométricos del grupo silanol en una serie de compuestos con fórmula general X_3SiOH (X=Et, Me, H, F, OH, MeO, H_3SiO, F_3SiO, $(OH)_3SiO$), para señalar la baja variación a lo largo de la serie de los valores de la distancia de enlace OH (que varía del orden de 10^{-3} Å) o del ángulo de enlace SiOH que, al mencionado nivel de cálculo, es calculado en un rango de 4°, para todas las especies (concretamente entre 122° y 118°).

Del resto de la estructura teórica, como hecho a destacar, podría señalarse que para los parámetros de la distancia de enlace SiC y ángulo de enlace OSiC, el cálculo teórico arroja significativas diferencias entre los parámetros que involucran al átomo de carbono denominado C_3 (ver Figura III.3.3) y los que no lo hacen. Para tratar de explicar este hecho, al igual que en el derivado metoxídico, se determinó la distribución electrónica en la molécula usando el método NBO al nivel MP2 / aug-cc–pVDZ.

En la Tabla III.3.13 se muestran las poblaciones electrónicas de los orbitales σ y σ^* de los enlaces SiC de la molécula de trimetilsilanol.

Tabla III.3.13. Poblaciones electrónicas NBO (en unidades atómicas) de los orbitales σ y σ^* de los enlaces SiC en el trimetilsilanol (MP2 / aug-cc-pVDZ)

	Poblaciones NBO (u.a.)
σ_{SiC3}	1.975
σ_{SiC4}	1.975
σ_{SiC5}	1.975
σ^*_{SiC3}	0.033
σ^*_{SiC4}	0.044
σ^*_{SiC5}	0.044

La mayor población electrónica en los orbitales σ^* de los enlaces SiC_4 y SiC_5, puede estar relacionada con la elongación de dichos enlaces comparados con el enlace SiC_3 (Tabla III.3.12).

En cuanto a la contracción que presenta el ángulo de enlace $OSiC_3$ respecto a $OSiC_4$ y $OSiC_5$, el cálculo NBO revela la presencia de interacciones estabilizantes entre los orbitales σ y σ^* del enlace OH y los orbitales σ^* y σ, respectivamente, del enlace SiC_3. Su magnitud se muestra en la Tabla III.3.14.

La presencia de interacciones estabilizantes entre ambos orbitales, puede justificar la contracción del mencionado ángulo, $OSiC_3$, comparado con los otros dos análogos, que no presentan interacción alguna con el grupo OH (el cual se sitúa en el mismo plano que el mencionado SiC_3)

Tabla III.3.14. Energías de estabilización de segundo orden (en kcal mol^{-1}) calculadas para las interacciones estabilizantes existentes entre el orbital σ del enlace OH y los orbitales σ^* de los enlaces SiC y entre los orbitales σ de dichos enlaces SiC y el orbital σ^* del enlace OH (MP2 / aug-cc-pVDZ).

	$E^{(2)}$ (kcal mol^{-1})
$\sigma OC_6 \rightarrow \sigma^* SiC_3$	1.63
$\sigma OC_6 \rightarrow \sigma^* SiC_4$	-
$\sigma OC_6 \rightarrow \sigma^* SiC_5$	-
$\sigma SiC_3 \rightarrow \sigma^* OC_6$	1.53
$\sigma SiC_4 \rightarrow \sigma^* OC_6$	-
$\sigma SiC_5 \rightarrow \sigma^* OC_6$	-

III.3.b.4. Asignación vibracional

Debido a la simetría de la molécula, que ha demostrado pertenecer al grupo puntual C_s, los 39 modos normales de vibración de esta especie quedan repartidos por especies de simetría como sigue: 22 A' + 17 A''.

Los números de ondas a los que se observan los modos normales de vibración en el espectro IR de la fase gaseosa del trimetilsilanol ([lic63a], [rou73]), se recogen en la Tabla III.3.15. El hecho de emplear los valores de números de ondas observados en el espectro de la fase gaseosa se debe a que, en principio, estos no deberían estar sujetos a los desplazamientos que para los modos normales de vibración del grupo silanol cabría esperar por el establecimiento de enlaces de hidrógeno.

Asimismo, se muestran en dicha Tabla III.3.15, los valores de los números de ondas escalados obtenidos para tales vibraciones mediante la aplicación de la metodología SQMFF haciendo uso de los conjuntos de factores de escala presentados en la Tabla III.3.11 (para el método B3LYP / 6-31G*). Para comparación, en la misma se muestran también los números de ondas escalados obtenidos por Ignatyev y colaboradores [ign04].

Tabla III.3.15. Valores de números de ondas calculados para los modos normales de vibración del trimetilsilanol empleando distintos conjuntos de factores de escala, comparados con las bandas observadas experimentalmente en el espectro IR de la fase gas de la especie (con su intensidad relativa) y términos mayoritarios de la PEDM (matriz de distribución de energía potencial)

	IR fase gas[a,b]		B3LYP (escalado)				Descripción[f,g,h]
			6-31G*[c,d]			DZP+diff [ign04][e]	
	[lic63]	[rou73]	Conjunto I	Conjunto III	Conjunto II		
A'							
ν_1	3735 m	3737m	3733	3641	3650	3743	νOH
ν_2	2968 vs	2965 s	2968	2983	2991	2985	ν_{as}CH
ν_3			2965	2980	2988	2982	
ν_4			2956	2970	2978	2974	
ν_5	2912 w	2905 m	2899	2914	2921	2912	ν_sCH
ν_6			2891	2906	2913	2905	
ν_7			1425	1442	1444	1442	$\delta_{as}CH_3$
ν_8		1415 w	1418	1434	1436	1435	
ν_9			1408	1424	1426	1427	
ν_{10}	1266 vs	1265 s	1264	1274	1294	1265	$\delta_s CH_3$
ν_{11}		1257 s	1258	1268	1286	1259	
ν_{12}	**914 m**	**915 s**	**917**	**930**	**929**	**915**	**δSiOH + νSiO + ρCH_3**
ν_{13}	**906 m**	**885 s**	**878**	**886**	**895**	**882**	**νSiO + δSiOH + ρCH_3**
ν_{14}	**780 w**	**785 m**	**804**	**805**	**829**	**804**	**ρCH_3 + δSiOH**
ν_{15}	**762 m**	**754 m**	**757**	**788**	**770**	**778**	**νSiO + ρCH_3**
ν_{16}			**737**	**733**	**739**	**739**	**νSiC + δSiOH + ρCH_3**
ν_{17}	694 m	690 m	681	686	672	692	ρCH_3 + νSiC
ν_{18}	622 vw	615 w	611	606	572	615	νSiC
ν_{19}		287 m	276	277	277	290	ρSiC_3 + ρCH_3 + $\delta_{as}SiC_3$
ν_{20}		240 m	237	238	239	241	$\delta_s SiC_3$ + ρCH_3
ν_{21}			192	192	192	203	$\delta_{as}SiC_3$ + ρSiC_3
ν_{22}			165	165	165	165	τ SiC
A''							
ν_{23}	2968 vs	2965 m	2973	2988	2996	2990	ν_{as}CH
ν_{24}			2965	2980	2988	2982	
ν_{25}			2953	2967	2975	2972	
ν_{26}	2912 w	2905 w	2890	2904	2912	2903	ν_sCH
ν_{27}		1415 w	1415	1432	1434	1432	$\delta_{as}CH_3$
ν_{28}			1409	1425	1427	1426	
ν_{29}			1404	1420	1421	1421	
ν_{30}		1257 m	1257	1266	1285	1258	$\delta_s CH_3$
ν_{31}	851 vs	850 vs	843	850	864	854	ρCH_3 + νSiC
ν_{32}	762 m	754 m	744	750	760	753	ρCH_3 + νSiC
ν_{33}	694 w	690 w	675	677	679	683	ρCH_3 + νSiC
ν_{34}			646	657	659	662	ρCH_3
ν_{35}			283	284	284	294	ρSiC_3 + ρCH_3
ν_{36}		211 w	216	216	216	222	τ SiO + $\delta_{as}SiC_3$
ν_{37}			176	176	176	177	$\delta_{as}SiC_3$ + τ SiO + ρSiC_3
ν_{38}			155	155	155	145	τ SiC
ν_{39}			124	124	124	110	τ SiC
rmsd (cm^{-1})[i]			8.19	22.23	26.34	11.66	

[a]Datos experimentales (IR de la fase gaseosa) tomados de las referencias [lic63] y [rou73]
[b]Significado de las abreviaturas empleadas: vs=muy fuerte, s=fuerte, m=media, w=débil, vw=muy débil.
[c]Resultados obtenidos durante la realización de la presente Memoria
[d]Los factores de escala empleados se encuentran en la Tabla III.3.11.
[e]Resultados tomados de la referencia [ign04].
[f]Sólo se muestran contribuciones a los términos de la matriz de distribución de energía potencial mayores del 15%
[g]Significado de los símbolos empleados:ν = tensión, δ = deformación, ρ = balanceo (rocking), τ= torsión. Los subíndices "as" y "s" denotan asimétrica y simétrica.
[h]Una descripción mas detallada de los modos normales en negrita se mostrará y discutirá más adelante (ver texto)
[i]Calculada respecto a los datos experimentales de [rou73].

Globalmente, el acuerdo existente entre los valores de los números de ondas de las bandas observadas experimentalmente y aquellos estimados teóricamente, tras la aplicación de la metodología SQMFF, es razonablemente bueno, para el caso del Conjunto I de factores de escala, siendo sensiblemente peor para el caso de los conjuntos II y III, como muestran los valores de desviación cuadrática media (rmsd, en cm^{-1}) recogidos en la Tabla III.3.15.

III.3.b.4.a. Vibraciones de la parte alquílica

En lo que respecta a los modos normales de vibración de la parte alquílica de la molécula, vemos que el ajuste teórico-experimental conseguido haciendo uso de los factores de escala del Conjunto I es bastante satisfactorio, estando además la propuesta de asignación de acuerdo con la realizada por Ignatyev y colaboradores [ign04]. Cabe mencionar la salvedad de la banda vibracional débil observada a 1445 cm^{-1} en el espectro IR del TMSOH.

Dicha banda fue asignada por Igantyev y colaboradores [ign04] como la deformación asimétrica de los grupos metilo, de acuerdo con su valor calculado tras el proceso de escalamiento, 1442 cm^{-1}. No obstante, dicha banda es de común aparición en el espectro vibracional de especies trimetilsilílicas, concretamente en TMFS, TMCS, TMBS y TMIS, y en toda la familia pudo asignarse como una banda de combinación entre los denominados modos normales de vibración ν_{20} y ν_{21} (ver Tabla III.1.18), en cuya PEDM había contribuciones de la tensión de los enlaces SiC y de los balanceos de los grupos metilo. En el caso del derivado silanólico, dicha banda puede asignarse como la combinación de los modos ν_{32} y ν_{33} (ambos de simetría A''), los cuales presentan asimismo contribuciones de las vibraciones de tensión de los enlaces SiC y de los balanceos de los grupos metilo.

En la Tabla III.3.16 se recogen las bandas vibracionales observadas en el espectro IR de la fase gaseosa del TMSOH que no pueden asignarse a fundamentales.

Tabla III.3.16. Bandas vibracionales observadas en el espectro IR del trimetilsilanol que no pudieron ser asignadas a vibraciones fundamentales de la molécula, con su intensidad relativa y propuesta de asignación.

IR Gas[a]		Descripción[b]
[lic63]	[rou73]	
1450 w	1445 w	$\nu_{32} + \nu_{33}$
1300 vw	-	$2\nu_{34}$
-	1074 s	HMDSO[c] (impureza)

[a]Abreviaturas empleadas: s=fuerte, w=débil, vw=muy débil
[b]Numeración de los modos normales en Tabla III.15.
[c]Hexametildilsiloxano $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$

La siguiente de estas bandas es observada a 1300 cm^{-1}. También ésta aparece recurrentemente en los espectros del resto de derivados trimetilsilílicos, concretamente TMS, TMCS, TMBS y TMIS, y en todos ellos se asigna como el primer sobretono del denominado modo ν_{11}, que en la serie de moléculas (todas con simetría C_{3v}) pertenece a la representación irreducible A_2, siendo, por tanto, un modo inactivo tanto en IR como en Raman. De ésta forma, la aparición de su primer sobretono se empleó para confirmar la validez de su valor calculado con los métodos teóricos, siempre en torno a los 650 cm^{-1} (ver Tabla III.1.18). En el caso del TMSOH, dicha banda puede asignarse como el primer sobretono del modo normal de vibración ν_{34} (*A"*) que, como en el resto de componentes de la familia, se describe como el balanceo (rocking) de los grupos metilo y que, tal vez por proceder de la representación irreducible A_2 del grupo $-Si(CH_3)_3$ (de simetría C_{3v}), presenta igualmente una actividad próxima a cero tanto en IR como en Raman.

Finalmente, se observa una banda vibracional intensa a 1074 cm^{-1}, que también pudo observarse en el resto de especies de la familia trimetilsilílica y que, como en estos casos (ver Tabla III.1.18), puede asignarse (en consonancia con trabajos anteriores [ign04]) como la tensión de enlace SiOSi del hexametildisiloxano, cuya presencia como impureza en este tipo de muestras es habitual.

III.3.b.4.b Vibraciones propias del grupo silanol

Empezando por la tensión del enlace OH, en la Tabla III.3.15 puede apreciarse que el valor de número de ondas teórico, obtenido usando el Conjunto I de factores de escala para dicho modo normal, reproduce con gran acierto el valor experimental, mejorando además ostensiblemente los resultados obtenidos empleando los conjuntos II y III.

Más controvertido es el caso de la tensión del enlace SiO y la deformación del grupo SiOH. Los métodos teóricos predicen que hasta cinco modos normales de vibración presentan en su PED contribuciones de

ambas vibraciones, concretamente aquellos denominados ν_{12}, ν_{13}, ν_{14}, ν_{15} y ν_{16} (todos de simetría A'), que aparecerían en el rango espectral comprendido entre los 920 cm^{-1} y los 740 cm^{-1}, y que además tendrían contribuciones de vibraciones propias de la parte alquílica de la molécula tales como la tensión de los enlaces SiC y los balanceos de los grupos metilo (*rocking*).

Tabla III.3.17. Números de ondas en cm^{-1} e intensidad teórica (en km/mol), de los modos normales de vibración que presentan contribuciones de la tensión del enlace SiO y la deformación del grupo SiOH, calculados con los tres conjuntos de factores de escala en estudio y calculados previamente por otros autores, junto con los términos más representativos de su PEDM.

	B3LYP [a,b,c]		Descripción[d]
ν_{12}	Conjunto I[a]	917 (84)	δSiOH(43), νSiO(12), ρCH3(11), νSiC(11)
	Conjunto III[a]	930 (111)	νSiO(48), ρCH3(18), δSiOH(9)
	Conjunto II[a]	929 (76)	δSiOH(32), ρCH3(22), νSiO(16)
	[ign04][b]	915 (101)	ρCH3 (δSiOH, νSiO)
	[car06][c]	926 (81)	ρCH3(32), νSiO(26), δSiOH(24)
ν_{13}	Conjunto I[a]	878 (294)	νSiO(30), ρCH3(25), δSiOH(13)
	Conjunto III[a]	886 (275)	δSiOH(29), ρCH3(28), νSiO(14)
	Conjunto II[a]	895 (283)	ρCH3(38), δSiOH(19), νSiO(18)
	[ign04][b]	882 (227)	ρCH3 (δSiOH, νSiO)
	[car06][c]	888 (238)	ρCH3(43), νSiC(20), δSiOH(17),
ν_{14}	Conjunto I[a]	804 (88)	ρCH3(49), δSiOH(35)
	Conjunto III[a]	805 (74)	ρCH3(52), δSiOH(37)
	Conjunto II[a]	829 (68)	ρCH3(58), δSiOH(32)
	[ign04][b]	804 (61)	δSiOH (ρCH3)
	[car06][c]	827 (61)	ρCH3(60), δSiOH(30)
ν_{15}	Conjunto I[a]	757 (12)	νSiO(58), ρCH3(33)
	Conjunto III[a]	788 (74)	νSiO(47), ρCH3(45)
	Conjunto II[a]	770 (33)	νSiO(70), ρCH3(22)
	[ign04][b]	778 (39)	νSiO (ρCH3)
	[car06][c]	788 (39)	νSiO(60), ρCH3(30)
ν_{16}	Conjunto I[a]	737 (39)	νSiC(37), ρCH3(16), δSiOH(15)
	Conjunto III[a]	733 (58)	νSiC(35), ρCH3(28), δSiOH(25)
	Conjunto II[a]	739 (64)	ρCH3(56), δSiOH(26)
	[ign04][b]	739 (77)	ρCH3 (δSiOH)
	[car06][c]	747 (66)	νSiC(52), δSiOH(24), ρCH3(20),

[a]Números de ondas teóricos obtenidos con el método B3LYP / 6-31G* y escalados (SQMFF).
[b]Números de ondas teóricos obtenidos con el método B3LYP/DZP+diff y escalados (SQMFF).
[c]Números de ondas teóricos obtenidos con el método B3LYP / 6-311G++(2df, 2p) y sin escalar.
[d]Sólo se muestran las contribuciones a la PEDM mayores del 10%. Los resultados procedentes de la referencia [ign04] se recogen tal y como aparecen en dicha referencia lo cual motiva que la propuesta de asignación mostrada (en ese caso) sea simplemente cualitativa.

Para poder llevar a cabo un análisis más detallado de estas vibraciones, en la Tabla III.3.17 se recogen los números de ondas calculados haciendo uso de los tres conjuntos de factores de escala para dichos

modos normales de vibración y su propuesta de asignación a bandas vibracionales que aparecen en la mencionada región del espectro IR.

Asimismo, para comparar, se recogen las propuestas de asignación para esta región de Carteret [car06] e Ignatyev y colaboradores. [ign04].

Como puede apreciarse en la Tabla III.3.17, la descripción que cada una de las aproximaciones ofrece para los modos normales de vibración ν_{12} y ν_{13} difiere sensiblemente, aunque todas coinciden en señalar la participación de las vibraciones de tensión de SiO, deformación de SiOH y balanceo de CH_3, si bien el porcentaje de participación de cada vibración varía dependiendo de la aproximación utilizada.

No obstante, teniendo en cuenta que sus valores de números de ondas calculados son semejantes, la asignación de las bandas observadas en el espectro de la fase gaseosa de la especie a modos normales de vibración de la molécula es como sigue: la banda observada a 915 cm^{-1} se asigna a ν_{12}, mientras que la banda observada a 885 cm^{-1} se asigna a ν_{13}, independientemente del nivel de cálculo.

A la vista de lo complicado de la descripción de dichos modos, lo máximo que puede afirmarse para ellos es que se deben al grupo silanol y podrían emplearse para identificar su presencia, dado que en ninguna otra de las especies trimetilsilílicas estudiadas aparecen modos normales de vibración en esta región (la tensión del enlace SiF es la excepción).

Asimismo, la tensión de los enlaces SiO en el resto de especies estudiadas en esta Memoria que podrían participar en procesos sol-gel, esto es, TMMS y TMSOK (ninguna de las cuales posee grupo SiOH), no se observan en la misma región del espectro, como queda recogido en la Tabla III.3.18, de modo que, como se ha comentado, ambas bandas podrían emplearse, a priori, para identificar la presencia del grupo silanol.

Tabla III.3.18. Bandas vibracionales experimentales asignadas a modos normales de vibración en que participa la vibración de tensión de enlace SiO en las especies TMMS, TMSOK y TMSOH.

Experimental (IR)		
[a,b](CH3)3SiOCH3	**[a,c](CH3)3SiOK**	**[d](CH3)3SiOH**
1105 vs		
	986 w	
		915 s
		885 s
873 s		
		754 m
724 m, sh		
603 w*		

[a]Datos experimentales obtenidos durante el desarrollo de esta Memoria.
[b]Datos procedentes del espectro IR de la fase gaseosa, excepto la banda marcada con *, que procede del espectro IR del líquido.
[c]Datos procedentes del espectro IR de la fase sólida.
[d]Datos experimentales tomados de [rou73], procedentes del espectro IR de la fase gaseosa.

Una diferencia significativa que aquí se propone, respecto a las propuestas de asignación vibracional en trabajos anteriores, se produce en los modos normales denominados ν_{14} y ν_{15}. Anteriormente se asignó la banda observada a 785 cm^{-1} al modo normal ν_{15}, definido como la tensión de enlace SiO con contribuciones de los balanceos de los grupos metilo, de acuerdo asimismo con el valor de número de ondas que para éste se calculó (ver Tabla III.3.17).

Sin embargo, el modo normal ν_{14}, con contribuciones en su descripción, de la deformación del enlace SiOH y los balanceos de los grupos metilo, era calculado aproximadamente 40 cm^{-1} por encima (ver Tabla III.3.17) pero no podía ser asignado a ninguna banda vibracional, dado que no se observaba ninguna en esa zona.

El uso del Conjunto I de factores de escala, permite calcular los modos normales ν_{14} y ν_{15} a 804 cm^{-1} y 757 cm^{-1}, valores que difieren significativamente de los obtenidos con los otros conjuntos de factores de escala y de los reportados anteriormente en la bibliografía (ver Tabla III.3.17). Estos valores permiten asignar la banda observada a 785 cm^{-1} a ν_{14} y aquella a 754 cm^{-1} a ν_{15}, es decir, a la deformación del grupo SiOH y la tensión del enlace SiO, respectivamente. Esta propuesta de asignación estaría de acuerdo con los valores de intensidad teórica de ambos modos normales (ver Tabla III.3.17), mientras que en asignaciones previas se propone como no observada ν_{14}, la cual es una banda previsiblemente mucho más intensa que ν_{15}.

El último modo normal que cabría esperar en esta región, que presenta en su descripción contribuciones de vibraciones propias del grupo silanol (en este caso la deformación del grupo SiOH), es el denominado

ν_{16}. Su valor calculado tras el escalamiento empleando el Conjunto I de factores de escala es de 737 cm^{-1}, que lo sitúa lejos de cualquier banda observada experimentalmente (y que además coincide con el valor calculado por Ignatyev y colaboradores [ign04]).

Finalmente, restaría la torsión del enlace SiO, como vibración significativa del grupo silanol. Como puede verse en la Tabla III.3.15, el modo normal ν_{36} (*A''*), presenta una importante contribución en su descripción de dicha vibración. El valor teórico de dicho modo normal, 216 cm^{-1} (empleando el Conjunto I de factores de escala), permite que la banda vibracional observada en el espectro IR de la fase gaseosa a 211 cm^{-1} pueda asignarse a ν_{36}.

En definitiva, ha podido comprobarse lo bondad del denominado Conjunto I de factores de escala, obtenido durante el desarrollo de esta Memoria, para llevar a cabo la estimación teórica del espectro vibracional del trimetilsilanol. Tanto para las vibraciones de la parte alquílica de la molécula, como para las propias del grupo silanol, habiéndonos incluso permitido reasignar algún modo vibracional de la molécula. Este hecho estimamos que podría ser indicativo de la potencial utilidad de dicho conjunto de factores de escala para la estimación teórica del espectro vibracional de otros silanoles que, por su inestabilidad resultaran menos accesibles a la experimentación o, como en el caso del TMSOH, en que las vibraciones propias del grupo SiOH aparecieran mezcladas con vibraciones de la parte alquílica de la molécula, pudiendo, por tanto, resultar su asignación más difícil y controvertida.

III.4. RESUMEN DE RESULTADOS

El último apartado del Capítulo III se ha dedicado a la recopilación de los resultados más relevantes obtenidos durante el desarrollo del trabajo de Tesis Doctoral.

III.4.1. Estudio de la estructura molecular de los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I, OCH_2CH_3, OK)

Se ha comprobado que, en los compuestos con fórmula $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br), en general, todos los niveles de cálculo mecano-cuántico empleados (métodos B3LYP y MP2 con las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ) reproducen las geometrías experimentales, si bien, el método MP2 / DZP+diff es el que calcula unos valores de ángulos y distancias de enlace ligeramente más próximos a los determinados experimentalmente.

Se ha determinado la estructura molecular experimental de la molécula de trimetiliodosilano mediante el empleo de la técnica de Difracción de Electrones en Fase Gaseosa. Los resultados experimentales coinciden con los cálculos mecano-cuántico utilizados, es decir los métodos B3LYP y MP2 con las bases SDB-cc-pVTZ, LanL2DZdp y 6-311G**, en señalar que la molécula es un trompo simétrico perteneciente al grupo puntual de simetría C_{3v}. Cabe destacar que con las dos primeras bases (del tipo ECP) se ha conseguido una buena relación entre la calidad de los resultados obtenidos y el coste computacional.

Del análisis conjunto de los parámetros geométricos para todos los compuestos con fórmula $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I) se concluye que:

a) Los métodos teóricos reproducen el perfil de crecimiento de la distancia SiX al desplazarnos del H al I.
b) El crecimiento de la distancia SiC en la secuencia TMFS, TMCS, TMBS, TMIS puede explicarse, empleando cálculos NBO, en términos de una mayor población electrónica de los orbitales σ^* de los enlaces SiC provenientes de la existencia de interacciones estabilizantes con los orbitales σ de los enlaces SiX. La ausencia de interacción estabilizante en el trimetilsilano, explicaría la mayor distancia de enlace SiC en esta molécula comparada con la existente en el resto de componentes de la serie.
c) La creciente diferencia calculada para las distancias CH_α y CH_β en la serie TMS, TMFS, TMCS, TMBS, TMIS, puede explicarse, empleando cálculos NBO, en términos de la creciente

población electrónica en los orbitales σ^* de los enlaces CH_α de cada molécula, en virtud de la existencia de interacciones estabilizantes entre estos y los orbitales σ de los enlaces SiX.

Se ha demostrado que, en el trimetilsilil-vinil-éter $(CH_3)_3SiOCH_2CH_3$, la estructura antiperiplanar es más estable que la synperiplanar, mediante la realización de cálculos DFT / B3LYP. Más allá, la incorrecta predicción de la estructura synperiplanar como la más estable por el método MP2, ha sido justificada en función de las distintas distribuciones de carga sobre los átomos de carbono de los grupos metilo y del grupo vinilo que calculan los métodos B3LYP y MP2, las cuales han sido analizadas mediante la realización de cálculos NBO y juegan un papel crucial en las repulsiones electrostáticas que determinarán la preferencia estructural en uno y otro métodos.

Se ha conseguido reproducir teóricamente la estructura experimental del trimetilsilanolato de potasio, empleando, como modelo para los cálculos mecano-cuánticos, un modelo de cluster iónico basado en la estructura tetramérica que presenta la especie en fase sólida. Además, con la optimización de la estructura aislada de la especie tetramérica, se ha conseguido dar soporte teórico a la posible existencia de tetrámeros de trimetilsilanolato de potasio en fase gaseosa, de la que existen indicios en la bibliografía conseguidos mediante Espectrometría de Masas.

III.4.2. Estudio de la estructura molecular de los compuestos de la serie $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X= Cl, Br, OH)

Se ha probado, mediante el análisis teórico de sus poblaciones en fase gaseosa que de las cinco conformaciones distintas que son mínimos de la superficie de energía potencial de las especies de trietilclorosilano y trietilbromosilano, dos de ellas (los confórmeros II, C_s, y IV, C_1) se encuentran en una proporción tal que conjuntamente suponen aproximadamente el 70 % en la composición de la muestra en fase gaseosa. Dicho análisis se ha llevado a cabo usando la ecuación de distribución de Boltzmann con valores de ΔG calculados con los métodos B3LYP y MP2 con las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ.

Se han resuelto las estructuras moleculares experimentales de las especies de TECS y TEBS, mediante el uso de la técnica de Difracción de Electrones en Fase Gaseosa. En los modelos empleados se han tenido en cuenta los dos confórmeros mayoritarios de ambas especies.

Se ha confirmado experimentalmente, para ambas especies, la presencia en fase gaseosa de los dos confórmeros apuntados por el análisis conformacional teórico, alcanzándose un razonable acuerdo con la

teoría en lo que a la estimación de la población relativa de estos se refiere. En el caso del TECS el mejor ajuste de los datos experimentales y los teóricos se ha alcanzado para una composición de la muestra de 57% de confórmero II y 43% de confórmero IV, mientras que para el triethylbromosilane, el menor valor de la función bondad-del-ajuste (en inglés goodness-of-fit) R_G se obtiene para una composición de 33% de confórmero II y 67 % de confórmero IV. Estos valores presentan un razonable acuerdo con los resultados obtenidos teóricamente.

Se ha comprobado que de los doce confórmeros que son mínimos de la superficie de energía potencial del trietilsilanol, cinco de ellos se encuentran en una proporción tal que conjuntamente suponen, aproximadamente, el 70% de la composición de la muestra en fase gaseosa, según el análisis teórico de sus poblaciones usando la ecuación de distribución de Boltzmann con valores de ΔG calculados con los métodos B3LYP y MP2 con las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ.

Se han obtenido y presentado, por primera vez, valores teóricos de los parámetros geométricos (distancias y ángulos de enlace) del trietilsilanol. En cada uno de los confórmeros, el acortamiento de los enlaces SiC y el menor valor de los ángulos OSiC de los grupos etilo situados en posición *anti* respecto al grupo OH, han podido ser explicados por efectos de hiperconjugación que han sido detectados mediante la realización de cálculos NBO.

III.4.3. Estudio de la estructura molecular del trimetilmetoxisilano y trimetilsilanol.

Se ha comprobado que los niveles de cálculo mecano-cuántico empleados (métodos B3LYP y MP2 con las bases 6-31G*, DZP+diff y aug-cc-pVDZ) reproducen correctamente la estructura experimental del trimetilmetoxisilano. Además, las peculiaridades estructurales de la molécula han sido analizadas en términos de su estructura electrónica NBO, concluyéndose que el sensiblemente mayor valor de la distancia de enlace SiC y el apreciablemente menor valor del ángulo OSiC situados en el plano de simetría de la molécula, comparados con los restantes, se deben a la existencia de interacciones estabilizantes entre el orbital σ del enlace SiO y el orbital σ^* de dicho enlace SiC.

Se ha obtenido la estructura molecular teórica del trimetilsilanol con los métodos B3LYP y MP2 y las bases 6-31G*, DZP+diff and aug-cc-pVDZ. El mayor valor de la distancia de enlace SiC y el apreciablemente menor valor del ángulo OSiC situados en el plano de simetría de la molécula (en posición *anti* respecto al grupo OH) comparados con los restantes, se deben a la existencia de interacciones estabilizantes entre el orbital σ del enlace SiO y el orbital σ^* de dicho enlace SiC, de un

modo semejante a lo que ocurría en el caso del trietilsilanol. Respecto de los parámetros geométricos calculados para el grupo SiOH, su buen acuerdo con los valores de los mismos parámetros calculados para el trietilsilanol, indican una cierta independencia de la estructura de este grupo respecto de los grupos unidos al Si central, confirmando observaciones de autores anteriores.

III.4.4. Estudio del espectro vibracional de los compuestos de la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I, OCH_2CH_3, OK)

Se ha llevado a cabo una profunda revisión de las asignaciones vibracionales de los compuestos con fórmula $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I). Esta revisión se ha fundamentado en los datos experimentales de los espectros IR y Raman disponibles en la bibliografía para el TMS y el TMFS, y los datos de los espectros IR (de las fases líquida y gaseosa) y Raman (de la fase líquida) obtenidos durante el desarrollo de la presente Memoria para el TMCS, el TMBS y el TMIS. El soporte teórico a las asignaciones vibracionales ha sido proporcionado por la realización de cálculos mecano-cuánticos de los espectros vibracionales con el método B3LYP y las bases 6-31G* y DZP+diff y el posterior escalamiento de los campos de fuerzas teóricos según la metodología SQMFF. El empleo de dichas herramientas y la utilización de un criterio uniforme en la interpretación de los datos experimentales, ha conducido a una descripción homogénea de los espectros vibracionales de las especies componentes de la familia que ha permitido ampliar y, en algunos casos, corregir las asignaciones vibracionales para las moléculas encontradas en estudios previos, incluyendo la descripción de bandas que pueden asignarse a transiciones fundamentales de sus modos normales de vibración.

Se han obtenido, a consecuencia del empleo de la metodología SQMFF para las especies correspondientes a la serie $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br), dos conjuntos (uno para el método B3LYP / 6-31G* y otro para el método B3LYP / DZP+diff) de factores de escala asociados con las constantes de fuerza, expresadas en coordenadas naturales correspondientes a las vibraciones propias de la parte alquílica (metílica) de dichas moléculas. Al haber mostrado un buen acuerdo entre ellos, dichos parámetros han podido ser promediados para dar lugar a dos conjuntos de factores de escala específicos para este tipo de compuestos (metil-silil derivados), que podrán ser posteriormente transferidos a moléculas similares para las cuales, el registro de sus espectros IR y/o Raman (o su interpretación) pueda resultar complicada, con objeto de estimar teóricamente su espectro vibracional. Tal es el caso de los metil-alcóxidos de silicio y los metil-silanoles (precursores e intermedios en procesos sol-gel de compuestos organosilícicos), para los que, por su elevada reactividad (tendencia a la hidrólisis y auto-

condensación en presencia de agua atmosférica), la obtención de información vibracional experimental y su posterior interpretación puede resultar complicada.

Se ha llevado a cabo la revisión de la asignación vibracional del trimetilsilil-vinil-éter, fundamentada en la información experimental encontrada en la bibliografía para la especie, la realización de cálculos del espectro vibracional con el método B3LYP y el uso de la metodología SQMFF. Con este esquema de trabajo se han confirmado las asignaciones vibracionales encontradas en trabajos previos para la especie y se ha dado soporte al resultado teórico de la mayor estabilidad de la estructura antiperiplanar de la molécula, al observarse que las bandas vibracionales que desaparecían del espectro de la especie al aumentar la temperatura eran las correspondientes al confórmero synperiplanar.

Se ha presentado el primer registro del espectro Raman del trimetilsilanolato de potasio y han vuelto a registrarse los espectros IR de la especie en suspensión de Nujol y Fluorolube, con lo que se ha completado la información espectroscópica experimental de la especie. Con los datos experimentales obtenidos y el soporte teórico de cálculos mecano-cuánticos DFT y el posterior uso de la metodología SQMFF, se ha llevado a cabo una asignación vibracional completa de la molécula, incluyendo la primera propuesta de asignación de las regiones alrededor de 3000 cm^{-1} (tensiones de los enlaces CH), 1400 cm^{-1} (deformaciones asimétricas de los grupos metilo) y por debajo de 350 cm^{-1} (vibraciones esqueletales). Asimismo, se ha puesto de manifiesto que la inclusión del contraion potasio en el modelo teórico empleado para llevar a cabo los cálculos del espectro vibracional, usando para este fin un monómero teórico del trimetilsilanolato de potasio, mejora sensiblemente la descripción de los hechos experimentales, si comparamos los resultados con los que se obtienen usando el anión trimetilsilanolato o un monómero teórico de la especie como modelos.

III.4.5. Estudio del espectro vibracional de los compuestos de la serie $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X= Cl, Br, OH)

Se han registrado los espectros vibracionales IR (de las fases líquida y gaseosa) y Raman (de la fase líquida) de las moléculas con fórmula $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X= Cl, Br), completando la escasa información vibracional experimental para ambas especies en la bibliografía. Dicha información experimental, el apoyo de cálculos mecano-cuánticos DFT, con la posterior aplicación de la metodología SQMFF, y el empleo de un criterio unificado para interpretar las observaciones experimentales, han permitido llevar a cabo una asignación vibracional completa y homogénea para ambas especies. Para este fin, ha resultado imprescindible considerar la presencia de más de un confórmero de ambas especies en las muestras, confirmándose de este modo los resultados del análisis conformacional teórico llevado a cabo sobre

ambas especies, que ya había sido también corroborado por los resultados del estudio de su estructura molecular mediante GED.

Se han obtenido, a consecuencia del empleo de la metodología SQMFF para la asignación vibracional, dos conjuntos para TECS y TEBS (uno para el método B3LYP / 6-31G* y otro para el método B3LYP / DZP+diff) de factores de escala asociados con las constantes de fuerza expresadas en coordenadas naturales correspondientes a las vibraciones propias de la parte alquílica de las moléculas. Los parámetros obtenidos para cada especie, que han mostrado un buen acuerdo entre sí, fueron promediados obteniéndose de este modo dos conjuntos de factores de escala específicos para etilsilil derivados que podrán ser transferidos a moléculas similares, para las que la información vibracional experimental pudiera resultar difícil de obtener y/o interpretar. Este es el caso de etil-alcóxidos de silicio y etilsilanoles (precursores e intermedios de procesos sol-gel).

Se han obtenido nuevos registros de los espectros IR (de la fases líquida y gaseosa) y Raman (de la fase líquida) del trietilsilanol, que han permitido completar la información vibracional experimental para la molécula. Estos datos experimentales, la realización de cálculos mecano-cuánticos DFT del espectro vibracional y el uso de la metodología SQMFF han permitido llevar a cabo una asignación vibracional completa del espectro IR de la fase gaseosa de la especie, para lo cual ha sido necesario considerar más de un confórmero en la muestra.

Se ha comprobado la transferibilidad de los factores de escala para las vibraciones propias de la parte trietílica, obtenidos para el método B3LYP / 6-31G*, tras la aplicación de la metodología SQMFF al estudio del espectro vibracional del TECS y TEBS, al estimarse teóricamente, con un elevado grado de acierto, el espectro vibracional IR de la fase gaseosa de la parte alquílica de la molécula de trietilisilanol.

Se han obtenido, también a consecuencia del uso de la metodología SQMFF (con el método B3LYP / 6-31G*), una serie de factores de escala para las constantes de fuerza expresadas en coordenadas naturales correspondientes a las vibraciones propias del grupo silanol, específicas para alquilsilanoles, específicamente 0.961 para la de tensión del enlace OH, 0.916 la tensión del enlace SiO y 0.914 for la deformación del ángulo SiOH. Estos parámetros podrán resultar de utilidad para la estimación teórica del espectro vibracional de silanoles, conocidos intermedios en procesos sol-gel de compuestos organosilícicos, para los cuales la obtención de información vibracional experimental de buena calidad y su posterior interpretación, es una tarea complicada, debido a la elevada reactividad que presenta este tipo de especies, que presentan una elevada tendencia a la hidrólisis y auto-condensación en presencia de agua atmosférica.

Se ha llevado a cabo un detallado análisis de los desplazamientos en las bandas vibracionales observadas en los espectros IR y Raman de la fase líquida del trietilsilanol, a consecuencia del establecimiento de enlaces de hidrógeno, fundamentado en los resultados del espectro vibracional calculado para un dímero teórico de la especie diseñado a partir de dos monómeros de su denominado confórmero I. De esta forma, se han observado desplazamientos al azul: de aproximadamente 400 cm^{-1} para el modo normal de torsión del enlace SiO, de aproximadamente 40 cm^{-1} para el modo normal de tensión del enlace SiO y de aproximadamente 200 cm^{-1} para el modo normal de deformación del ángulo de enlace SiOH. Adicionalmente se ha propuesto la existencia de especies oligoméricas de moderado tamaño en la fase líquida del triethylsilanol, con base en la observación de distintas bandas vibracionales en la región de las tensiones de los enlaces OH.

III.4.6. Estudio del espectro vibracional del trimetilmetoxislilano y trimetilsilanol

Se han registrado nuevos espectros vibracionales IR (de las fases líquidas y gaseosa) y Raman (de la fase líquida) para el trimetilmetoxisilano, que han servido para completar la información vibracional experimental disponible en la bibliografía para la especie. Los datos experimentales obtenidos, junto con la realización de cálculos mecano-cuánticos DFT del espectro vibracional de la especie y la posterior implementación de la metodología SQMFF han permitido llevar a cabo una asignación vibracional completa de la especie, ampliando la descripción encontrada en trabajos anteriores.

Se han obtenido, por la aplicación de la metodología SQMFF, una serie de factores de escala para las constantes de fuerza, expresadas en coordenadas naturales, correspondientes a las vibraciones propias del grupo metóxido ($–OCH_3$) que podrán ser transferidos a moléculas similares, para las que la información vibracional experimental pudiera resultar difícil de obtener y/o interpretar. Este es el caso de metóxidos de silicio y metoxi-silanoles, precursores e intermedios en procesos sol-gel de compuestos organosilícicos, para los cuales, por su elevada reactividad, la obtención y/o interpretación de sus espectros vibracionales resulta una tarea complicada.

Se ha comprobado la validez y transferibilidad de los conjuntos de factores de escala para las vibraciones propias de los grupos metilo unidos al átomo de Si central, obtenidos a partir de aplicación de la metodología SQMFF para el estudio del espectro vibracional de las especies con fórmula $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br), al estimar teóricamente, con un elevado grado de acierto, la parte trimetílica del espectro vibracional de las especies de trimetilmetoxisilano y trimetilsilanol.

Se ha comprobado la validez y transferibilidad del conjunto de factores de escala para las vibraciones propias del grupo silanol, obtenidos a partir de aplicación de la metodología SQMFF para el estudio del espectro vibracional del trietilsilanol, al estimar teóricamente, con un elevado grado de acierto, las vibraciones propias de dicho grupo en el trimetilsilanol.

Se ha llevado a cabo una revisión de la asignación vibracional del trimetilsilanol sobre la base de los datos experimentales existentes en la bibliografía y la estimación teórica de su espectro vibracional calculado con el método B3LYP / 6-31G*, escalado empleando los dos conjuntos de factores de escala mencionados en los párrafos anteriores. De esta forma se ha completado y, en algunos casos corregido, la asignación vibracional de la especie, respecto a los datos previos encontrados en la bibliografía.

IV. Conclusiones

Teniendo en cuenta los objetivos que se plantearon de principio, de los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta Memoria, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

IV.1. Del estudio de la estructura molecular de las especies con fórmula general $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I, OK, $OCHCH_2$, OCH_3, OH) y $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X=Cl, Br, OH)

- Se ha llevado a cabo el estudio estudio teórico de la estructura molecular de las especies de trimetillsilano, trimetilfluorosilano, trimetilclorosilano, trimetilbromosilano y trimetilmetoxisilano, encontrándose, en términos generales, un buen acuerdo entre los resultados teóricos para los parámetros geométricos más significativos de dichas moléculas y sus valores determinados experimentalmente.

- Se ha demostrado la preferencia por la estructura antiperiplanar en el trimetilsilil-vinil-éter por medio del uso combinado de cálculos mecano-cuánticos con el método B3LYP y datos experimentales del espectro IR de la especie, demostrándose que la predicción del método MP2 del confórmero synperiplanar como más estable era incorrecta.

- Se ha conseguido reproducir la estructura molecular experimental del trimetilsilanolato de potasio mediante el diseño de un cluster iónico tetramérico basado en dicha estructura experimental de la especie que se ha empleado como modelo para la realización de cálculos mecano-cuánticos.

- Se ha llevado a cabo el estudio teórico-experimental de las estructuras moleculares de los compuestos de trimetiliodosilano, trietilclorosilano y trietilbromosilano, mediante el uso combinado de cálculos mecano-cuánticos y Difracción de Electrones en Fase Gaseosa, que en los dos últimos casos ha incluido asimismo un análisis conformacional.

- Se han obtenido las estructuras moleculares teóricas de las especies de trimetilsilanol y trietilsilanol, incluyendose para esta última un detallado análisis conformacional teórico. Se ha observado un buen acuerdo entre los parámetros geométricos del grupo silanol en ambas especies.

IV.2. Del estudio del espectro vibracional de las especies con fórmula general $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I, OK, $OCHCH_2$, OCH_3, OH) y $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X=Cl, Br, OH)

- Se ha llevado a cabo una profunda revisión de las asignaciones vibracionales previas existentes en la bibliografía para todas las especies en estudio, mediante el empleo de un criterio uniforme en la interpretación de las observaciones experimentales que ha dado lugar a una descripción homogénea de los espectros vibracionales de las especies de cada familia. Esta revisión ha requerido del registro de espectros vibracionales IR (de las fases líquida y gaseosa) y Raman (de la fase líquida) de trimetilclorosilano, trimetilbromosilano, trimetiliodosilano, trimetilmetoxisilano, trietilclorosilano, trietilbromosilano y trietilsilanol, de los espectros IR y Raman (por primera vez) en fase sólida del trimetilsilanolato de potasio y del uso de la información vibracional experimental existente en la literatura científica para trimetilsilano, trimetilfluorosilano, trimetilsilil-vinil-éter y trimetilsilanol. En todos los casos el soporte teórico a la asignación vibracional ha venido dado por la realización de cálculos mecano-cuánticos DFT/B3LYP de los espectros vibracionales y del uso de la metodología SQMFF.

- Se han obtenido conjuntos de factores de escala al tratar de aproximar los números de onda calculados con los métodos teóricos mencionados anteriormente para las vibraciones fundamentales a los observados en los espectros vibracionales experimentales, mediante un proceso de mínimos cuadrados, según la metodología SQMFF. Así, se han factores de escala para las constantes de fuerza moleculares, expresadas en coordenadas naturales, correspondientes a las vibraciones propias de la parte alquílica (trimetílica y trietílica) de las moléculas y a las de los grupos SiOH y $SiOCH_3$.

- Se ha comprobado la transferibildad y validez de los factores de escala obtenidos mediante la estimación teórica con un elevado grado de acierto de los espectros vibracionales de las moléculas de: trietilsilanol (concretamente de las vibraciones propias de la parte trietílica de dicha molécula), trimetilmetoxisilano (las vibraciones propias de la parte trimetílica de la molécula) y trimetilsilanol (el espectro vibracional completo, es decir tanto las vibraciones de la parte trimetílica como las del grupo silanol).

V. English Summary

V.1. INTRODUCTION

The sol-gel technique is nowadays being extensively used in industry, since it is an efficient and versatile method for the low-temperature preparation of a wide range of materials based on metallic oxides with tailored properties, like glasses, powders, fibers, etc. ([bri89], [hen90], [bec03]).

The sol-gel processes involves the partial or total hydrolysis of metallic alkoxides to produce intermediates species containing OH groups, followed by the condensation of these groups to form three-dimensional networks and finally hydrated metal oxides. Once the reaction has been started, the hydrolysis and condensation occur simultaneously, although with different reaction rates that depend largely on the reaction conditions. Processing parameters such as the nature of the metal alkoxide, concentration, temperature, solvent, amount of water and/or the type of catalyst used, significantly influence the properties of the final products ([bri89], [hen90], [bec03]).

There exist different metallic alkoxides that are being used for the preparation of their corresponding oxides, by means of the sol-gel technique. Silicon alkoxides are among the most extensively used compounds in the manufacture of materials based on amorphous SiO_2. A scheme of the reactions involved in a sol-gel process is shown below:

$$R_{4-n}Si(OR')_n \rightarrow R_{4-n}Si(OR')_{n-m}(OH)_m \rightarrow R_{4-n}Si(OR')_{n-m}\left[OSiR_{4-n}(OR')_{n-m}\right]_m$$

The first stage of the process consists in the hydrolysis of the silicon alkoxides. The intermediate species, silanols, condensate during the second stage to form oxidic networks or siloxanes (depending on the number of alkoxy groups hydrolysed) ([bri89], [hen90]).

As the mechanism and kinetics of the reaction influence the properties of the final products, the monitoring of these processes is an important issue of study, and different experimental techniques are nowadays being used for this task. Among them, IR and Raman spectroscopies have been widely used. Specifically, the appearance and disappearance, during the two stages of the process, of the vibrational bands of the silanol group could be indicative of the reaction progress and its mechanism ([bri89], [hen90] and references therein).

Hence, the studies of the molecular structure (that determines the reactivity) and the vibrational spectra of silicon alkoxides, as precursors, and silanols, as intermediates of the reaction process, are of capital importance.

Nevertheless, the recording of the IR and Raman spectra of isolated silanols and their interpretation are complicated issues. Silanols are prone to policondensation giving siloxanes in presence of atmospheric water, which makes difficult the obtaining of experimental information of good quality. Besides, the understanding of the experimental results is also a difficult task due to the incidence of hydrogen bonds that shift considerably the vibrational bands of the silanol group, mainly in the spectra of the condensed phases. In addition, the characteristic vibrations of the silanol group usually appear mixed with vibrations of the alkyl moiety of the molecule, which also complicates its assignment. The use of quantum mechanics calculations of the vibrational spectra of individual silanols may help to solve these problems.

Theoretical calculations based on the Density Functional Theory (DFT) have proven their ability to estimate theoretically the vibrational spectra of a wide range of organic molecules with a high degree of accuracy ([mer07], [ril07]). Specifically, the so called B3LYP hybrid functional allows reaching a reasonable quality-of-the-results / computational-cost ratio ([mer07], [ril07]). The implementation of the Scaled Quantum Mechanics Force Field methodology (SQMFF) can also improve the theoretical predictions by means of the use of scale factors for the molecular force constants ([fog85], [fog92], [rau95]).

Nevertheless, a relatively great amount of theoretical and/or experimental information from related systems is needed, for a proper use of this methodology.

In order to obtain experimental and theoretical information for these kind of organosilicon compounds, it could be helpful the study of the molecular structure and the vibrational spectra of related, albeit more simple and stable, chemical species from both theoretical and experimental points of view. Examples of theses compounds could be small sized alkyl-halosilanes, alkoxy-silanes or even simple alkyl-silanols.

The systematic study of the vibrational spectra and the molecular structure of series of organosilicon compounds may help to obtain sets of scale factors able to be transferred to alkoxy or alkyl-silanols less stable and, hence, less suitable for experimentation, in order to predict their vibrational spectra.

V.2. OBJECTIVES

Given the above considerations, the objectives of this work have been the following:

To study theoretically and/or experimentally the molecular structure of the trimethyl-silyl derivatives with general formula $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I, OK, OCH_2CH_3) and the series of triethyl-silyl derivatives $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X=Cl, Br, OH), as starting point for their later vibrational study.

To accomplish the vibrational assignment of all the above mentioned species, giving a homogenous description of the experimental observations and following similar patterns for their interpretation.

To obtain, by means of the implementation of the SQMFF methodology for the vibrational analysis of the molecules into study, sets of scale factors for the vibrations of the alkyl moiety and the SiOH group, able to be later transferred to related, although less stable, chemical species, in order to estimate theoretically their vibrational spectra.

To demonstrate the transferability of the scale factors obtained, predicting theoretically the vibrational spectra of trimethylmethoxysilane and trimethylsilanol, species selected as examples of a precursor (the alkoxysilane) and a intermediate (the silanol) in the sol-gel processes of organosilicon compounds.

V.3. SUMMARY OF THE RESULTS

V.3.1. Study of the molecular structure of the $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I, OCH_2CH_3, OK) series of compounds

All quantum chemistry calculation levels employed in this work (B3LYP and MP2 methods with the 6-31G*, DZP+diff and aug-cc-pVDZ basis sets) reproduce accurately the experimental molecular structures of the molecules of the $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br) series, although a slightly better agreement between theory and experiment is reached using the MP2 / DZP+diff method

The molecular structure of the iodotrimethylsilane molecule has been determined experimentally using the Gas Electron Diffraction technique. Both the experiment and quantum chemistry calculations, performed with the B3LYP and MP2 methods and different basis sets (the ECP's called SDB-cc-pVTZ and LanL2DZdp and the Pople style basis set 6-311G**), agree that the molecule is a top symmetric rotator belonging to the C_{3v} symmetry point group. Theoretically, the use of ECPs was found to provide the best mix of accuracy and efficiency.

The geometric parameters (bond distances and angles) of the compounds belonging to the $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I) series have been studied jointly:

a) Theoretical methods reproduce the increasing profile of the SiX bond distance in the series going from SiH to SiI
b) The use of NBO calculations allowed to explain the steady increase of the calculated SiC bond distances, following the sequence: trimethylfluorosilane < trimethylchlorosilane < trimethylbromosilane < trimethyliodosilane, in terms of the increasing electronic occupation in the σ^* orbitals of the SiC bonds, as a consequence of the existence of stabilizing interactions between these orbitals and the σ orbitals of the SiX bonds. The lack of this kind of stabilizing interaction would justify the greater SiC bond distance in trimethylsilane comparing with the remaining molecules of the series.
c) The increasing difference calculated between the CH_α and CH_β bond distances when going from trimethylsilane to trimethyliodosilane in the $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I) series, can also be explained in terms of the growing electronic population in the σ^* orbitals of the CH_α bonds, due to the existence of stabilizing interactions between these orbitals and the σ orbitals of the SiX bonds.

DFT calculations using the B3LYP functional conclude that the antiperiplanar molecular conformation of trimethylsilyl-vinyl-ether, $(CH_3)_3SiOCH_2CH_3$, is more stable than the synperiplanar conformation, and, hence, it is the global minimum of the potential energy surface of the molecule, in agreement with experimental observations in the IR spectra. The main role of the steric interactions between the methyl and vinyl moieties in the structural preference in this type of molecules was proven, and the incorrect MP2 prediction of the synperiplanar conformation as the most stable one, is justified in terms of the different charge distributions calculated by B3LYP and MP2 method on the methyl and vinyl carbon atoms (analysed using NBO calculations) determining different descriptions of the above mentioned steric interactions.

The design and implementation of an ionic cluster based in the solid-phase structural unit of potassium trimethylsilanolate as model for DFT/B3LYP calculations has allowed reproducing the experimental structure of the molecule that was poorly estimated theoretically when using the trimethylsilanolate anion or a theoretical monomer of the species as model. Furthermore, the existence and stability of tetrameric units of potassium trimethylsilanolate in the gas phase, which was pointed out in previous studies using Mass Spectrometry, has been validated.

V.3.2. Study of the molecular structure of the $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X= Cl, Br, OH) series of compounds

It has been demonstrated that five different conformers represent minima on the PES of the triethylchloro- and triethylbromosilane molecules. Theoretical analyses of the gas-phase populations in terms of the Boltzmann distribution using G values calculated using the B3LYP and MP2 methods with the 6-31G*, DZP+diff and aug-cc-pVDZ basis sets, indicated that conformer II (C_s) and conformer IV (C_1) account for around 70% of the sample composition.

The structures of triethylchloro- and triethylbromosilane have been determined experimentally by gas-phase electron diffraction. For each, a model involving the two main conformers was used for the refinement of the experimental data. For triethylchlorosilane, the lowest R_G value was for a composition of 57% of conformer II and 43% of conformer IV, and for triethylbromosilane, the best fit represented 33% of conformer II and 67% of conformer IV, which are in good agreement with the results from the theoretical calculations.

It has been demonstrated that twelve different conformers represent minima at the potential energy surface of the triethylsilanol molecule, using the B3LYP and MP2 methods with the 6-31G* and aug-cc-pVDZ basis sets. Theoretical estimations of the gas phase populations in terms of the Boltzmann's distribution law, applying the calculated ΔG values stated that only five of the stable conformers would be in a percentage higher than 10%.

The theoretical values, (obtained B3LYP and MP2 methods with the 6-31G* and aug-cc-pVDZ basis sets) of the main geometrical parameters of the triethylsilanol molecule have been firstly obtained and reported. Within each conformer, the hyperconjugative effects can explain the shortening of the SiC bond in anti position with respect to the OH bond and the smaller OSiC bond angle in that position, comparing with the other two ethyl groups in the molecule.

V.3.3. Study of the molecular structure of trimethylmethoxysilane and trimethylsilanol

All quantum chemistry calculation levels employed in this work (B3LYP and MP2 methods with the 6-31G*, DZP+diff and aug-cc-pVDZ basis sets) reproduce accurately the experimental molecular structure of the trimethylmethoxysilane molecule, which is an asymmetric top rotator belonging to the C_s point group. Besides, NBO calculations point out that the slight lengthening of the SiC bond and the shortening of the OSiC bond angle located in the symmetry plane of the molecule can be explained in terms of the

existence of stabilizing interactions between the σ orbitals of the SiO bond and the σ^* orbital of the SiC bond.

The molecular structure of trimethylsilanol has been estimated theoretically using the B3LYP and MP2 methods with the 6-31G*, DZP+diff and aug-cc-pVDZ basis sets. All the methods conclude that the molecule which is an asymmetric top rotator belonging to the C_s point group. Besides, NBO calculations point out that the slight lengthening of the SiC bond and the shortening of the OSiC bond angle located in anti position with respect to the SiOH group can be explained in terms of the existence of stabilizing interactions between the σ orbitals of the SiO bond and the σ^* orbital of the SiC bond. As the SiOH group concerns, the calculated values of SiO and OH bond lenghts and SiOH bond angle agree with the values obtained for the triethylsilanol molecule.

V.3.4. Study of the vibrational spectra of the $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I, OCH_2CH_3, OK) series of compounds

The vibrational assignments of the compounds belonging to the $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I) series have been deeply revised. For this purpose, we have used the experimental data available in the literature for trimethylsilane and trimethylfluorosilane and the experimental data from new records of the IR (of the liquid and gas phases) and Raman spectra (of the liquid phase) of trimethylchlorosilane, trimethylbromosilane and trimethyliodosilane. DFT/B3LYP calculations of the vibrational spectra and the later implementantion of the SQMFF methodology have given theoretical support to the vibrational assignments. The use of the same criteria in the interpretation of the experimental data, have led to a homogeneous description of the vibrational spectra of all the molecules into study. This scheme has allowed us to complete, and even correct with respect to previous works, the vibrational assignments of these species.

As a consequence of the use of the SQMFF methodology for the vibrational study of the $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br) series, we have obtained scale factors associated with the force constants expressed in natural coordinates corresponding to the vibrations of the alkyl (trimethyl) moiety of each molecule in the series (for both, the B3LYP / 6-31G* and B3LYP / DZP+diff methods). As the values of scale factors obtained for each molecule were in a good agreement, these have been averaged to obtain two sets of scale factors (one for each level of calculation employed) specific for methylsilyl derivatives, that could be later transferred to related species, such as methylsilanols or methyl-alkoxysilanes (less suitable for

experimentation due to their tendency to react with atmospheric watef) in order to estimate theoretically their vibrational spectra.

The vibrational assigmnent of the trimethylsilyl-vinyl-ether has been revised using the experimental information available from the literature and the theoretical support of DFT/B3LYP calculations and the later use of the SQMFF methodology. This strategy allowed us to confirm previous assignments. Furthermore, the results of the vibrational assignment have helped to confirm the conformational preference for the antiperiplanar structure, estimated by the B3LYP calculations, in front of the synperiplanar conformer, calculated erroneously with the MP2 method to be the global minimum of the PES of the molecule.

The new records of the IR spectrum of potassium trimethylsilanolate in Nujol mull and the first records of its Raman spectrum and IR spectrum in Fluorolube mull, have allowed us to complete the experimental data available in the literature for this chemical species. Using this experimental information, we have extensively completed and revised the vibrational assignment for the species, including the first proposal of assignment of the regions around 3000 cm^{-1} (CH bond stretchings), 1400 cm^{-1} (asymmetric methyl deformations) and below 350 cm^{-1} (skeletal motions). Theoretical calculations at B3LYP/6-31+G* and B3LYP/6-31G* level and the latter use of the SQMFF methodology have demonstrated that the inclusion of the counterion in the theoretical models meanly improve the results of the vibrational assignment.

V.3.5. Study of the vibrational spectra of the $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X= Cl, Br, OH) series of compounds

The vibrational spectra of both triethylcloro- and triethylbromosilane have been completely assigned, following similar patterns in both compounds, by means of the record of new IR (of the liquid and gas phases) and Raman (of the liquid phase) spectra for both species and the support of quantum chemical calculations of their vibrational spectra (B3LYP methods with the 6-31G* and DZP+diff basis sets) and the later implementation of the SQMFF methodology. The proposed assignment includes bands that could only be explained considering the presence of more than one conformer. Although the majority of the bands could be explained by taking into account only the contributions from conformers II and IV, assignments of some bands used the scaled frequencies predicted for the remaining conformers, specifically conformers III and V.

The use of the SQMFF methodology for studying the vibrational spectra of triethylchloro- and trietylbromosilane has allowed us to obtain two sets of scaling factors, one for each basis set used. These parameters could in future be transferred to other more reactive or unstable ethylsilane derivatives, such as silicon ethyl-alkoxides or ethyl-silanols, which take part in sol-gel processes of industrial interest, in order to predict their vibrational spectra.

The assignment of the complete vibrational spectrum of triethylsilanol has been carried out using experimental data from newly recorded IR (of the liquid and gas phases) and Raman (of the liquid phase) spectra of the species and the theoretical spectra predicted at the B3LYP/6-31G* level for five main conformers with implementation of the force fields scaling.

The transferability of the set of averaged scale factors obtained from the study, of the vibrational spectra of triethylchloro- and triethylbromosilane using the SQMFF methodology, has been demonstrated, by the highly accurate estimation of the vibrational spectrum of the triethyl moiety of the molecule, which can be figured out from the low differences found between the theoretical and experimental wavenumbers.

The use of the SQMFF methodology also allowed us to obtain scale factors for the vibrations of the SiOH group, i.e., 0.961 for the OH stretching normal mode, 0.916 for the SiO stretching normal mode and 0.914 for the SiOH valence angle normal mode, specific for this kind of compounds (alkylsilanols). These parameters could in future be transferred to other more reactive or unstable alkyl-silanols, known intermediates in the sol-gel processes of organosilicon compounds, in order to predict their vibrational spectra.

The effect of hydrogen bonding on the frequencies of the vibrational bands of the silanol group in the liquid phase spectra of triethylsilanol have been analysed using a dimer built from two units of the so-called conformer I of the species, which has been optimized at the B3LYP/aug-cc-pVDZ, concluding that the torsional SiO normal mode suffers a blue shift of ca. 400 cm^{-1}, the stretching of the SiO bond is blue-shifted by ca. 40 cm^{-1} in the spectra of liquid phase with respect to the IR spectrum of the gas phase and the deformation of the SiOH bond angle appears ca. 200 cm^{-1} higher in the liquid phase than in the gas phase. Additionally, the presence of oligomers of the relatively high size in the liquid phase was proposed, being this conclusion is based on the observed shifts of the vibrational bands of the silanol group.

V.3.6 Study of the vibrational spectra of trimethylmethoxysilane and trimethylsilanol.

The IR (of the liquid and gas phases) and Raman (of the liquid phase) spectra of trimethylmethoxysilane have been newly recorded. This experimental information and the use of DFT/B3LYP calculations of the vibrational spectra together with the performance of the SQMFF methodology have allowed performing a vibrational analysis, that complete and correct previous proposals of vibrational assignment for the molecule.

The use of the SQMFF mehtodology allowed us to obtain scale factors for the force constants expressed in natural coordinates corresponding with the vibrations of the methoxy moiety of the molecule ($-OCH_3$). These empirical parameters could be transferred to related molecules containing the methoxy group as can be methoxysilanes and methoxysilanols (intermediates in sol-gel processes of organosilicon compounds) for which the obtaining of experimental information may result a difficult task, considering their high reactivity.

It has been stated the validity and transferability of the sets of scale factors for the vibrations of the trimethyl moiety obtained in the vibrational study of the $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br) series of compounds using the SQMFF methodology. Using the set for the B3LYP / 6-31G* method, the wavenumbers of the fundamental normal modes of the alkyl (trimethyl) moiety of the trimethylmethoxysilane and trimethylsilanol molecules have been accurately calculated.

The validity and transferability of the scale factors for the force constants expressed in natural coordinates corresponding to the vibrations of the SiOH group, obtained in the vibrational study of the triethylsilanol molecule using the SQMFF methodology, have also been demonstrated by means of the accurate theoretical estimation of the wavenumbers of the vibrational bands of the silanol group in the trimethylsilanol molecule.

The combined use of experimental information from the literature and DFT/B3LYP calculations of the vibrational spectra (following the application of the SQMFF methodology) has allowed carrying out a deep revision of the vibrational assingment of trimethylsilanol. This revision has made possible to complete and to correct vibrational assignments of the species in previous works.

V.4. CONCLUSIONS

V.4.1. Study of the molecular structure of the $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I, OK, $OCHCH_2$, OCH_3, OH) and $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X=Cl, Br, OH) series of compounds

The theoretical study of the molecular structure of the following species: trimethylsilane, trimethylflourosilane, trimethylclorosilane, trimethylbromosilane and trimethylmethoxysilane, has been carried out. In all these cases, a good accordance between the geometrical parameters calculated and their experimental values, determined in previous works, has been found.

The conformational preference for the antiperiplanar structure in trimethylsillyl-vinyl-ether has been demonstrated by means of the combined use of DFT/B3LYP calculations and data from the IR spectrum of the species, confirming that the MP2 prediction of the synperiplanar structure as the most stable one was erroneous.

The molecular structure of potassium trimethylsilanolate, determined experimentally in previous works, have been reproduced using a tetrameric ionic cluster (based on the solid structure of the species) as a model for the DFT calculations under the isolated molecule approximation.

The molecular structure of trimethyliodosilane, triethylchlorosilane and triethylbromosilane has been determined by means of the combined use of quantum-chemical calculations and experimental data from their Electron Diffraction pattern in gas phase. The studies of the triethyl derivatives have also included a thorough conformational analysis.

The molecular structures calculated theoretically for trimethylsilanol and triethylsilanol have been reported, including a thorough conformational analysis for the triethyl derivative.

V.4.2. Study of the vibrational spectra of the $(CH_3)_3SiX$ (X=H, F, Cl, Br, I, OK, $OCHCH_2$, OCH_3, OH) and $(CH_3CH_2)_3SiX$ (X=Cl, Br, OH) series of compounds

The vibrational assignments of all the molecules into study have been deeply revised, completed and, in some cases, corrected, using an unified criteria for the interpretation of the experimental observation that have led to a homogeneous description of the IR and Raman spectra of the species in each family. For this task, the IR spectra (of the liquid and gas phases) and Raman (of the liquid phase) have been newly

recorded for the following species: trimethylchlorosilane, trimethylbromosilane, trimethyliodosilane, trimethylmethoxysilane, triethylchlorosilane, triethylbromosilane and triethylsilanol. The IR and Raman spectra of potassium trimethysilanolate have also been recorded, being those reported in present works the first records of the Raman spectra of this species. For the remaining cases, i.e., trimethylsilane, trimehtylfluorosilane, trimethylsilyl-vinyl-ether and trimethylsilanol, we have used the experimental information for these species available in the literature. In all the cases, DFT calculations at the B3LYP level and the implementation of the SQMFF methodology have given theoretical support to the vibrational assignment proposed.

Scale factors sets have been obtained when adjusting the theoretical wavenumbers calculated for the fundamental normal modes of the molecules to those observed experimentally in their respective vibrational spectra, by a root means squares procedure, following the SQMFF methodology. In this way, scale factors for the molecular force constants, expressed in natural coordinates, corresponding with the vibrations of the alkyl moieties (trimethyl and triethyl), the SiOH group and the SiOMe group, have been obtained.

The reliability and transferability of the sets of scale factors obtained have been demonstrated, by the accurate theoretical estimation of the vibrational spectra of the following species: triethylsilanol (specifically the vibrations of the thrietyl moiety), trimehtylmethoxysilane (specifically the vibrations of the trimethylmoiety) and trimethylsilanol (the complete vibrational spectrum).

V.5. SCIENTIFIC CONTRIBUTIONS

Nine scientific papers have been published containing the main part of the results of this Thesis. These are the following:

1) Vibrational spectrum of methoxytrimethylsilane

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, I. Ignatyev, J.J. López González

Journal of Molecular Structure 744-747 (**2005**) 331.

2) Vibrational spectrum of chlorotrimethylsilane

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, I. Ignatyev, J.J. López González

Spectrochimica Acta, Part A 62 ***(2005)*** 293.

3) The vibrational spectra of $(CH_3)_3SiX$ (X=H,F,Br) molecules, revisited. Transferable scale factors sets for methylsilane derivatives.

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, J.J. López González

Spectrochimica Acta, Part A 62 (**2005**) 1058.

4) An experimental and theoretical study of the molecular structure and vibrational spectra of iodotrimetilsilane (SilMe3)

M. Montejo, S.L. Hinchley, A. Ben Altabef, H.E. Robertson, F. Partal Ureña, D.W.H. Rankin, J.J. López González,

Physical Chemistry Chemical Physics 8 (**2006**) 477.

5) Structure and vibrational spectra of vinyl ether conformers. The comparison of B3LYP and MP2 predictions

I. Ignatyev, M. Montejo, T. Sundius, F. Partal, J.J. López González,

Chemical Physics 333 (**2007**) 148

6) Validation of the existence of tetrameric species of potassium trimethylsilanolate in the gas phase with a theoretical cluster model: Role of the counterion as charge localizer in the structure

M. Montejo, A.J. Cruz Cabeza, F. Partal Ureña, F. Márquez, J.J. López González

Journal of Physical Chemistry A 111 (**2007**) 2629.

7) Conformations, structures and vibrational spectra of triethylchloro- and triethylbromosilane using theoretical methods, gas phase electron diffraction and IR and Raman spectroscopy

M. Montejo, D.A. Wann, F. Partal Ureña, F. Márquez, D.W.H. Rankin, J.J. López González

Journal of Physical Chemistry A 111 (**2007**) 2870

8) Triethylsilanol: Molecular Conformations and Role of the Hydrogen Bonding Oligomerization in its Vibrational Spectra

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, J.J. López González,

Journal of Physical Chemistry A 112 (**2008**) 1545

9) **Raman and IR spectra of the unstable ionic species potassium trimethylsilanolate: The role of the counterion in its theoretical interpretation**

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, A. Marchal, J.J. López González

Journal of Raman Spectroscopy 39 (**2008**) 460

A copy of each paper can be found in Chapter “VII. Artículos publicados”.

VI. Bibliografía

[all63] H.C. Allen Jr., P.C. Cross, "*Molecular Vib-rotors*", John Wiley and Sons, New York, **1963**.

[bal60] D.F. Ball, P.L. Goggin, D.C. McKean, L.A. Woodward, *Spectrochimica Acta, Part A* 16 (**1960**) 1358.

[bec03] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M.L. Larchin, E.R.T. Tiekink, *Applied Organometallic Chemistry*17 (**2003**) 52.

[bec88] A.D. Becke, *Physical Reviews A* 38 (**1988**) 3098.

[bec93] A.D. Becke, *Journal of Chemical Physics* 98 (**1993**) 5648.

[ber85] R.A. Bernheim, F.W. Lampe, J.F. O'Keefe, *Journal of Physical Chemistry* 89 (**1985**) 1087.

[ber93] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Molecular Physics* 80 (**1993**) 1431.

[bic06] F.M. Bickelhaupt, M. Solá, C.F. Guerra, *Journal of Chemical Theory and Computation* 2 (**2006**) 96.

[bla96] A.J. Blake, P.T. Brain, H. McNab, J. Miller, C.A. Morrison, S. Parsons, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, B.A. Smart, *Journal of Physical Chemistry* 100 (**1996**) 12280.

[ble95] A. Bleiber, J. Sauer, *Chemical Physics Letters* 238 (**1995**) 243.

[bon54] A.C. Bond, L. Brockway, *Journal of the American Chemical Society* 76 (**1954**) 3312.

[bra96] P.T. Brain, C.A. Morrison, S. Parsons, D.W.H. Rankin, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (**1996**) 4589.

[bri89] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *"Sol-Gel science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing."* Academic Press, Nueva York, **1989**.

[bro77] J.D. Brown, D. Trevault, K. Nakamoto, *Journal of Molecular Structure* 40 (**1977**) 43.

[bue80] W.A. Bueno, *Spectrochimica Acta, Part A* 36 (**1980**) 1059.

[bur68] H. Bürger, *Spectrochimica Acta, Part A* 24 (**1968**) 2015.

[cal76] S. Califano, "*Vibrational states*" John Wiley and Sons, New York, **1976**.

[car06] C. Carteret, *Spectrochimica Acta, Part A*64 (**2006**) 670.

[che01] C.E. Check, T.O. Faust, J.M. Bailey, B.J. Wright, T.M. Gilbert, L.S. Sunderlin, *Journal of*

Physical Chemistry A 105 (**2001**) 8111.

[che97] K. Chen, N.L. Allinger, *Journal of Physical Organic Chemistry* 10 (**1997**) 697.

[cra02] C.J. Cramer, "*Essentials of Computational Chemistry*", J. Wiley and Sons, New York, **2002**.

[csa76] B. Csakvari, Z. Wagner, P. Gomory, I. Hargittai, B. Rozsondai, F.C. Mijlhoff, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae* 90 (**1976**) 149.

[dar93] C.L. Darling, H.B. Schlegel, *Journal of Physical Chemistry* 97 (**1993**) 8207.

[ded74] J. Dédier, A. Marchand, M.T. Forel, E. Frainnet, *Journal of Organometallic Chemistry* 81 (**1974**) 161.

[ded82] J. Dédier, A. Marchand, *Spectrochimica Acta, Part A* 38 (**1982**) 339.

[der81] V.S. Dernova, "*Spectroscopic Properties of Compounds Containing IVB Group Elements*, Saratov, **1981.**

[dun70] T.H. Dunning, *Journal of Chemical Physics* 53 (**1970**) 2823.

[dun77] T.H. Dunning, P.J. Hay, en *"Modern Theoretical Chemistry"* Ed: H.F. Schaefer, Plenum Press, New York, **1977**.

[dun89] T. H. Dunning Jr., *Journal of Chemical Physics* 90 (**1989**) 1007.

[dur70] J.R. Durig, S.M. Craven, J. Bragin, *Journal of Chemical Physics* 53 (**1970**) 38.

[dur72] J.R. Durig, R.O. Carter, Y.S. Li, *Journal of Molecular Spectroscopy* 44 (**1972**) 18.

[dur78] J.R. Durig, J. Streusand, *Applied Spectroscopy* 32 (**1978**) 457.

[dur79] J.R. Durig, M. Jalillian, *Applied Spectroscopy* 33 (**1979**) 364.

[fle05] H. Fleischer, D.A. Wann, S.L. Hinchley, K.B. Borisenko, J.R. Lewis, R.J. Mawhorter, H.E. Robertson, D.W.H. Rankin, *Dalton Transactions* (**2005**) 3221.

[flo03] M. Flock, A. Dransfeld, *Chemistry - A European Journal* 9 (**2003**) 3320.

[fog85] G. Fogarasi, P. Pulay, en "*Vibrational spectra and structure.*" Vol. 14, Ed: J.E. Durig, Elsevier, Amsterdam, **1985**.

[fog92] G. Fogarasi, X. Zhou, P.W. Patterson, P. Pulay, *Journal of the American Chemical Society*

114 (**1992**) 8191.

[for58] R. Forneris, E. Funck, *Zeitschrift für Elektrochemie* 62 (**1958**) 1130.

[gau03] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, *"Gaus*

[gau98] M. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann. J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Peterson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johson, W. Chen, M.W. Wong, L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople *"Gaussian 98 Revision A.7"* Gaussian, Inc, Pittsburgh, **1998**.

[gle88] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, *"NBO v. 3.1"* Madison, **1988**.

[glu95] M.N. Glukhovtsev, A. Pross, M.P. McGrath, L. Radom, *Journal of Chemical Physics* 103 (**1995**) 1878.

[gou57] J. Goubeau, H. Sommer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 289 (**1957**) 1.

[gun54] R.C. Gunton, J.F. Ollom, H.N. Rexroad, *Journal of Chemical Physics* 22 (**1954**) 1942.

[gye89] S.G. Cho, R.J. Unwalla, F.K. Cartledge, S. Profeta Jr., *Journal of Computational Chemistry* 10 (**1989**) 832.

[ham65] W.C. Hamilton, *Acta Crystallographica* 18 (**1965**) 502.

[har80] M.D. Harmony, M.R. Strand, *Journal of Molecular Spectroscopy* 81 (**1980**) 308.

[har88] I. Hargittai, *"A Survey: The gas phase electron diffraction technique of molecular structure determination"* en *"Stereochemical applications of gas-phase electron diffraction. Part A. The electron diffraction technique."* Ed: I. Hargittai, M. Hargittai, VCH Publishers, New York, **1988**.

[heh86] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, *"Ab initio Molecular Orbital Theory"*, Willey, New York, **1986**.

[hen90] L.L. Hench, J.K. West, *Chemical Reviews* 90 (**1990**) 33.

[hil91] J.R. Hill, J. Sauer, *Molecular Physics* 73 (**1991**) 335.

[hin04] S.L. Hinchley, H.E. Robertson, K.B. Borisenko, A.R. Turner, B.F. Johnston, D.W.H. Rankin, M. Ahmadian, J.N. Jones, A.H. Cowley, *Dalton Transactions* (**2004**) 2469.

[hin05] S.L. Hinchley, D.A. Wann, D.W.H. Rankin, *International Journal of Quantum Chemistry*101 (**2005**) 878.

[hof72] F. Höfler, *Zeitschrift für Naturforschung, Section A* 27 (**1972**) 760.

[hun80] C.M. Huntley, G.S. Laurenson, D.W.H. Rankin, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (**1980**) 954.

[huz65] S. Huzinaga, *Journal of Chemical Physics* 42 (**1965**) 1293.

[ign02] I. S. Ignatyev, F. Partal, J.J. López González, *Journal Physics Chemistry A* 106 (**2002**) 11644.

[ign04] I.S. Ignatyev, F. Partal, J.J. López González, T. Sundius, *Spectrochimica Acta, Part A* 60 (**2004**) 1169.

[iij95] T. Iijima, T. Shimoda, H. Hattori, *Journal of Molecular Structucture* 350 (**1995**) 57.

[ima81] Y. Imai, K. Aida, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 54 (**1981**) 925.

[jen99] F. Jensen, *"Introduction to Computational Chemistry"*, J. Wiley and Sons, Chichester, **1999**.

[jos83] A.W. Joshi, "*Matrices and tensors in Physics*" John Wiley and Sons, New York, **1983**.

[kal02] F. Kalinsáck, G. Pongor, *Spectrochimica Acta, Part A* 58 (**2002**) 999.

[kay53] S. Kaye, S. Tannenbaum, *Journal of Organic Chemistry* 18 (**1953**) 1750.

[ken92] R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., R.J. Harrison, *Journal of Chemical Physics* 96 (**1992**) 6796.

[ker05] G. Keresztury, K. Itsván, T. Sundius, *Journal of Physical Chemistry A* 109 (**2005**) 7938.

[kop00] J. Koput, *Journal of Physical Chemistry A* 104 (**2000**) 10017.

[kri58] H. Kriegsmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 294 (**1958**) 113.

[laz71] A.N. Lazarev, I.S. Ignatyev, L.L. Schukovskaya, R.I. Palchik, *Spectrochimica Acta, Part A* 27 (**1971**) 2291.

[laz80] A.N. Lazarev, I.S. Ignatyev, T.F. Tenisheva, *"Vibrations of simple molecules containing Si-O bonds"*, Nauka Publishers, Leningrad, **1980**.

[lee88] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Physical Reviews B* 37 (**1988**) 785.

[lev00] I.N. Levine, "*Quantum Chemistry*" Prentice Hall, New Jersey, **2000**.

[lic63a] K. Licht, H. Kriegsmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 323 (**1963**) 190.

[lic63b] K. Licht, H. Kriegsmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 323 (**1963**) 239.

[liv46] R.L. Livingston, L.O. Brockway, *Journal of the American Chemical Society* 68 (**1946**) 719.

[mar01] J.M.L. Martin, A. Sundermann, *Journal of Chemical Physics* 114 (**2001**) 3408.

[mar62] A. Marchand, J. Valade, M.T. Forel, M.L. Josien, R. Calas, *Bulletin de la Societe Chimique de France* (**1962**) 1142.

[mas00] V.S. Mastryukov, *"Electron diffraction: a combination with other techniques"* en *"Vibrational Spectra and Structure"* Vol. 24, Ed: J.R. Durig, Amsterdam, **2000**.

[mat06] E. Matito, J. Poater, F.M. Bickelhaupt, M. Solá, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (**2006**) 7189.

[mcc07] P. McCaffrey, *"Structure Wars"* en: *12th European Symposium on Gas Electron Diffraction*, Blaubeuren, **2007**.

[mck85] D.C. McKean, A.R. Morrison, I. Torto, M.I. Kelly, *Spectrochimica Acta, Part A* 41 (**1985**) 25.

[mck92] D.C. McKean, I. Torto, J.E. Boggs, K. Fan, *Journal of Molecual Structure (Theochem)* 92 (**1992**) 27.

[mck99] D.C. McKean, *Spectrochimica Acta, Part A* 55 (**1999**) 1485.

[mer02] I. Merke, W. Stahl, S. Kassi, D. Petitprez, G. Wlodarczak, *Journal of Molecular Spectroscopy* 216 (**2002**) 437.

[mer07] J.P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *Journal of Physical Chemistry A* 111 (**2007**) 11683.

[mez06] M. Meziani-Tani, P. Lagant, A. Semmoud, G. Vergoten, *Journal of Physical Chemistry A* 110 (**2006**) 11359.

[min98] R. Minkwitz, S. Scheneider, *Zeitschrift für Naturforschung Section B* 53 (**1998**) 426.

[mit03] N.W. Mitzel, D.W.H. Rankin, *Dalton Transactions* (**2003**) 3650.

[moc53] R.C. Mockler, J.H. Bailey, W. Gordy, *Journal of Chemical Physics* 21 (**1953**) 1710.

[moh06] A. Mohajeri, M. Abasi, *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* 5 (**2006**) 87.

[mol34] C. Moller, M. S. Plesset, *Physical Reviews* 46 (**1934**) 618.

[mur51] H. Murata, S. Hayashi, *Journal of Chemical Physics* 19 (**1951**) 1217.

[nic92] J.B. Nicholas, R.E. Winans, R.J. Harrison, L.E. Iton, L.A. Curtiss, A.J. Hopfinger, *Journal of Physical Chemistry* 96 (**1992**) 10247.

[nic95] J.B. Nicholas, M.J. Feyereisen, *Chemical Physics* 103 (**1995**) 8031.

[nil70] O. Nillius, H. Kriegsmann, *Spectrochimica Acta, Part A* 26 (**1970**) 121.

[oll56] J.F. Ollom, A.A. Sinisgall, H.N. Rexroad, R.C. Gunton, *Journal of Chemical Physics* 24 (**1956**) 487.

[ort92] J.V. Ortiz, P.J. Hay, R.L. Martin, *Journal of the American Chemical Society* 114 (**1992**) 2736.

[pal98] M. Palmer, J.A. Blair-Fish, *Zeitschrift für Naturforschung A: Physical Sciences* 53 (**1998**) 370.

[pap82] D. Papuosek, M.R. Aliev, "*Molecular Vibrational-Rotational Spectra*", Elsevier, Amsterdam, **1982**.

[par05] F. Partal, J.J. López González, F. Márquez, *Journal of Molecular Spectroscopy* 223 (**2005**) 203.

[pau93] F. Pauer, G.M. Sheldrick, *Acta Crystallographica C* 49 (**1993**) 1283.

[peu68] K. Peuker, A.N. Lazarev, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division Chemistry* 4 (**1968**) 1716.

[pie60] L. Pierce, H. Petersen, *Journal of Chemical Physics* 33 (**1960**) 907.

[poi68] K. Poiker, A.N. Lazarev, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Inorganic Materials* 4 (**1968**) 1716.

[pol05] O.K. Poleshchunk, E.L. Sevchenko, V. Branchadell, M. Lein, G. Frenking, *International Journal of Quantum Chemistry* 101 (**2005**) 869.

[rag82] K. Raghavachari, J. Chandrasekhar, M.J. Frisch, *Journal of the American Chemical Society* 104 (**1982**) 3779.

[rat76] C.I. Ratcliffe, T.C. Waddington, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 72 (**1976**) 1840.

[rau95] G. Rauhut, P. Pulay, *Journal of Physical Chemistry* 99 (**1995**) 3093; G. Rauhut, P. Pulay, *Journal of Physical Chemistry* 99 (**1995**) 14572 (*erratum*).

[ree88] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Chemical Reviews 88 (1988) 899.

[rem86] B. Rempfer, H. Oberhammer, N. Auner, *Journal of the American Chemical Society* 108 (**1986**) 3893.

[rex56] H.N. Rexroad, D.W. Howgate, R.C. Gunton, J.F. Ollom, *Journal of Chemical Physics* 24 (**1956**) 625.

[ril07] K.E. Riley, B.T. Op't Holt, K.M. Merz Jr., *Journal of Chemical Theory and Computation* 3 (**2007**) 407.

[ros92] A. W. Ross, M. Fink, R. Hilderbrandt, en *"International Tables for Crystallography" Volume C, pag. 245*Ed: A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1992**.

[rou73] J. Rouvière, V. Tabacik, G. Fleury, *Spectrochimica Acta, Part A* 29 (**1973**) 229.

[rys59] Ya. I. Ryskin, M.G. Voronkov, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 24 (**1959**) 3816.

[rys59] Ya. I. Ryskin, M.G. Voronkov, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 24 (**1959**) 3816.

[sau90] J. Sauer, R. Ahlrichs, *Journal of Chemical Physics* 93 (**1990**) 2575.

[sch64a] H. Schmidbaur, J.A. Perez-García, H.S. Arnold, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 328 (**1964**) 105.

[sch64b] H. Schmidbaur, *Chemische Berichte* 97(**1964**) 459.

[sch76] L. Schäfer, *Applied Spectroscopy* 30 (**1976**) 123.

[sem95] J.M. Seminario, *"An introduction to Density Functional Theory in Chemistry"* en *"Theoretical and Computational Chemistry"*Eds: J.M. Seminario, P. Politzer, Elsevier, Amsterdam,1995.

[she79] Q. Shen, *Journal of Molecular Structure* 51 (**1979**) 61.

[sim97] J. Simons, J. Nichols, "*Quantum Mechanics in Chemistry*", Oxford University Press, Oxford, **1997**.

[sip85] V. A. Sipachev, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 121 (**1985**) 143.

[smi84] A.L. Smith, D.R. Anderson, *Applied Spectroscopy* 38 (**1984**) 822.

[spa66] H.J. Spangenberg, M. Pfeiffer, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 232 (**1966**) 343.

[sta93] M.S. Stave, J.B. Nicholas, *Journal of Physical Chemistry* 97 (**1993**) 9630.

[ste94] P.J. Stevens, J.F. Devlin, C.F. Chabalowsky, M.J. Frisch, *Journal of Physical Chemistry* 98 (**1994**) 11623.

[sun02a] T. Sundius, *Vibrational Spectroscopy* 29 (**2002**) 89.

[sun02b] T. Sundius, *"MOLVIB (v.7.0): Calculation of Harmonic Force Fields and Vibrational Modes of Molecules",* QCPE Program No.807, **2002**.

[sun90] T. Sundius, *Journal of Molecular Structure* 218 (**1990**) 321.

[tat52] W.S. Tatlock, E.G. Rochow, *Journal of Organic Chemistry* 17 (**1952**) 1555.

[ten77] T.F. Tenisheva, A.N. Lazarev, R.I. Uspenskaya, *Journal of Molecular Structure* 37 (**1977**) 173.

[ten78] T.F. Tenisheva, A.N. Lazarev, R.I. Uspenskaya, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division Chemistry* 2 (**1978**) 344.

[tie01] F. Tielens, F. DeProft, P. Geerlings, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 542 (**2001**) 227

[tob53] M.C. Tobin, A.D. Little, *Journal of the American Chemical Society* 75 (**1953**) 1788.

[vol62] V.F. Volkov, N.N. Vyshinskii, N.K. Rudnevskii, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division Physics* 26 (**1962**) 1282.

[wei70] E. Weiss, K. Hoffmann, H-F. Grüztmacher, *Chemische Berichte* 103 (**1970**) 1190.

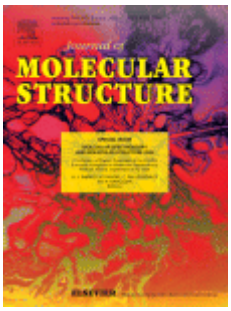
[wil54] C.J. Wilkins, L.E. Sutton, *Transactions of the Faraday Society* 50 (**1954**) 783.

[wil55] E.B. Wilson Jr., J.C. Decius, P.C. Cross, "*Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*" McGraw-Hill, New York, **1955**.

[wol94] R.Wolff, W. Radeglia, *Journal of Molecular Structure (Teochem)* 313 (**1994**) 111.

[yam49] K. Yamasaki, A. Kotera, M. Yokoi, M. Iwasaki, *Journal of Chemical Physics* 17 (**1949**) 1355.

VII. Artículo Publicados



“Vibrational spectrum of methoxytrimethylsilane”

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, I. Ignatyev, J.J. López González

Journal of Molecular Structure 744-747 (**2005**) 331.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Journal of Molecular Structure 744–747 (2005) 331–338
Journal of MOLECULAR STRUCTURE
www.elsevier.com/locate/molstruc

Vibrational spectrum of methoxytrimethylsilane

M. Montejo[a], F. Partal Ureña[a,*], F. Márquez[a], I.S. Ignatyev[b], J.J. López González[a]

[a]*Department of Physical and Analytical Chemistry, Experimental Sciences Faculty, University of Jaén, Campus 'Las Lagunillas', 23071 Jaén, Spain*
[b]*Radiochemistry Laboratory, Department of Chemistry, St Petersburg State University, St Petersburg 199034, Russian Federation*

Received 24 November 2004; revised 23 December 2004; accepted 24 December 2004
Available online 11 February 2005

Abstract

Gas and liquid phase infrared spectra and the liquid phase Raman spectrum of methoxytrimethylsilane (MTMS) have been newly recorded. Theoretical calculations at the B3LYP level, using two different basis sets, i.e. the standard 6-31G* and the Huzinaga–Dunning type DZP+diff, together with the application of SQMFF methodology have been used for the revision of the vibrational spectra of the title molecule, reproducing the whole IR and Raman spectral profiles. This has allowed us to propose the reassignment of some fundamental bands of its vibrational spectra, namely ν_{27}, ν_{35}, ν_{42}, ν_{45}, ν_{46} and ν_{48} and to compare them with those of previous assignments. The scale factors obtained for the trimethylsilyl group of this molecule along with those obtained by our group for a set of trimethylsylil derivatives will be used to get a specific set of averaged values suitable for the prediction of vibrational spectra of less stable species containing the Me_3SiO group.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Methoxytrimethylsilane; Vibrational spectra; IR; Raman

1. Introduction

It is well-known that mono-, di- and trialkyl-substituted silanols are usually involved in sol–gel processes for manufacturing glasses, ceramics, films, etc. [1]. Vibrational spectroscopy appears to be suitable for monitoring these reactions [2]. However, a deep knowledge of the vibrational spectra of the above mentioned silanols is necessary for this purpose. Unfortunately, spectroscopic experimental data of silanols are usually hard to obtain because of their high reactivity. In addition, the Si–O stretching and the Si–O–H deformation normal modes (which are very useful in the analysis of the progress of the reactions of hydrolysis and condensation in sol–gel processes) are located in the same spectral region, where skeletal normal modes appear.

These problems can be solved with the study of related less reactive species than silanols or trialkylhalides, with the aim of reaching a description as complete as possible of the trialkylsilyl group. Thus, with the support of the SQMFF [3] methodology, our goal is to get a set of specific and averaged scale factors for the trimethylsilyl group in this sort of molecules. This could be later transferred to larger molecules which take part in those highly reactive real systems. For this task, we have revised elsewhere [4,5] the analysis and the assignment of the vibrational spectra of trimethylsilane, fluorotrimethylsilane, chlorotrimethylsilane and bromotrimethylsilane. Likewise, DFT theoretical calculations and SQMFF procedure were employed in Refs. [4,5] for analysing their structure and vibrational spectra.

Studies on the vibrational assignment of the title molecule are available in the literature. Forneris et al. [6] assigned the vibrational spectrum using data from the IR of the gas. Some years later Marchand et al. [7] discussed the assignment of some normal modes in several related alkoxysilanes (including methoxytrimetilsilane), silanes, siloxanes and ethers, using data from IR and Raman spectra. In 1977, Tenisheva et al. [8] recorded the IR and Raman spectra in different phases of MTMS and its completely and partially deuterated derivatives, and performed normal coordinates calculations in order to assign the whole vibrational spectra. Durig et al. [9] made, to the best of our knowledge, the last revision of the assignment based on newly obtained IR and Raman spectra

* Corresponding author. Tel.: +34 953 212555; fax: +34 953 212141.
E-mail address: fpartal@ujaen.es (F. Partal Ureña).

0022-2860/$ - see front matter © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.molstruc.2004.12.040

of different phases of MTMS and its $-OCD_3$ deuterated derivative.

In the present work, new records of the gas phase infrared spectrum and the liquid phase infrared and Raman spectra have been obtained for MTMS. The application of SQM method allowed us to accomplish a revision of the vibrational analysis of this chemical species, including the spectral reassignment of several normal modes of the molecule with respect to those from previous works [6–9], similar to the earlier analysis of halo derivatives [4,5]. As a result, we obtained two set of values for the scale factors belonging to this group, which are in agreement with those obtained for the rest of the trialkylsylil molecules studied [4,5].

In Refs. [4,5] it was shown for trimethylsilyl derivatives that DZP + diff basis set brings us to a slightly better description of their vibrational spectra than 6-31G* does. Nevertheless, we have also included in this work the results with the latter set, because it has had more extended use in the literature when working with SQMFF procedure from DFT/B3LYP results [10,11]. A value for the Si–O stretching mode scale factor has also been calculated.

2. Experimental details

Commercial methoxytrimethylsilane samples (99%) were purchased to Sigma–Aldrich, and the recording of the spectra have been carried out without performing any previous treatment.

An FT-IR Bruker Vector 22 spectrophotometer, equipped with a Globar source and a DGTS detector, was used to record the IR spectra in liquid and gas phases using a standard liquid cell and a gas cell (10 cm pathlength) both equipped with CsI windows. All the spectra were recorded in the range of 300–4000 cm^{-1} with a resolution of 1.0 cm^{-1} and 50 scans.

Raman spectra of the liquid phase of methoxytrimethylsilane were recorded with a Bruker RF100/S FT-Raman spectrometer equipped with a Nd:YAG laser (excitation line 1064 nm) and a cooled Ge detector at liquid nitrogen temperature. The spectra were measured, by using a standard liquid cell with a resolution of 4.0 cm^{-1} and 200 scans.

Both liquid and gas IR spectra of MTMS and the Raman spectrum are shown in Fig. 1.

3. Computational details

Theoretical calculations were performed by using GAUSSIAN 98 [12] running on a Digital Alpha Server 4100. Becke's three-parameter exchange functional (B3) jointly with the Lee, Yang and Parr's correlation functional (LYP) were used.

Two basis sets were used at this B3LYP level, the standard split-valence 6-31G* basis set and the one named

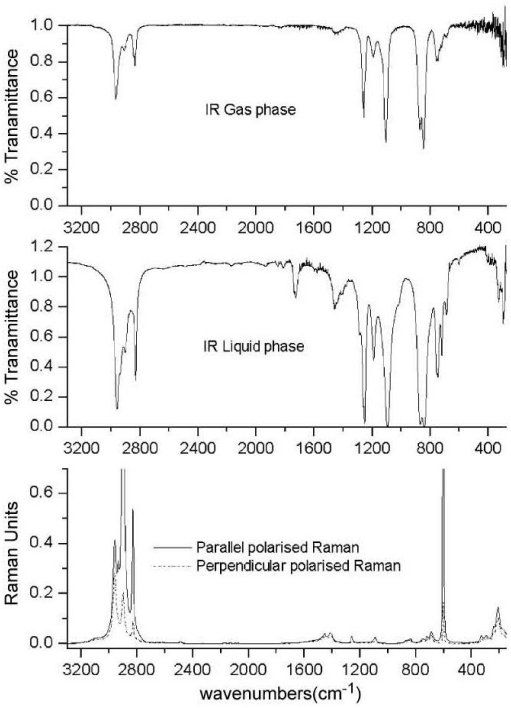


Fig. 1. IR spectrum of the gas phase and IR and Raman spectra of the liquid phase.

DZP + diff, built from the double zeta set of Huzinaga, Hay and Dunning described elsewhere [13].

The force constants obtained at these levels of calculation in cartesian coordinates were transformed into a set of natural coordinates [3] specifically defined for the molecule, the latter being listed in Table 1.

A normal mode analysis, including the scaling of the force constants and refinement of the scale factors, was performed using the MOLVIB programme [14,15]. In order to compare the results obtained at both B3LYP/6-31G* and B3LYP/DZP + diff calculation levels, all the scale factors were refined taking 1.000 as the starting point value.

4. Results and discussion

4.1. Geometry

The methoxytrimethylsilane molecule (Fig. 2) is an asymmetric top belonging to the symmetry point group C_s. The equilibrium geometry parameters obtained at the B3LYP level, with both 6-31G* and DZP + diff basis sets, are shown in Table 2 together with those experimentally determinated by Csákári et al. [16] using electron

Table 1
Natural coordinates as defined for methoxytrimethylsilane

Number	Description[a]	Definition
1–3	νSiC	R_{1-3}
4–6	νC_3H	r_{4-6}
7–9	νC_4H	r_{7-9}
10–12	νC_5H	r_{10-12}
13–15	$\nu CH'$	r_{13-15}
16	νSiO	R_{16}
17	νCO	R_{17}
18	δSiCO	δ
19–21	$\delta_s CH_3$	$6^{-1/2}(\alpha_{1,4,7}+\alpha_{2,5,8}+\alpha_{3,6,9}-\beta_{1,4,7}-\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
22–24	$\delta_{as} CH_3$	$6^{-1/2}(2\alpha_{1,4,7}-\alpha_{2,5,8}-\alpha_{3,6,9})$
25–27	$\delta_{as} CH_3$	$2^{-1/2}(\alpha_{2,5,8}-\alpha_{3,6,9})$
28–30	ρCH_3	$6^{-1/2}(2\beta_{1,4,7}-\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
31–33	ρCH_3	$2^{-1/2}(\beta_{2,5,8}-\beta_{3,6,9})$
34	$\delta_s CH'_3$	$6^{-1/2}(\alpha_{10}+\alpha_{11}+\alpha_{12}-\beta_{10}-\beta_{11}-\beta_{12})$
35	$\delta_{as} CH'_3$	$6^{-1/2}(2\alpha_{10}-\alpha_{11}-\alpha_{12})$
36	$\delta_{as} CH'_3$	$2^{-1/2}(\alpha_{11}-\alpha_{12})$
37	$\rho CH'_3$	$6^{-1/2}(2\beta_{10}-\beta_{11}-\beta_{12})$
38	$\rho CH'_3$	$2^{-1/2}(\beta_{11}-\beta_{12})$
39	$\delta_s SiC_3$	$6^{-1/2}(\theta_1+\theta_2+\theta_3-\phi_1-\phi_2-\phi_3,)$
40	$\delta_{as} SiC_3$	$6^{-1/2}(2\theta_1-\theta_2-\theta_3)$
41	$\delta_{as} SiC_3$	$2^{-1/2}(\theta_2-\theta_3)$
42	ρSiC_3	$6^{-1/2}(2\phi_1-\phi_2-\phi_3)$
43	ρSiC_3	$2^{-1/2}(\phi_2-\phi_3)$
44–46	τSiC	$9^{-1}(\tau_{1,10,19}+\tau_{2,11,20}+\tau_{3,12,21}+\tau_{4,13,22}+\tau_{5,14,23}+\tau_{6,15,24}+\tau_{7,16,25}+\tau_{8,17,26}+\tau_{9,18,27})$
47	τCO	$3^{-2}(\tau_{28}+\tau_{29}+\tau_{30})$
48	τSiO	$3^{-2}(\tau_{31}+\tau_{32}+\tau_{33})$

[a] ν, stretching; δ, deformation; δ_s, symmetric deformation; δ_{as}, asymmetric deformation; ρ, rocking; τ, torsion. CH' and CH'_3 means C linked to O (methoxy group).

diffraction. As this paper does not take into account empirical corrections to the calculated structure for the vibrational analysis, the equilibrium geometry is used for this purpose.

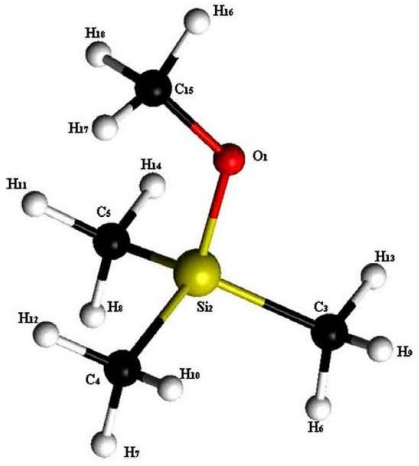


Fig. 2. Molecular structure and atom numbering for methoxytrimethylsilane.

4.2. Vibrational analysis

The distribution of the normal modes among the symmetry species of the methoxytrimethylsilane molecule is as follows: $27A' + 21A''$.

Due to the large amount of observed bands, experimental frequencies from the IR spectrum of the liquid phase were taken as a reference for the refinement of the scale factors. However, the differences between the frequencies of the bands assigned to the same normal mode in the IR spectra in both liquid and gas phases spectra are usually small. Thus, unless otherwise stated, we will refer henceforth only to experimental data from liquid IR. We will also refer only to theoretical calculations at B3LYP/DZP + diff level, because its results are more reliable than those at B3LYP/6-31G* level [4,5] (Table 3).

All the observed bands in the IR spectrum of the gas phase as well as those in the IR and Raman of the liquid are shown in Table 3 together with the results by Tenisheva et al. [8] and Durig et al. [9]. The frequency values given in this table are the ones calculated by the DFT/B3LYP method with the standard split 6-31G* and the Huzinaga–Dunning type DZP + diff basis sets after refinement of the scale factors.

In the CH stretching region four peaks (at 2959, 2935, 2902 and 2830 cm^{-1}) were observed in the IR spectrum of the liquid phase. Seven normal vibrations of A' symmetry and five of A'' symmetry are located in this range, as predicted by theoretical methods.

Six ν_{as} CH_3 modes with calculated frequencies close to each other overlap in either of the experimental spectra and may be assigned to the observed band near 2960 cm^{-1}.

The next band observed at 2935 cm^{-1} and calculated at 2933 cm^{-1} is assigned to the stretching mode ν_4 (A') of the methoxy CH'_3 group (methyl groups linked to O atom are designated by the superscript prime). Its out-of-plane counterpart ν_{32} (A'') is assigned to the band appearing at 2902 cm^{-1} in the IR of the liquid, because it is predicted to lie lower than in the previous normal mode analysis [8,9],

Table 2
Comparison between experimental and theoretical geometries for methoxytrimethylsilane (distances in angstroms and angles in degrees)

	Experimental	Theoretical	
	Electron diffraction [16]	B3LYP/6-31G*	B3LYP/DZP + diff
Si–O	1.639	1.677	1.672
Si–C	1.864	1.880	1.874
C–O	1.423	1.415	1.419
C–H	1.114	1.100	1.102
Si–O–C	122.5	124.3	125.2
O–Si–C	108.6	104.8	104.8
O–C–H	108.5[a]	111.9	111.8
Si–C–H	110.5[a]	111.2	111.3

[a] Theoretical values previously fixed.

Table 3
Experimental and scaled frequencies (in cm^{-1}) for MTMS, assignment of its vibrational spectra to the normal modes of the molecule, and comparison with those from previous works

Normal mode	This work					Previous works		Description[a]
	Experimental			Scaled DFT/B3LYP		Tenisheva et al. [8][b]	Durig et al. [9][c,d]	
	Gas IR	Liquid IR	Liquid Raman	6-31G*	DZP + diff			
A′								
ν_1	2967 s	2959 vs	2960 s, dp	2966	2967	2961	2968/2963	$\nu_{as}CH_3$
ν_2				2963	2964			
ν_3				2958	2959			
ν_4	–	2935 sh	2935 s, p	2936	2935	2936	2933^{+}	$\nu_{as}CH'_3$
ν_5	2909 m	2902 m	2902 vs, p	2898	2895	2900	2909	ν_sCH_3
ν_6				2892	2889			
ν_7	2838 s	2830 s	2831 s, p	2841	2834	2830	2837	$\nu_sCH'_3$
ν_8	–	1460 m	1456 w, dp	1460	1460	1470*	1455^{+}	$\delta_{as}CH'_3$
ν_9				1458	1458	1457		$\delta_sCH'_3$
ν_{10}	–	1413 w	1416 w, dp	1418	1418	1411	$1440/1412^{+}$	$\delta_{as}CH_3$
ν_{11}				1409	1409			
ν_{12}	–	1401 w, sh	1402 w, sh	1403	1404	1404*		
ν_{13}	1266 s	1261 m, sh	1261 w	1258	1259	1259	1266/1257	δ_sCH_3
ν_{14}	1257 s	1251 s	–	1253	1253	1252		
ν_{15}	1192 m	1189 m	1191 vw	1189	1189	1190	1192	$\rho CH_3'$
ν_{16}	1105 vs	1094 vs	1094 w	1094	1094	1092	1104	$\nu CO + \nu SiO$
ν_{17}	873 s	870 vs	868 vw, dp	874	870	867	874/869/846	$\rho CH_3 + \nu SiO$
ν_{18}	847 vs	843 vs	841 w, dp	854	850	842		$\nu SiC + \rho CH_3$
ν_{19}	757 m	755 m, sh	750 w, br	751	755	748	757/747	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{20}	724 m sh	720 m	719 w	717	720	719	724	$\nu SiO + \rho CH_3$
ν_{21}	690 w	690 w	689 w, pp	682	687	688	690	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{22}	–	603 vw	604 vs, p	603	603	602	603	$\nu SiC + \nu SiO$
ν_{23}	–	327 m	330 w, p	330	335	327	327	$\rho SiC_3 + \delta SiOC$
ν_{24}	–	–	241 w, p	239	240	241	245	$\delta_sSiC_3 + \rho CH_3$
ν_{25}	–	–	210 w, dp	211	212	209	212	$\delta_{as}SiC_3 + \rho CH_3$
ν_{26}	–	–	168 w, p	151	155	170	164	$\delta SiOC + \rho SiC_3$
ν_{27}	–	–	–	161	145	–	199/181	τ SiC
A″								
ν_{28}	2967 s	2959 vs	2960 s, dp	2973	2972	2961	2968/2963	$\nu_{as}CH_3$
ν_{29}				2964	2964			
ν_{30}				2955	2957			
ν_{31}	2909 m	2902 m	2902 vs, p	2892	2895	2900	2909	$\nu_sCH'_3$ ν_sCH_3
ν_{32}				2883	2884	–	2933^{+}	
ν_{33}	–	1460 m	1456 w, dp	1462	1462	1464*	1455^{+}	$\delta_{as}CH_3'$
ν_{34}	–	1413 w	1416 w, dp	1411	1409	1411	$1440/1412^{+}$	$\delta_{as}CH_3$
ν_{35}	–	1401 w, sh	1402 w, sh	1403	1402			
ν_{36}				1398	1398	1404*		
ν_{37}	1257 s	1251 s	–	1252	1251	1252	1266/1257	δ_sCH_3
ν_{38}	–	–	–	1163	1160	1160	1192	$\rho CH_3'$
ν_{39}	847 vs	843 vs	841 w, dp	848	844	842	874/869/846	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{40}	747 m	747 m	750 w, br	740	741	748	757/747	
ν_{41}	–	683 w, sh	–	673	676	688		
ν_{42}	–	–	–	641	650	–	690	ρCH_3
ν_{43}	–	297 m	295 w, dp	295	297	293	301/294	$\rho SiC_3 + \rho CH_3$
ν_{44}	–	–	210 w, dp	212	209	209	212	$\delta_{as}SiC_3 + \rho SiC_3$
ν_{45}	–	–	–	158	142	–	$199/181^{++}$	τSiC
ν_{46}	–	–	–	140	121	–		
ν_{47}	–	–	91 w, dp	93	91	85	99^{++}	$\tau CO + \tau SiO$
ν_{48}	–	–	–	65	59	–	67	$\tau SiO + \tau CO$
	rms (cm^{-1})			6.038	5.143			

[a] CH' and CH'_3 means C linked to O atom (methoxy group).
[b] Experimental data from Raman spectrum in the liquid phase, except: *Data from IR spectrum in the solid phase.
[c] Experimental data from IR spectrum in the gas phase, except: $^{+}$Data from Raman spectrum in the liquid phase. $^{++}$Data from IR spectrum in the solid phase.
[d] Data appearing with slashes means that the authors assigned several normal modes to those bands without any distinction between them.

specifically at 2889 cm^{-1}. Three $\nu_s CH_3$ modes of trimethylsilyl groups are also assigned to the 2902 cm^{-1} in accordance with the literature [8,9].

The last band in this region is observed at 2830 cm^{-1}, calculated at 2832 cm^{-1} and assigned to ν_7 (ν_s CH′$_3$), which coincides with previous studies [8,9].

The next frequency range is that of methyl deformations. Three bands are observed in the 1400–1500 cm^{-1} frequency range, i.e. at 1460, 1413 and 1401 cm^{-1}, and nine normal modes with calculated frequencies in that range show methyl deformations as the principal contributions to the PED.

Three normal modes, namely ν_8, ν_9 (A′) and ν_{33} (A″), are calculated at 1460, 1458 and 1462 cm^{-1}, respectively, and can be assigned to the first band observed (1460 cm^{-1}) in accordance with Refs. [8,9]. These modes are methyl deformations of the methoxy group.

Six normal modes whose main contributions to the PED are asymmetric methyl deformations of the trimethylsilyl group lie in this range. The highest frequency (1419 cm^{-1}) corresponds to ν_{10} (A′). It may be assigned to weak bands appearing at 1413 cm^{-1} in IR and 1416 cm^{-1} in Raman, both in the liquid phase. Additionally, ν_{11} (A″) and ν_{34} (A″) are calculated at 1411 and 1409 cm^{-1}, respectively, and they may also be assigned to the band observed at 1413 cm^{-1}, in agreement with Tenisheva et al. [8].

Three other vibrations with calculated frequencies of 1403, 1404 and 1398 cm^{-1}, are assigned to the observed peak at 1401 cm^{-1}. Since Tenisheva et al. [8] assigned ν_{35} and Durig et al. [9] all of these modes to the band at 1411 cm^{-1}, our assignment differs slightly from Ref. [8] and completes the vibrational analysis of these modes presented in Ref. [9].

Two bands belonging to methyl deformations are observed at 1261 and 1251 cm^{-1}. The B3LYP method predicts three normal modes in this region, with symmetric deformations of methyl groups at Si as the largest contributions to PED. These are ν_{13} (A′), calculated at 1259 cm^{-1} and assigned to the peak at 1261 cm^{-1}, and ν_{14} (A′) and ν_{37} (A″), calculated at 1253 and 1251 cm^{-1}, respectively. Both are assigned to the band at 1251 cm^{-1} in agreement with the assignment of Tenisheva et al. [8] and in contrast with that of Durig et al. [9].

The next region involves the CH_3 rocking modes of the methoxy group. The band observed at 1189 cm^{-1} is assigned to ν_{15} (A′), in agreement with Refs. [8,9]. In addition, our calculation predicts another band in this frequency range corresponding to the ν_{38} (A″) at 1160 cm^{-1}, that was not observed experimentally in our spectra. Our predicted value for the frequency of ν_{38} is in agreement with the assignment by Tenisheva et al. [8], who observed a band exactly at 1160 cm^{-1} in the Raman spectrum of the pure liquid.

We assigned the 1094 cm^{-1} peak ν_{16} (A′), with calculated frequency close to this value, in accordance with its assignment in Refs. [8,9]. The PED matrix shows the C–O stretching as the principal contribution to this normal mode, but mixed with a small contribution of the Si–O stretching.

The 900–700 cm^{-1} spectral region contains a number of peaks that are assigned to the rocking modes of the trimethylsilyl group.

The first one appears at 870 cm^{-1} and is assigned to the normal mode ν_{17} (A′). Another peak appears at 840 cm^{-1} and is assigned to normal modes ν_{18} (A′) and ν_{39} (A″), calculated at 850 and 844 cm^{-1}, respectively. These assignments are also in accordance with those proposed by Tenisheva et al. [8].

The next observed bands are at 755 and 747 cm^{-1}. They are assigned to ν_{19} (A′), calculated at 755 cm^{-1}, and ν_{40} (A″), calculated at 741 cm^{-1} in contrast with Tenisheva et al. [8], who assigned both normal modes to one band at 748 cm^{-1}. Durig et al. [9] did not distinguish which band should be assigned to every normal mode in this case either.

At 720 cm^{-1} appears one band that we assign to ν_{20} (A′), which is calculated at the same frequency value.

The band centered at 689 cm^{-1} has been investigated carrying out the calculation of the second derivative of the spectral intensity. As can be seen in Fig. 3, there exists a very slight shoulder at 684 cm^{-1}, while the main peak is located at 690 cm^{-1}. These experimental results are in accordance with those by Tenisheva et al. [8] from the IR spectrum of the solid phase.

Normal coordinate calculations with the scaled theoretical force field gave 676 cm^{-1} for the ν_{41} (A″) mode and 687 cm^{-1} for ν_{21} (A′). Taking these results into account, we have assigned the shoulder observed at 684 cm^{-1} to ν_{41} and the peak at 690 cm^{-1} to ν_{21}.

The ν_{42} (A″) mode was not observed in both IR and Raman spectra, since it belongs to the A_2 representations of the C_{3v} symmetry which possesses the $(CH_3)_3Si$ group. The frequency of this mode was predicted to be 650 cm^{-1},

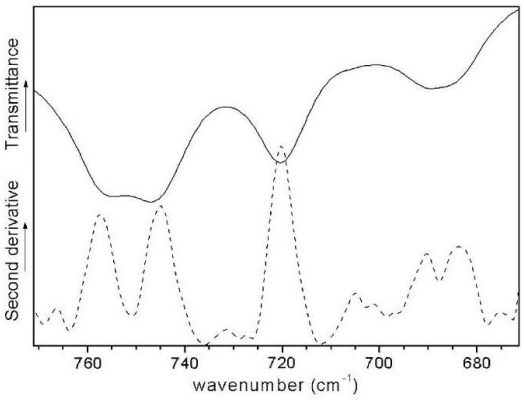


Fig. 3. IR spectrum of the liquid phase (solid line) and second derivative of the spectral intensity (dotted line) in the region from 750 to 670 cm^{-1}.

Table 4
Combination bands observed in the vibrational spectra of MTMS

Liquid IR	Description
2492 vw	$\nu_{12}+\nu_{16}$
1940 vw	$\nu_{14}+\nu_{21}$
1850 vw	$\nu_{16}+\nu_{19}$
1814 vw	$\nu_{16}+\nu_{20}$
1728 m	$\nu_{12}+\nu_{23}$
1600 vw	$\nu_{18}+\nu_{19}$
1580 vw	$\nu_{7}-\nu_{14}$

substantially lower than the one calculated at 732 cm^{-1} by Tenisheva et al. [8].

The last band in this region appears at 603 cm^{-1}. It is calculated at 604 cm^{-1} and assigned to the normal mode ν_{22} (A′) according to Refs. [8,9].

The last frequency range discussed is that of the C_3SiOC skeleton modes. The band observed at 327 cm^{-1} is assigned to ν_{23} (A′), for which our calculation yields a frequency value of 335 cm^{-1}. A band observed at 297 cm^{-1} is assigned to normal mode ν_{43} (A″). This assignment is also in agreement with previous works [8,9].

The weak polarized band at 241 cm^{-1} observed in the Raman spectrum is assigned to the normal mode ν_{24} (A′) and calculated at 241 cm^{-1}. In addition, our calculated frequencies for normal modes ν_{25} (A′) and ν_{44} (A″) of MTMS are 212 and 205 cm^{-1}, respectively, and they both are assigned to the Raman band at 210 cm^{-1}.

The Raman polarized band at 168 cm^{-1} is assigned to the SiOC deformation, i.e. ν_{26} (A′), with a calculated value of 155 cm^{-1}.

The frequencies of the three methyl torsions around SiC bonds and one around the CO bond as well as the SiC_3 torsion around the SiO bond are also in this region, below 200 cm^{-1}, but only one more band, at 91 cm^{-1}, was observed in the Raman spectrum.

The SiC torsion modes, i.e. ν_{27} of A′ symmetry and ν_{45} and ν_{46}, both with A″ symmetry were not observed; calculated values are 145, 142 and 121 cm^{-1}, respectively. In any case, our calculated values are substantially lower than those assigned by Durig et al. [9] for these modes, i.e. at 199 and 181 cm^{-1}, taken from the solid IR spectrum. This contrast may be due to the interaction of these vibrations with lattice modes which were assigned by Durig to observed bands in the 120–20 cm^{-1} range.

As to CO and SiO torsion modes, both are predicted by our calculation to have frequencies below 100 cm^{-1}: 91 cm^{-1} for ν_{47} (A″), (with the CO torsion as the principal contribution), and 59 cm^{-1} for ν_{48} (A″) (main contribution the SiO torsion). In Ref. [8], ν_{47} was assigned to the band observed at 91 cm^{-1} in the Raman of the liquid, and ν_{48} was unassigned. Durig et al. [9] observed two bands in this region, the first at 99 cm^{-1} in the solid IR spectrum and one more in the gas phase IR spectrum at 67 cm^{-1}. Both were assigned to the methoxy group torsion. However, our predicted frequencies may allow us to assign them to different modes: the band at 99 cm^{-1} to ν_{47} and the band at 67 cm^{-1} to ν_{48}, i.e. the torsion around the SiO bond.

Our vibrational assignment is shown in Table 3. All the bands observed in the liquid IR spectrum that were assigned to overtones and combinations of MTMS fundamentals are shown in Table 4.

Two complete sets of scale factors for the trimethylsilyl group have been obtained. They are shown in Table 5 and compared with those from Refs. [4,5], for another alkylsylil derivatives, namely trimethylsilane (TMS), fluorotrimethylsilane (FTMS), chlorotrimethylsilane (CTMS) and bromotrimethylsilane (BTMS). As can be seen, the values obtained for the same type of scale factor from the different molecular species studied, and the scale factors previously obtained in Ref. [11] for molecules containing second row elements do not differ significantly. Larger differences

Table 5
Scale factors obtained for TMS, FTMS, CTMS, BTMS and MTMS at DFT/B3LYP level with both DZP + diff and 6-31G* basis sets. The latter is compared with those from Ref. [11] for molecules containing second row atoms (see text)

	TMS[a]	FTMS[a]	CTMS[b]	BTMS[a]	MTMS[c]	Ref. [11]
B3LYP/DZP + diff						
SiC stret.	1.028	1.050	1.030	1.037	1.051	
CH stret.	0.915	0.915	0.911	0.909	0.911	
CH_3 symm. def.	0.935	0.924	0.936	0.936	0.928	
CH_3 asymm. def.	0.936	0.941	0.945	0.943	0.936	
CH_3 rock.	0.910	0.896	0.907	0.902	0.889	
B3LYP/6-31G*						
SiC stret.	1.061	1.082	1.064	1.066	1.092	1.041
CH stret.	0.907	0.909	0.904	0.903	0.904	0.914
CH_3 symm. def.	0.888	0.887	0.889	0.892	0.879	0.901[d]
CH_3 asymm. def.	0.888	0.886	0.896	0.893	0.887	0.913
CH_3 rock.	0.861	0.855	0.859	0.862	0.840	0.890

[a] From Ref. [5].
[b] From Ref. [4].
[c] From present work.
[d] Obtained by calculating the geometrical average between the scale factors belonging to the internal coordinates taking part in the corresponding natural coordinate.

between the set from Ref. [11] and our results may be due to the fact that in Ref. [11] the refinement of scale factors was performed on a larger set of molecules (not only Si containing molecules).

In order to predict vibrational frequencies, the averaged values of the scale factors obtained here may be transferred to similar molecules. This may be useful for silanols, whose instability and tendency to hydrolisis and/or condensation during sol–gel processes pose certain difficulties in obtaining experimental spectra.

In addition to the parameters obtained for the trimethylsilyl moiety, two scale factor values for the Si–O stretching mode in MTMS have been obtained, i.e. 1.030 at the B3LYP/6-31G* and 1.068 at the B3LYP/DZP + diff levels.

In Fig. 4 we compare the complete profile of the DFT/B3LYP/DZP + diff calculated IR and Raman spectra for MTMS after the scale factors refinement and those recorded by ourselves for the title compound in the liquid phase. The similarity between experimental and theoretical spectra also supports the vibrational analysis and the spectral assignment accomplished here.

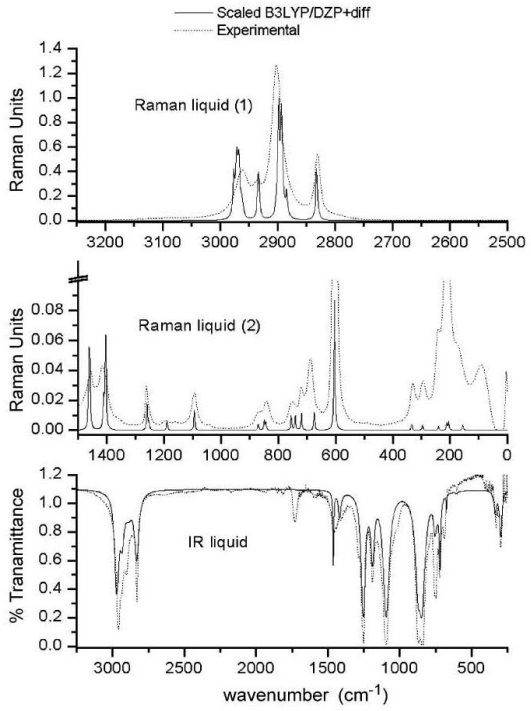


Fig. 4. Comparison between the recorded IR and Raman spectra of MTMS in the liquid phase (dotted line) and those calculated from the DFT/B3LYP/DZP + diff level of theory after refinement of the multiple scale factor set defined in natural coordinates for the molecule (solid line).

5. Conclusions

Vibrational spectra of methoxytrimethylsilane have been thoroughly revised using new records of its IR and Raman spectra and, for the first time, DFT/B3LYP force fields combined with the SQMFF procedure. This approach allowed us to reassign several normal modes of the molecule compared with the previous assignments by Tenisheva et al. [8] and Durig et al. [9], namely ν_{27}, ν_{35}, ν_{42}, ν_{45}, ν_{46} and ν_{48}.

Two sets of scale factors for the Me_3SiO group were obtained. They are in agreement with the results for similar trialkyl sylil derivatives previously studied by our group [4,5]. A scale factor for the Si–O stretching coordinate was also obtained.

The scale factors obtained here may be useful for predicting the vibrational spectra of related unstable or highly reactive molecular species as, for instance, mono-, di- and tri- functional silanols, which are main intermediates in sol–gel processes.

Acknowledgements

M. Montejo thanks Fundación Ramón Areces for a PhD grant supporting this work. The authors are grateful to Dr Tom Sundius for allowing us to use MOLVIB and to Francisco Hermoso for his help and support in the recording of spectra.

References

[1] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing, Academic Press, New York, 1989.
[2] Y.S. Li, K. Le, Spectrochim. Acta A 60 (2004) 927–931.
[3] G. Fogarasi, X. Zhou, P.W. Patterson, P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 8191–8201.
[4] M. Montejo, F. Partal Ureña, F. Márquez, I.S. Ignatyev, J.J. López González, Spectrochim. Acta A (2005) in press.
[5] M. Montejo, F. Partal Ureña, F. Márquez, J.J. López González, (to be published).
[6] R. Forneris, E. Funck, Z. Elektrochem. 62 (1958) 1130–1139.
[7] A. Marchand, J. Valade, M.T. Forel, M.L. Josien, R. Calas, Bull. Soc. Chem. Fr. (1962); 1142–1150.
[8] T.F. Tenisheva, A.N. Lazarev, R.I. Uspenskaya, J. Mol. Struct. 37 (1977) 173–186.
[9] J.R. Durig, J. Streusand, Appl. Spectrosc. 32 (1978) 457–462.
[10] G. Rauhut, P. Pulay, J. Phys. Chem. 99 (1995) 3093–3100.
[11] F. Kalincsák, G. Pongor, Spectrochim. Acta A 58 (2002) 999–1011.
[12] M. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann. J.C. Burant, S.Dapprich, J.M. Millam, A.D.Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Peterson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A.

Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johson, W. Chen, M.W. Wong, L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople GAUSSIAN 98 Revision A.7; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 1998.

[13] I.S. Ignatyev, F. Partal, J.J. López, González, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 11644.

[14] T. Sundius, J. Mol. Struct. 218 (1990) 321–326.

[15] T. Sundius, MOLVIB: A Program for Harmonic Force Field Calculation, QCPE Program No. 604 1991.

[16] B. Csakvari, Z. Wagner, P. Gomory, I. Hargittai, B. Rozsondai, F.C. Mijlhoff, Acta Chim. Acad. Scient. Hungaric. 90 (1976) 149–156.



“Vibrational spectrum of chlorotrimethylsilane”

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, I. Ignatyev, J.J. López González

Spectrochimica Acta, Part A 62 *(**2005**)* 293.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Spectrochimica Acta Part A 62 (2005) 293–301
SPECTROCHIMICA ACTA PART A
www.elsevier.com/locate/saa

Vibrational spectrum of chlorotrimethylsilane

M. Montejo[a], F. Partal Ureña[a,*], F. Márquez[a], I.S. Ignatyev[a,b], J.J. López González[a]

[a] *Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Experimental Sciences, University of Jaén, Campus Universitario "Las Lagunillas", Edif. B-3, 23071 Jaén, Spain*
[b] *Department of Chemistry, Radiochemistry Laboratory, St. Petersburg State University, St. Petersburg 199034, Russia*

Received 24 November 2004; received in revised form 22 December 2004; accepted 23 December 2004

Abstract

The IR and Raman spectra of chlorotrimethylsilane (CTMS) were re-examined. Gas and liquid phase spectra were newly recorded and the analysis of the second derivatives of intensities in some complex spectral regions was carried out. The experimental study was combined with theoretical calculations at the B3LYP level with two different basis sets, i.e., 6-31G* and DZP+diff. The use of the SQM methodology, allowed us to review the assignment of the bands for ν_3 (methyl deformation), ν_5 (methyl rocking) and ν_8 (SiC deformation) normal modes of A_1 symmetry, as well as ν_{16}, ν_{17} (methyl deformations) and ν_{20} (methyl rocking) normal modes of E symmetry. The description of the asymmetric CH stretchings spectral region has been improved and, in addition, new values of vibrational frequencies were predicted for A_2 normal modes, inactive in both IR and Raman spectra. The equilibrium geometry parameters of CTMS obtained in this work at the MP2/DZP+diff level are closer to the experimental values than previous predictions.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Chlorotrimethylsilane; Vibrational spectra; IR; Raman; Alkylhalosilanes

1. Introduction

Since silanols are involved in sol–gel processes of organosilicon compounds for manufacturing ceramics, glasses, monodispersing powders, films, catalysts, etc., they play an important industrial role. Vibrational spectroscopy is currently used as a tool to monitor those processes [1,2]. Thus, a good knowledge of the relation vibrational spectra/structure of silanols would undoubtedly be very useful to check these processes as well as the products which could be obtained from them. Unfortunately, silanols are prone to a rapid condensation producing siloxanes, and certain difficulties exist in recording their spectra.

A detailed experimental and theoretical vibrational study of stable molecules containing SiR_3 groups would be helpful to accomplish a reliable assignment of the vibrational spectra of those unstable alkylsilanols. For this task, alkylhalosilanes could prove useful: although they hydrolyse in the presence of water, their spectra are slightly contaminated by bands belonging to the condensation products. Dynamical parameters calculated in this way for those alkyl groups, including an average set of scale factors obtained for the force constants expressed in an adequate natural coordinate set, may be transferred to the corresponding alkylsilanols.

The chlorotrimethylsilane (CTMS) molecule has been the subject of numerous structural and spectroscopic studies during the last decades. Its molecular structure in the gas phase was experimentally described firstly by Iijima et al. [3] using the electron diffraction technique. Recently, Merke et al. [4], have analyzed the microwave spectrum of the molecule, comparing their experimental data with those obtained from different quantum chemical calculation methods, i.e., HF-SCF, MP2 and B3LYP, in conjunction with several basis sets. The structure of CTMS was also previously studied from a theoretical point of view by Gyeong Cho et al. [5], who applied the MM2 method to obtain values for both bond distances and angles. Later Wolff and Radeglia [6], carried out ab initio calculations at the HF/DZ2P level, in order to determine nu-

* Corresponding author. Tel.: +34 953 21 25 55; fax: +34 953 21 21 41.
E-mail address: fpartal@ujaen.es (F. Partal Ureña).

1386-1425/$ – see front matter © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.saa.2004.12.042

clear magnetic shielding constants of CTMS using the IGLO method.

The vibrational spectrum of CTMS has been the subject of several studies: in 1968 Bürger [7] recorded the IR and Raman spectra of chlorotrimethylsilane in gas and liquid phases, and the IR spectrum in CH_3CN solution. This work was one of the first attempts to carry out the assignment of the normal modes of the CTMS molecule. In 1980, Lazarev et al. [8] accomplished the compilation of the available experimental information, mainly coming from works performed by his group, about the vibrational spectra of organosilicon compounds including CTMS.

In order to study the effect of the deuteration on the chlorotrimethylsilane bands, located in the spectral region below 900 cm^{-1}, Höfler [9] recorded the IR and Raman spectra in the liquid phase, supporting it with the refinement of the valence force field used by him. Later, Durig and Jalillian [10] recorded the Raman spectra in gas phase for the chlorotrimethylsilane and its completely deuterated derivative. The observed frequencies were compared with those calculated by a normal coordinate analysis of the molecule. Furthermore, Ratcliffe and Waddington [11] recorded the inelastic neutron scattering spectrum of the molecule and carried out a mathematical treatment to deconvolute some of the bands corresponding to torsional modes, in such a way that they were able to assign the modes which could not be observed in previous works.

To the best of our knowledge, the last attempt of the assignment of the vibrational spectra of CTMS was made by Smith and Anderson [12]. Their assignment was based on the analysis of the band contours from the IR gas phase spectrum and the polarization data of the liquid Raman spectrum.

In spite of the number of previous studies (results of which are summarized in Table 1), there exist disagreements in the assignments of some normal modes in the vibrational spectra of CTMS, i.e., the ν_3 (methyl deformation), ν_5 (methyl rocking) and ν_8 (SiC deformation) normal modes of A_1 symmetry, all the A_2 normal modes, inactive in both IR and Raman spectra, and the ν_{16} and ν_{17} (both implying methyl deformations) and ν_{20} (methyl rocking) normal modes of E symmetry.

In this work a complete and reliable assignment of the vibrational spectra of chlorotrimethylsilane is proposed. Furthermore, we think that some of the patterns followed in the analysis and interpretation of the vibrational spectra of CTMS could be useful for the later vibrational study of other alkylsilane derivatives including alkylsilanols.

For this purpose, the liquid and gas IR as well as the liquid Raman spectra have been newly recorded and an appropriate mathematical treatment (based on the use of the spectral second derivative) of some complex bands was performed. The proposed assignment has been supported by SQM calculations using a GQFF expressed in an adequate natural coordinates set [13] and starting from theoretical values of the force constants obtained by DFT methods, once transformed

Table 1
Previous assignments of the vibrational spectra of chlorotrimethylsilane

Mode	Bürger [7]	Lazarev et al. [8]	Höfler [9]	Durig and Jalillian [10]	Smith and Anderson [12]
A_1					
ν_1	2971	2974	2970	2978	2977
ν_2	2903	2907	2902	2908	2912
ν_3	1409	1412	1412	1421	1415
ν_4	1266	1263	1260	1264	1260
ν_5	759	844	852	890[a]	767
ν_6	640	636	635	638	640
ν_7	487	470	470	485	487
ν_8	242	242	236	228	228
A_2					
ν_9	2971	2974	2970	2978[a]	2977
ν_{10}	1409	1412	1412	1421[a]	1415
ν_{11}	759	732	–	705[a]	–
ν_{12}	–	–	–	202[a]	–
E					
ν_{13}	2971	2974	2970	2978	2977
ν_{14}	2971	2974	2970	2971	2977
ν_{15}	2903	2907	2902	2908	2912
ν_{16}	1456	1412	1412	1421	1415
ν_{17}	1456	1412	1412	1421	1415
ν_{18}	1286	1252	1260	1258	1260
ν_{19}	849	854	848	853	857
ν_{20}	849	763	760	758	857
ν_{21}	700	699	695	696	700
ν_{22}	236	236	242	239	239
ν_{23}	187	187	188	186	186
ν_{24}	–	–	–	204	–

[a] Calculated.

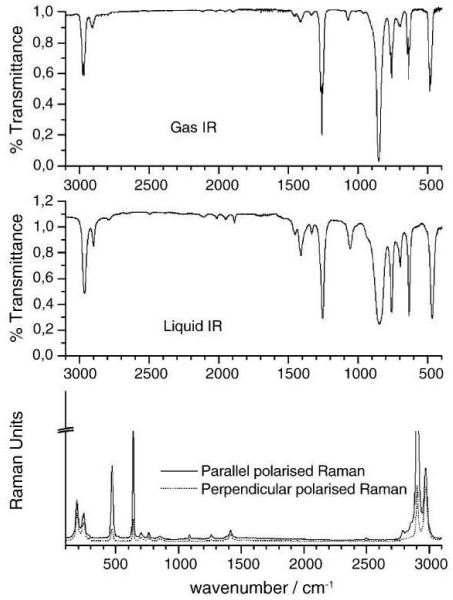


Fig. 1. IR in the gas phase (a), IR in the liquid phase (b) and Raman in the liquid phase (c) spectra of chlorotrimethylsilane.

to the above mentioned natural coordinates set. In order to get the best possible fitting of the theoretical frequencies to those from the recorded spectra, refinements of the used scale factors were taken into account. With the final force constants set thus obtained, the IR and Raman spectra were reproduced and compared with both theoretical values for the isolated molecule and those experimentally gathered.

2. Experimental details

The commercial chlorotrimethylsilane samples (>99% ABCR) were used directly in the recording of all the spectra at room temperature and without previous purification.

IR spectra in the 300–4000 cm^{-1} range for CTMS in liquid and gas phases were recorded with an FT-IR Bruker Vector 22 spectrophotometer, equipped with a Globar source and a DGTS detector, using a standard liquid cell and a gas cell (10 cm pathlength) both equipped with CsI windows. All the spectra were obtained with a resolution of 1.0 cm^{-1} and 50 scans.

Raman spectrum in liquid phase were recorded with a Bruker RF100/S FT-Raman spectrometer, equipped with a Nd:YAG laser (excitation line 1064 nm, 600 mW of laser power) and a cooled Ge detector at liquid nitrogen temperature, using a standard liquid cell. The spectrum was recorded with a resolution of 4.0 cm^{-1} and 200 scans.

In Fig. 1, the recorded infrared spectra in both pure liquid and gas phases and the Raman spectrum in pure liquid for CTMS are shown.

3. Computational details

A mathematical treatment of the vibrational spectra of CTMS in the spectral ranges, for which an assignment is not unambiguous, was performed calculating the second spectral derivative of their intensities. For this task, a standard Savitzky-Golay filter was used, fitting our set of experimental points to a polynomial of third order.

Theoretical calculations were performed with GAUSSIAN 98 [14] running on a Digital Alpha Server 4100, using Becke's three-parameter exchange functional (B3) [15] together with the Lee et al. [16] correlation functional (LYP). Two basis sets were used at this B3LYP level: On one side, the standard split-valence 6-31G* [17] set and on the other, a DZP+diff set constructed from the double zeta set of Huzinaga [18], Dunning and Hay [19,20], namely Si,Cl(11s7p/6s4p), C(9s5p/4s2p) and H(4s/2s), augmented with one set of d polarization functions $\alpha_d(Si) = 0.5$, $\alpha_d(C) = 0.75$, $\alpha_d(Cl) = 0.75$ and another one of p polarization functions for H [$\alpha_p(H) = 0.75$], as well as one set of diffuse functions for H, C and Cl [$\alpha_s(H) = 0.048273$, $\alpha_p(C) = 0.034$, $\alpha_p(Cl) = 0.05087$ and $\alpha_s(Cl) = 0.05048$].

DFT/B3LYP/6-31G* and DFT/B3LYP/DZP+diff theoretical levels were chosen for our vibrational calculations because of the good relation known between the quality of their results in reproducing vibrational experimental frequencies (improved when SQM calculations are taken into account) and the computational cost required.

Force constants obtained at these levels of calculation, expressed as usually in cartesian coordinates, were used to build a force constants matrix expressed in natural coordinates. These natural coordinates and a scale factors set for the force constants expressed in function of them have been defined for the chlorotrimethylsilane molecule, as proposed by Fogarasi et al. [13]. Table 1S of supplementary material shows these natural coordinates set and the atom numbering is displayed in Fig. 2.

MOLVIB program [21,22] was used for the normal modes analysis, the scaling of the force constants and the later refinement of the scale factors. That was made fitting as close as possible the theoretical frequencies of the different normal modes calculated with the DFT methods to those experimental obtained from the vibrational spectra recorded in this work.

4. Results and discussion

4.1. Geometry

The chlorotrimethylsilane molecule, Fig. 2, is a symmetric top belonging to the symmetry point group C_{3v}.

Merke et al. [4], in addition to the experimental geometry (r_o, r_s) obtained by microwave spectroscopy, calculated theoretical values for the structure (r_e) of CTMS, using different methods, i.e., HF, MP2 and B3LYP, in conjunction with sev-

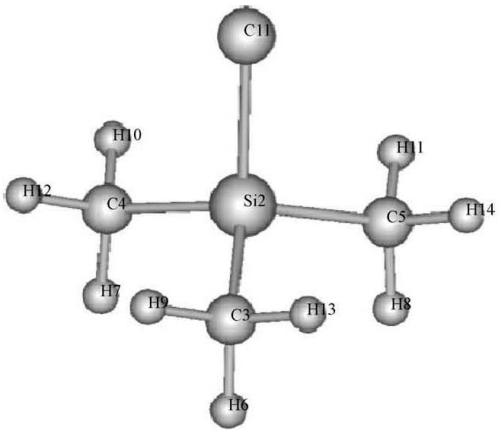


Fig. 2. Atom numbering for chlorotrimethylsilane.

eral basis sets. However, calculations using the DZP+diff basis set were not performed there with any theoretical method. Here we report results of the B3LYP and MP2 methods with the popular standard split-valence 6-31G* basis set and the DZP+diff (described in Section 3). The latter gave fair results in the calculation of vibrational spectra of related molecules [23]. The results obtained for equilibrium bond lengths and all the valence bond angles of CTMS are shown in Table 2. Clearly, taking into account the decimal rounded, our results for the B3LYP/6-31G* calculation level are the same as those by Merke et al. [4]. In general, the bond distances calculated at MP2/DZP+diff are closer to the experimental values than any of those calculated in ref. [4], with exception of the distance Si–C, calculated 0.001 Å higher with MP2/DZP+diff than with the best results in ref. [4], i.e. MP2/6-311G(2d,p) or 6-311G+G(2d,p). As regards to valence bond angles, results from the double zeta basis are only a bit less close to those experimentally determined (<0.5° in any case) than those from the split-valence basis mentioned above.

Hence, as geometric parameters for CTMS theoretically calculated are close enough to those experimentally determined, empirical corrections to the calculated structure will not be taken into account in our vibrational study.

4.2. Vibrational analysis

According to its C_{3v} geometry, normal modes of CTMS are arranged by symmetry species as follows: $8A_1 + 4A_2 + 12E$. Vibrations belonging to A_1 and E irreducible representations are active in both IR and Raman spectra while the A_2 modes are inactive in both of them.

4.2.1. Theoretical and experimental data

The two basis sets used within the B3LYP approximation give close values of the vibrational frequencies. Noticeably, some quantitative changes have been observed, since some normal modes change the order in which they are calculated when going from 6-31G* to DZP+diff. Nevertheless, after the refinement of the scale factors at both levels of theory, all reach the same order, exception made of ν_5 and ν_{19}, as discussed below.

In order to elucidate the effect of the basis set on the arrangement of vibrational frequencies, MP2 and HF calculations were also performed with both basis sets. These results are presented in Table 2S of supplementary material.

Since B3LYP/DZP+diff basis set seems to be more accurate for the vibrational analysis of this kind of compounds [23], we will refer to the theoretical frequencies calculated at this level when discussing the assignment of the vibrational spectra of CTMS, unless otherwise is pointed out.

The unit value of all scale factors was taken as a starting point in the refinement for the scale factors related to the natural coordinates defined. This allows us to obtain a set of

Table 2
Comparison between the experimental and theoretical structures of CTMS

	Experimental	Theoretical			
	Merke et al. [4][a]	B3LYP		MP2	
		6-31G*	DZP+diff	6-31G*	DZP+diff
Si—Cl	2.06728	2.11080	2.11183	2.08557	2.07886
Si—C	1.86060	1.88145	1.87468	1.87415	1.86505
C—H_α[b]	1.099[c]	1.098	1.099	1.095	1.098
C—H_β[b]	1.097[c]	1.095	1.097	1.094	1.096
Cl—Si—C	1.076	1.07.3	1.070	107.5	107.2
C—Si—C	–	111.6	111.8	111.3	111.7
H_α—C—H_β[b]	–	107.9	107.9	108.0	107.8
H_β—C—H_β[b]	–	107.9	107.8	107.9	107.7
Si—C—H_α[b]	110.2[c]	110.5	110.6	110.5	110.9
Si—C—H_β[b]	110.9[c]	111.2	111.3	111.2	111.2

Distances in angstroms and angles in degrees.
[a] Data obtained from microwave spectra.
[b] Data from the modified ab initio calculations (see ref. [5]).
[c] H_α: hydrogens 6–8 (see Fig. 2); H_β: hydrogens 9–14 (see Fig. 2).

Table 3
Experimental and scaled frequencies (in cm^{-1}) for chlorotrimethylsilane, assignment of its vibrational spectra to the normal modes of the molecule and comparison with those from previous works

Mode	This work					Previous works[b]		Description[e]
	Experimental			Scaled DFT/B3LYP		Durig and Jalillian[c] [10]	Smith and Anderson[d] [12]	
	Gas IR	Liquid IR	Liquid Raman	6-31G*	DZP+diff			
A_1								
ν_1	2970 vs	2963[a]	2970 s, dp	2967	2968	2978	2977	ν_{CH}
ν_2	2909 m	2902 m	2903 vs, p	2898	2894	2908	2912	ν_{CH}
ν_3	–	1421 sh, w	–	1424	1425	1421	1415	$\delta^{as}_{CH_3}$
ν_4	1262 br	1275[a]	1273 w, p	1266	1267	1264	1260	$\delta^{s}_{CH_3}$
ν_5	853 vs	848 vs	851 vw, pp	851	850	890[+]	767	ρ_{CH_3}
ν_6	643 s	636 s	638 s, p	640	638	638	640	ν_{SiC}
ν_7	484 s	471 s	469 s, p	470	471	485	487	ν_{SiCl}
ν_8	–	–	228[a] sh, p	227	228	228	228	$\delta^{s}_{SiC_3}$
A_2								
ν_9	–	–	–	2979	2979	2978[+]	2977	ν_{CH}
ν_{10}	–	–	–	1400	1400	1421[+]	1415	$\delta^{as}_{CH_3}$
ν_{11}	–	–	–	660	670	705[+]	–	ρ_{CH_3}
ν_{12}	–	–	–	156	152	202[+]	–	τ_{SiC}
E								
ν_{13}	2979 s	2974[a]	2970 s, dp	2980	2981	2978	2977	ν_{CH}
ν_{14}	2970 vs	2963 [a]		2964	2966	2971	2977	ν_{CH}
ν_{15}	2909 m	2902 m	2903 vs, p	2896	2894	2908	2912	ν_{CH}
ν_{16}	1414 m	1414 m	1415 w, dp	1413	1412	1421	1415	$\delta^{as}_{CH_3}$
ν_{17}	–	–	–	1407	1408	1421	1415	$\delta^{as}_{CH_3}$
ν_{18}	1262 br	1255[a]	1260 w, dp	1259	1258	1258	1260	$\delta^{s}_{CH_3}$
ν_{19}	853 vs	848 vs	851 vw, pp	854	849	853	857	$\rho_{CH_3} + \nu_{SiC}$
ν_{20}	761 s	760 s	762 w, dp	760	763	758	857	$\rho_{CH_3} + \nu_{SiC}$
ν_{21}	698 m	696 m	700 w, dp	686	690	696	700	ρ_{CH_3}
ν_{22}	–	–	243[a] m, dp	246	245	239	239	$\delta^{as}_{SiC_3} + \rho_{CH_3}$
ν_{23}	–	–	187 m, dp	183	184	186	186	$\delta_{SiC_3} + \delta^{as}_{SiC_3}$
ν_{24}	–	–	–	171	174	204	–	τ_{SiC}

[a] Obtained after the calculation of the second derivatives in these spectral regions.
[b] Experimental data used in the calculation for ν_{12} and ν_{24} from INS spectra (cited in text [11]).
[c] Experimental data from Raman spectrum in the gas phase, except: (+) values calculated from a normal coordinates analysis.
[d] Assignment based in the IR spectrum in the gas phase and Raman polarization data (see ref. [12]).
[e] Contributions less than 15% have not been taken into account.

scale factors exclusively optimised for this kind of alkylsilyl derivatives.

The experimental frequencies and relative intensities corresponding to the observed bands in the IR (in the gas and liquid phases) and Raman (in the liquid phase) spectra recorded in this work for the chlorotrimethylsilane molecule are listed in Table 3. Band positions from the IR spectrum in liquid phase were taken as reference for the procedure of refinement of the scale factors set, and we will refer to them during our discussion. This is due to the fact that the vibrational spectra in liquid phase, IR and Raman, show more bands than the IR spectrum in gas phase. In addition, the difference between the values of the frequencies of each band appearing in the recorded spectra in both phases and obtained from the same technique, i.e., IR, are usually small.

4.2.2. Assignment

For the sake of clarity, the analysis of the vibrational spectra of CTMS has been divided into several regions. Our discussion will be focused on the less reliable parts of the vibrational assignments appearing in the literature [7–12].

In the C–H asymmetric stretchings region, it is possible to observe a broad band centred at 2964 cm^{-1} in the IR spectrum in the liquid phase, two peaks at 2979 and 2970 cm^{-1} in the IR spectrum in the gas phase and a band at 2970 cm^{-1} in the Raman spectrum in the liquid phase. The band at 2964 cm^{-1} in the IR spectrum of the liquid phase shows complex shape and the assignment of its components is controversial. When the second derivative of the spectrum is obtained for this region, the curve is clearly resolved into two peaks, one at 2974 cm^{-1} and another at 2963 cm^{-1}, as can be seen in Fig. 3a. Thus, at first, the high frequency peak may be assigned to the ν_{13} normal mode whose frequency was calculated at 2981 cm^{-1} after the refinement, and the second one to both ν_1 and ν_{14} normal modes, which are calculated at 2968 and 2966 cm^{-1}, respectively, after the refinement. The Raman and IR inactive A_2 mode ν_9 is calculated at 2979 cm^{-1} (see Table 3). These results lead to a improvement in the description of this spec-

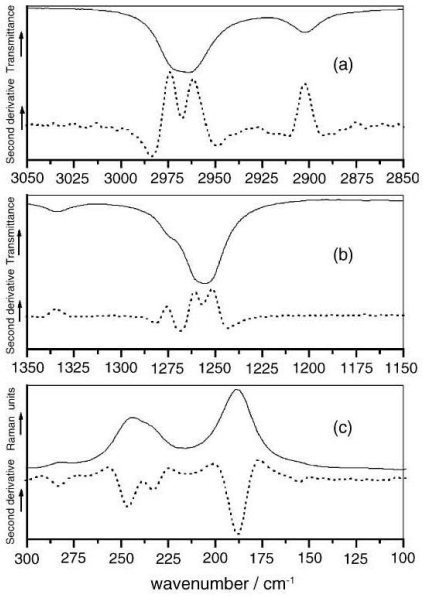


Fig. 3. Graphical representation of the second derivative of the spectral intensity (dotted line) for some complex bands in the IR in the liquid (a and b) and in the Raman in the liquid phase (c) spectra (solid line).

tral region in respect of those proposed in previous studies [7–10,12].

The next spectral region in discussion is that where the bands corresponding to the asymmetric methyl deformations appear. Normal modes ν_3 (A_1), ν_{10} (A_2) and ν_{16} and ν_{17} (E) have been assigned by several authors to one band around 1415 cm^{-1} (see Table 1). Nevertheless, Bürger [7] assigned ν_3 and ν_{10} to a band at 1409 cm^{-1} while ν_{16} and ν_{17} were assigned to one another appearing at 1456 cm^{-1}.

In the IR spectrum in the liquid phase we have observed a band in that region with a peak at 1414 cm^{-1} and a shoulder at 1421 cm^{-1}. Taking into account the data from the Raman spectrum in the liquid phase, which shows a depolarised band at 1415 cm^{-1}, it may be concluded that the normal modes ν_{16} and ν_{17} of E symmetry of CTMS would be those corresponding to the band at 1414 cm^{-1} in the IR spectra both in the liquid and gas phases. However, the theoretically calculated IR intensity for ν_{17} in gas phase is negligible and hence the observed band in the IR spectrum at 1414 cm^{-1} should be assigned to ν_{16}. Nevertheless, since ν_{17} has a theoretical Raman activity in the gas phase much higher than ν_{16}, it would also be reasonable that the band observed at 1415 cm^{-1}(dp) in the Raman spectrum in the liquid phase may be assigned to the ν_{17} normal mode of chlorotrimethylsilane. Having a look at theoretical calculations (both before and after the refinement), this last assignment may be controversial because ν_{17} is predicted at a lower frequency than ν_{16}. Thus, we think it is better to assign the band at 1414 cm^{-1} (after the refinement at 1412 cm^{-1}) only to the ν_{16} normal mode of CTMS.

In addition, the shoulder observed at 1421 cm^{-1} (IR of the liquid phase) is assigned to the normal mode ν_3. This assignments supported by the fact that this normal mode is predicted to be almost inactive in Raman, may not be observed in the recorded spectrum in liquid phase. On the other hand, the A_2 normal mode ν_{10} (Raman and IR inactive) is predicted at 1400 cm^{-1}.

Below lies the region of the symmetric deformation modes of the methyl groups. Experimental spectra show two bands at 1260 cm^{-1}(dp) and at 1273 cm^{-1} (p) in the Raman of the liquid phase and a broad band in the IR of the liquid, centred at 1255 cm^{-1} and with a shoulder at 1275 cm^{-1}; likewise, an intense band at 1262 cm^{-1} appears in the IR spectrum in the gas phase. However, the calculation of the second derivative of the IR spectrum of the liquid in this region reveals the presence of three peaks under the curve (Fig. 3b). One of them is located under the shoulder, the second at 1261 cm^{-1} and the third at 1255 cm^{-1}.

Theoretical calculations predict the existence of only two normal modes there, i.e. the A_1 normal mode ν_4 and, at lower frequency, the E normal mode ν_{18}. It is clear that the A_1 mode (ν_4) has to be assigned to the shoulder at 1275 cm^{-1} in the IR spectrum and ν_{18} (E) to the band appearing at 1255 cm^{-1}.

The band at 1261 cm^{-1}, may be assigned to hexamethyldisiloxane (HMDSO) (see Table 4), a product of the condensation reaction of chlorotrimethylsilane, which presence could also be demonstrated by the band appearing at 1059 cm^{-1} [2,8] (see Table 4).

The next spectral region to be studied involves the normal modes corresponding to the methyl rockings. From the IR spectrum in the liquid phase, it may be observed, in going from higher to lower frequencies in this spectral region, first, a broad and very intense band centred at 848 cm^{-1}. Second, a strong band at 760 cm^{-1}, and then, a band with medium intensity at 696 cm^{-1}. Five normal vibrations corresponding to the rocking modes of methyl groups should appear in this spectral region, i.e., ν_5 (A_1), ν_{11} (A_2), ν_{19} (E), ν_{20} (E) and ν_{21}

Table 4
Overtones, combination bands and impurity bands observed in the vibrational spectra of CTMS

Gas phase IR	Liquid phase IR	Description
–	2790 vw	$\nu_{14} - \nu_{24}$
–	2498 vw	$\nu_1 - \nu_7$
2118v w	2112 vw	$\nu_{16} + \nu_{21}$
2022 vw	2016 w	$\nu_{18} + \nu_{20}$
1957 w	1951 w	$\nu_{18} + \nu_{21}$
1899 w	1890 w	$\nu_3 + \nu_7$
1456 m	1454 w	$\nu_{20} + \nu_{21}$
1336 w	1335 w	$2\nu_{11}$
–	1261[a]	Impurity HMDSO[b]
1074 s	1058 m	Impurity HMDSO[b]

[a] Obtained after the calculation of the second derivative of the spectral intensity in this zone.
[b] Hexamethyldisyloxane.

(E). Different assignments for ν_5, ν_{11} and ν_{20} normal modes were proposed in previous studies, while they coincide in the assignment of the ν_{19} and ν_{21} (see Table 1).

The broad and very intense band at 848 cm^{-1} in the IR spectrum of the liquid phase has previously been assigned to ν_{19} (E) in refs. [7–10,12]. However, DFT calculations predict the presence of two modes, i.e., ν_5 and ν_{19}, in this region.

In this case, there exist discrepancies between values calculated depending on the basis set used. Thus, ν_5 (A_1) and ν_{19} (E) frequencies after scaling are 851 and 854 cm^{-1}, at the B3LYP/6-31G* level (which agrees with the order proposed by Lazarev et al. [8]), and 850 and 849 cm^{-1} at the B3LYP/DZP+diff level (the order proposed by Höfler [9]). As stated above, we consider calculations with the DZP+diff basis more reliable. In any case, these two normal modes for CTMS must be assigned to the only one band observed in this region in both the IR and Raman spectra. The complexity of this spectral region is due to: (1) the width of the IR band, (2) the partial polarization of the band observed in the Raman spectrum, and (3) the possible contribution to its shape of rocking modes of HMDSO (which has a strong band in its IR spectrum in the liquid phase in this region). These factors make difficult the experimental determination of the positions of the ν_5 and ν_{19} modes. In this case, the second derivative cannot help us to solve this problem.

In addition, ν_{11} (A_2) is predicted at 670 cm^{-1}, in contrast with previous works that always assigned this mode above 700 cm^{-1}. Our value for ν_{11} (A_2) allows us to assign the band at 1335 cm^{-1} in the IR spectrum in the liquid phase and at 1336 cm^{-1} in the IR spectrum in the gas phase to the first overtone of this normal mode. All the bands observed in the IR spectra (in both the liquid and gas phases) corresponding to overtones and combinations of CTMS are shown in Table 4, along with those corresponding to HMDSO impurity.

The last region discussed includes the low frequency modes corresponding to the Si–C bond torsions and to the SiC_3 group rockings and deformations. A depolarized broad band at 243 cm^{-1} observed in the Raman spectrum of the liquid phase was assigned to the asymmetric SiC_3 deformation, ν_{22} (E), by previous authors [7–10,12]. Resolution of this contour by the second derivative analysis shows that close to the peak at 243 cm^{-1} appears another one at 228 cm^{-1} (Fig. 3c), only observed from the Raman spectrum of the gas phase in previous works [10,12] and assigned to ν_8 (A_1) in accordance with them.

As in previous works, we have not observed any band below 180 cm^{-1} in either the IR or the Raman spectra. In order to include frequency values for the Si–C bond torsional modes into the scale factor refinement procedure in this work, we took the values assigned by Ratcliffe and Waddington [11] from their analysis of the INS spectrum of this chemical species. They observed a very strong band centred at 170 cm^{-1} that after a adequate mathematical analysis was resolved into three peaks, one at 188 cm^{-1} assigned to the normal mode ν_{23} (also observed in the Raman spectra), other at 170 cm^{-1} assigned to ν_{24} (E) and the third at 157 cm^{-1} assigned to ν_{12} (A_2). Theoretical values obtained for ν_{24} and ν_{12} after the refinement are in accordance with those from INS data.

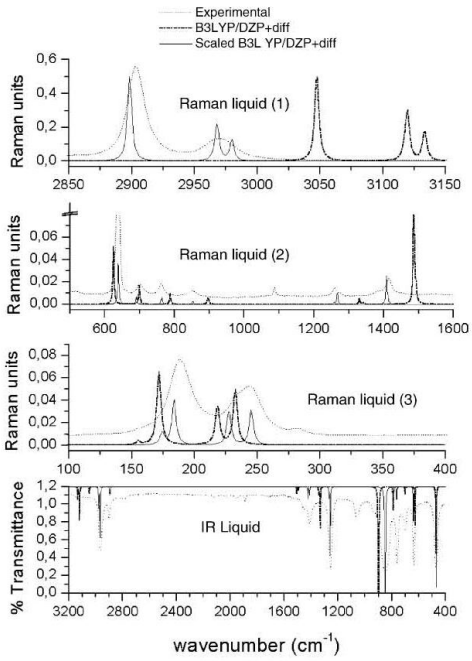


Fig. 4. Comparison between the observed IR and Raman spectra in the liquid phase and the spectra calculated before and after the refinement of the scale factors for chlorotrimethylsilane at B3LYP/DZP+diff.

Frequency values of all the fundamentals calculated after the scale factor refinement procedure (based upon the B3LYP force fields) and the description of each normal mode of CTMS are shown in Table 3. In addition, in this Table are

Table 5
Scale factors obtained for CTMS after the refinement procedure

Interaction	Initial value	Final value B3LYP/6-31G*	Final value B3LYP/DZP+diff
Si—C stretching	1.000	1.064	1.030
Si—Cl stretching	1.000	1.005	1.050
C—H stretching	1.000	0.904	0.911
CH_3 symmetric deformation	1.000	0.889	0.936
CH_3 antisymmetnic deformation	1.000	0.896	0.945
CH_3 rocking	1.000	0.859	0.907
SiC_3 symmetric deformation	1.000	1.112	1.076
SiC_3 antisymmetric deformation	1.000	0.998	0.870
SiC_3 rocking	1.000	1.303	1.273
SiC torsion	1.000	1.229	1.314

Table 6
Frequencies obtained for the vibrational spectrum of CTMS from scaling with different sets of scale factors

Mode	Scaled B3LYP/DZP+diff	Scaled B3LYP/6-31G*	Rauhut and Pulay s.f. [24]	Kalincsák and Pongor s.f. [25]
A_1				
ν_1	2968	2967	2991	2983
ν_2	2894	2898	2922	2914
ν_3	1425	1424	1440	1440
ν_4	1267	1266	1281	1282
ν_5	852	852	878	870
ν_6	638	640	601	636
ν_7	471	470	450	482
ν_8	228	227	217	236
A_2				
ν_9	2979	2979	3003	2995
ν_{10}	1400	1400	1415	1413
ν_{11}	670	661	693	672
ν_{12}	152	156	125	128
E				
ν_{13}	2981	2980	3004	2996
ν_{14}	2966	2964	2988	2980
ν_{15}	2894	2896	2919	2911
ν_{16}	1412	1413	1429	1426
ν_{17}	1408	1407	1422	1420
ν_{18}	1258	1259	1272	1274
ν_{19}	853	856	872	871
ν_{20}	763	761	766	763
ν_{21}	690	687	674	689
ν_{22}	245	246	227	249
ν_{23}	184	183	168	183
ν_{24}	174	171	139	142
rms (cm^{-1})	4.38	4.19	22.72	16.24
rms (cm^{-1})[a]	4.36	4.41	21.52	14.25

[a] Without taking into account torsional modes 12 and 24.

included, for comparison, the two last assignments appearing in the literature for the molecule [10,12].

It can be seen there that exist a good final agreement between the experimental (from CTMS in the liquid phase) and theoretical (after refinement) frequency values.

The spectral profiles were calculated from the theoretical data using MOLVIB program [20,21]. It is possible to observe that the theoretical spectra (after refinement) fit appreciably well also the experimental relative intensities. For comparison, the experimental and theoretical (both before and after the refinement) IR and Raman spectra are shown in Fig. 4.

Scale factors obtained are shown in Table 5, and the frequencies produced by different scale factor sets are listed in Table 6, along with those obtained when using other sets of scale factors appearing in the literature. As expected, rms deviations in this work are substantially lower than those obtained using the scale factors sets from previous works.

5. Conclusions

The revision of the vibrational spectra of chlorotrimethylsilane carried out in this work resulted in a reassignment of several spectral bands, i.e., ν_3 (methyl deformation), ν_5 (methyl rocking) and ν_8 (SiC deformation) normal modes of A_1 symmetry, as well as ν_{16}, ν_{17} (methyl deformations) and ν_{20} (methyl rocking) normal modes of E symmetry. New values of vibrational frequencies were predicted for A_2 normal modes, inactive in both the IR and Raman spectra. The description of the asymmetric CH stretching spectral region has also been improved.

The use of the second derivative of the spectral intensity has allowed us to elucidate the complex shape of the bands observed in three different regions of its vibrational spectrum, i.e., around 2960 and 1260 cm^{-1} in the IR, and 240 cm^{-1} in the Raman, both in the liquid phase.

The optimised geometry at the MP2/DZP+diff level has been calculated for the first time in this work. Geometry parameters obtained with this method are closer to the experimental parameters than those from MP2 calculations with different basis sets from the earlier studies. B3LYP method has been chosen for the calculation of the vibrational spectra, with two different basis sets, i.e. DZP+diff and 6-31G*. The application of the SQMFF procedure and the refinement of the scale factors resulted in a fair description of the IR and Raman spectral profile of CTMS.

The two sets of scale factors obtained for CTMS in this work (one for each basis set used) may be used for the theoretical simulation of vibrational spectra of larger simi-

lar molecules whose spectral information is incomplete or scarce.

Acknowledgments

M. Montejo thanks the Fundación Ramón Areces for a Ph.D. grant supporting this work. The authors thank Prof. Tom Sundius his permission for using MOLVIB as well as his kindly help, Francisco Hermoso for his help in the recording of spectra, and Barbara Muik for helpful discussions.

Appendix A. Supplementary material

Supporting information associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.saa.2004.12.042.

References

[1] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing, Academic Press, 1989.
[2] Y.S. Li, K. Le, Spectrochim. Acta A 60 (2004) 927–931.
[3] T. Iijima, T. Shimoda, H. Hattori, J. Mol. Struct. 350 (1995) 57–61.
[4] I. Merke, W. Stahl, S. Kassi, D. Petitprez, G. Wlodarczak, J. Mol. Spectrosc. 216 (2002) 437–446.
[5] S. Gyeong Cho, R.J. Unwalla, F.K. Cartledge, S. Profeta Jr., J. Comp. Chem. 10 (1989) 832–849.
[6] R. Wolff, R. Radeglia, J. Mol. Struct. (Theochem.) 313 (1994) 111–119.
[7] H. Bürger, Organomet. Chem. Rev. A 3 (1968) 425–468.
[8] A.N. Lazarev, I.S. Ignatyev, T.F. Tenisheva, Vibrations of Simple Molecules Containing Si—O Bonds, Nauka Publishers, Leningrad, 1980.
[9] F. Höfler, Z. Naturforch. 27a (1972) 760–768.
[10] J.R. Durig, M. Jalillian, Appl. Spectrosc. 33 (1979) 364–371.
[11] C.I. Ratcliffe, T.C. Waddington, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 72 (10) (1976) 1840–1851.
[12] A.L. Smith, D.R. Anderson, Appl. Spectrosc. 38 (6) (1984) 822–834.
[13] G. Fogarasi, P. Pulay, in: J.E. Durig (Ed.), Vibrational Spectra and Structure, vol. 14, Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 125.
[14] M. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Peterson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johson, W. Chen, M.W. Wong, L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople Gaussian 98 Revision A.7, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1998.
[15] A.D.J. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648–5652.
[16] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785–789.
[17] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, Ab Initio Molecular Orbital Theory, Wiley, 1986.
[18] S. Huzinaga, J. Chem. Phys. 42 (1965) 1293–1302.
[19] T.H. Dunning, J. Chem. Phys. 53 (1970) 2823–2833.
[20] T.H. Dunning, P.J. Hay, in: H.F. Schaefer (Ed.), Modern Theoretical Chemistry, vol. 3, Plenum Press, New York, 1977, pp. 1–27.
[21] T. Sundius, J. Mol. Struct. 218 (1990) 321–326.
[22] T. Sundius, MOLVIB: A Program for Harmonic Force Field Calculation, QCPE Program No. 604, 1991.
[23] I.S. Ignatyev, F. Partal, J.J. López González, T. Sundius, Spectrochim. Acta A 60 (2004) 1169–1178.
[24] G. Rauhut, P. Pulay, J. Phys. Chem. 99 (1995) 3093–3100.
[25] F. Kalincsák, G. Pongor, Spectrochim. Acta A 58 (2002) 999–1011.



The vibrational spectra of $(CH_3)_3SiX$ (X=H,F,Br) molecules, revisited. Transferable scale factors sets for methylsilane derivatives.

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, J.J. López González

Spectrochimica Acta, Part A 62 (**2005**) 1058.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Spectrochimica Acta Part A 62 (2005) 1058–1069
SPECTROCHIMICA ACTA PART A
www.elsevier.com/locate/saa

The vibrational spectra of $(CH_3)_3SiX$ (S = H, F, Br) molecules, revisited Transferable scale factor sets for methylsilane derivatives

M. Montejo, F. Partal Ureña, F. Márquez*, J.J. López González

Departamento de Química Física y Analítica., Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Campus Universitario "Las Lagunillas". Ed. B-3, 23071 Jaén, Spain

Received 11 March 2005; received in revised form 12 April 2005; accepted 14 April 2005

Abstract

The joint experimental and theoretical study of the vibrational spectra of the molecular series $(CH_3)_3SiX$ (with X = H, F and Br) is carried out. Data from newly recorded IR and Raman spectra for the bromo derivative, experimental data obtained previously for the remaining species, DFT theoretical calculations and the use of the SQMFF procedure have allowed us to propose common patterns and to unify criteria in their assignment. In addition, two sets of averaged scale factors for the B3LYP force field obtained with two different basis sets (6-31G* and DZP + diff) have been proposed for the common bulky moiety of that molecular series. These parameters were used successfully in order to reproduce the frequency of the bands assigned to the $(CH_3)_3Si$– group in the vibrational spectra of the corresponding silanolic and methoxy derivatives, i.e., trimethylsilanol and methoxytrimethylsilane, proving their transferability.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Halogen alkylsilanes; Scale factors; IR; Raman; Vibrational spectra

1. Introduction

Sol–gel processes are commonly used for the production of ceramics, glasses, films, fibers, monodispersing powders, etc., from organosilicon compounds [1]. Since the vibrational spectroscopy, i.e., IR and Raman techniques, is currently being used for monitoring them [2–10], a deep knowledge of the vibrational spectra of the species taking part in the reactions occurring in that kind of processes is required.

It is well-known that silanols are important intermediates in that type of reactions. The bands of the SiOH group are of capital importance for monitoring these reactions by spectroscopic methods. However, the bands corresponding to the alkyl groups at silicon modes appear in the same spectral region than those belonging to the deformation of the silanolic group and to the Si–O stretching. Furthermore, silanols are highly reactive species and are prone to polycondensation giving siloxanes.

These facts cause their individual vibrational analysis and the obtaining of reliable data on their IR and Raman spectral assignment to be difficult tasks. Therefore, some uncertainties arise when applying IR and Raman techniques to the monitoring of the sol–gel processes aforementioned [1–10].

The study of related, although more simple and stable, molecular species having the same or similar bulky moieties could be helpful to achieve a better description (or prediction) of the skeletal modes in silanols, which may be obtained applying a set of scale factors for the force constants transferred from more simple and stable molecular species. Trialkylsilyl derivatives of the type R_3SiX, X being a hydrogen or halogen atom, may be appropriate for this task.

A thorough experimental and theoretical revision of the vibrational spectra of chlorotrimethylsilane (CTMS) was previously accomplished by us [11]. In this paper, detailed revisions of the vibrational spectra of the series $(CH_3)_3Si–X$ (X = H, F, Br) have also been carried out, following similar patterns for the whole set.

A number of works studying the vibrational spectra of these compounds, namely trimethylsilane (TMS),

* Corresponding author. Tel.: +34 953 21 21 62; fax: +34 953 21 21 41.
E-mail address: fmarquez@ujaen.es (F. Márquez).

1386-1425/$ – see front matter © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.saa.2005.04.003

fluorotrimethylsilane (FTMS) and bromotrimethylsilane (BTMS) were reported previously [12–15]. Studies of their molecular structure also exist [16–22].

For BTMS, new IR (gas and liquid) and Raman (liquid) spectra has been recorded and analysed using the results of DFT theoretical calculations and the application of the SQMFF procedure proposed by Pulay et al. [23,24].

Vibrational data were taken from previous experimental studies: for TMS from refs. [17] and [18] and for FTMS from refs. [20] and [21]. The assignment of these spectra was carried out taking into account previous assignments for CTMS and BTMS.

This has allowed us to unify the treatment of the experimental features observed in their IR and Raman spectra, as well as their theoretical analysis, and to propose the reassignment of several IR and Raman bands for each compound of the series. Moreover, two sets of averaged scaled factors for their molecular force fields have been obtained.

In order to test the reliability of these last parameters for fulfilling the aim of this work, they have been transferred in order to reproduce the position of the bands corresponding to the $(CH_3)_3Si–$ group in the vibrational spectra for trimethylsilanol [25,26] and methoxytrimethylsilane [27]. Thus, obtained results show better accordance with experimental data compared to calculations which use the scale factor available in the refs. [28,29].

2. Experimental details

The samples of bromotrimethylsilane (>99%) were purchased from ABCR, and the IR and Raman spectra were recorded without any further purification.

A FT-IR Bruker Vector 22 spectrophotometer, equipped with a Globar source and a DGTS detector, was used to record the IR spectra in liquid and gas phases, by using a standard liquid cell and a gas cell (10 cm pathlength) both equipped with CsI windows. All the spectra were obtained in the range from 300 to 4000 cm^{-1} with a resolution of 1.0 cm^{-1} and with 50 scans.

Raman spectra in liquid phase of bromotrimethylsilane were recorded with a Bruker RF100/S FT-Raman spectrometer equipped with a Nd:YAG laser (excitation line 1064 nm) and a cooled Ge detector at liquid nitrogen temperature. A standard liquid cell, with a resolution of 1.0 cm^{-1} was used with 200 scans.

3. Computational details

Theoretical calculations were performed using GAUSSIAN 98 [30] running on a Digital Alpha Server 4100. Becke's three-parameter exchange function (B3) [31] together with Lee, Yang and Parr's correlation function (LYP) [32] was used.

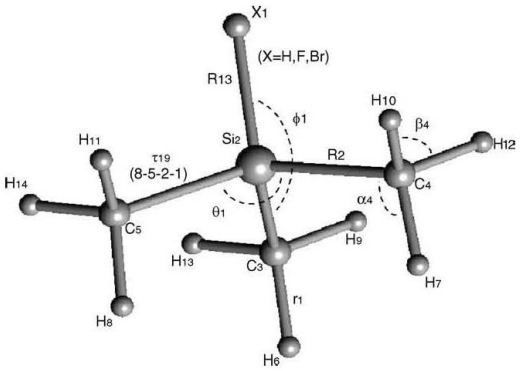


Fig. 1. Atom numbering and internal coordinates definition for all trimethylsilyl derivatives into study.

Two basis sets were tried at this B3LYP level. The standard split-valence 6-31G* [33] set and a DZP+diff constructed from the double zeta set of Huzinaga, Hay and Dunning [34–36], described elsewhere [37].

The force constants obtained at these levels of calculation in cartesian coordinates, were transformed into a set of force constants in natural coordinates [38]. Some examples of the simple valence internal coordinates defined for all the molecules of the series are shown in Fig. 1, along with the atom numbering. Natural coordinates for the studied set are listed in Table 1.S of supplementary material.

Normal modes analysis, scaling of the force constants and refinement of the scale factors defined for the discussed molecules were performed using MOLVIB programme [39,40]. All the scale factors were refined taking 1.000 as a starting value.

4. Results and discussion

4.1. Geometry

The equilibrium geometries for $(CH_3)_3SiX$ (X = H, F, Cl, Br) obtained at the B3LYP level by using both 6-31G* and DZP+diff basis sets are reported in Table 1 along with the available experimental data. Theoretical bond distances and angle values are close enough to experimental data to be used in our vibrational analysis without taking into account empirical corrections to them.

4.2. Vibrational analysis

The studied trimethylsilyl derivatives are symmetric tops, belonging to the symmetry point group C_{3v}. Molecular structure representation and atom numbering are shown in Fig. 1.

The B3LYP/DZP+diff method demonstrated to be more accurate for the vibrational analysis of this kind of compounds in previous works of our group [11,27,41]. For this

Table 1
Comparison between experimental and theoretical structure of trimethylsilane, fluorotrimethylsilane, chlorotrimethylsilane, and bromotrimethylsilane

	Trimethylsilane			Fluorotrimethylsilane			Chlorotrimethylsilane[a]			Bromotrimethylsilane		
	Experimental	Theoretical B3LYP		Experimental	Theoretical B3LYP		Experimental	Theoretical B3LYP		Experimental	Theoretical B3LYP	
	Pierce and Petersen [13][b]	6-31G*	DZP + diff	Rempfer et al. [14][c]	6-31G*	DZP + diff	Merke et al. [42][d]	6-31G*	DZP + diff	Harmony et al. [15][e]	6-31G*	DZP + diff
Si—X	1.489	1.496	1.492	1.600	1.631	1.636	2.06728	2.11080	2.11183	2.235	2.256	2.283
Si—C	1.868	1.893	1.887	1.848	1.879	1.873	1.86060	1.88145	1.87468	1.856	1.881	1.876
C—H_α	1.095	1.097	1.099	1.110	1.097	1.099	1.099[1]	1.098	1.099	1.095[2]	1.098	1.100
C—H_β	1.095	1.096	1.098	1.100	1.096	1.098	1.097[1]	1.095	1.097	1.095[2]	1.095	1.097
X—Si—C	108.8	108.4	108.4	–	107.5	106.8	107.6	107.3	107.0	107.5	107.6	107.1
C—Si—C	110.2	110.5	110.5	111.5	111.3	112.0	–	111.6	111.8	–	111.3	111.7
H_α—C—H_β	107.9	107.6	107.6	108.2	107.6	107.6	–	107.9	107.9	109.5[2]	107.9	107.9
H_β—C—H_β	–	107.6	107.5		107.7	107.6	–	107.9	107.8	109.5[2]	108.1	107.9
Si—C—H_α	–	111.3	111.3	–	111.0	111.3	110.2[1]	110.5	110.6	–	110.2	110.4
Si—C—H_β	–	111.3	111.3	–	111.3	111.2	110.9[1]	111.2	111.3	–	111.3	111.3

Distances in angstroms and angles in degrees.
H_α: Hydrogens 6–8, H_β: Hydrogens 9–14 (see Fig. 1).
[a] From reference [11].
[b] Microwave spectroscopy.
[c] Electron diffraction.
[d] Microwave spectroscopy (superscript '1' indicates: modified by ab-initio calculations, see ref. [42]).
[e] Microwave spectroscopy (superscript '2' indicates: theoretically assumed, see ref. [15]).

reason, we will refer to the theoretical frequencies calculated at this level when discussing the assignment of the vibrational spectra of BTMS, FTMS and TMS, even though in these particular cases the results obtained when using 6-31G* and DZP + diff basis sets are quite similar.

4.2.1. *Chlorotrimethylsilane*

In ref. [11], an experimental study combined with theoretical calculations at the B3LYP level with the two aforementioned basis sets, i.e., 6-31G* and DZP + diff was carried out for CTMS.

There the use of the SQM methodology allowed us to review the assignment of the bands for ν_3 (methyl asymmetric deformation), ν_5 (methyl rocking) and ν_8 (SiC_3 deformation) normal modes of A_1 symmetry, as well as ν_{16}, ν_{17} (methyl asymmetric deformations) and ν_{20} (methyl rocking) normal modes of E symmetry. New values of vibrational frequencies were predicted for A_2 normal modes, inactive in both IR and Raman spectra. Results of that work are presented now in Table 2 to be compared with those obtained here for BTMS, FTMS and TMS.

Chlorotrimethylsilane vibrational assignment has been taken as a reference in the present paper for the proposed assignment for the other molecules of the series. Although slight differences in the contribution of vibrational coordinates to the particular normal modes involving the alkyl part are predicted, similar patterns can be applied for the assignment of the whole spectrum in the four species into study.

4.2.2. *Bromotrimethylsilane*

IR spectra of BTMS both in gas and liquid phases, as well as the perpendicular and parallel polarised Raman spectra in the liquid phase, are shown in Fig. 2. Observed frequencies

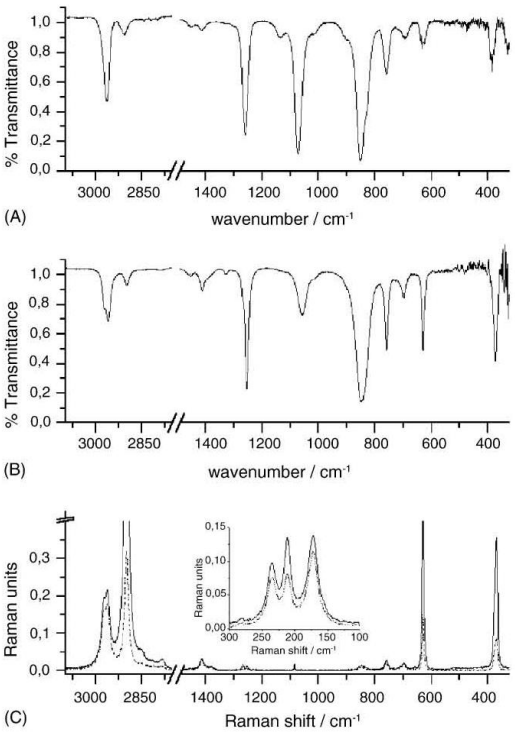


Fig. 2. (A) IR spectrum of the gas phase for BTMS. (B) IR spectrum of the liquid phase for BTMS. (C) Parallel (solid) and perpendicular polarised (dotted) Raman spectra of the liquid phase for BTMS (in detail the region from 300 to 100 cm^{-1}).

Table 2
Experimental and scaled frequencies (in cm^{-1}) for chlorotrimethylsilane and assignment of its vibrational spectra to the normal modes of the molecule

	Experimental			Scaled DFT/B3LYP		Description
	IR gas	IR liquid	Raman liquid	6-31G*	DZP + diff	
A_1						
ν_1	2970 vs	2963	2970 s, dp	2967	2968	$\nu_{as}CH$
ν_2	2909 m	2902 m	2903 vs, p	2898	2894	ν_sCH
ν_3	–	1421 sh, w	–	1424	1425	$\delta_{as}CH_3$
ν_4	1262 br	1275	1273 w, p	1266	1267	δ_sCH_3
ν_5	853 vs	848 vs	851 vw, pp	851	850	ρCH_3
ν_6	643 s	636 s	638 s, p	640	638	νSiC
ν_7	484 s	471 s	469 s, p	470	471	$\nu SiCl$
ν_8	–	–	228 sh, p	227	228	δ_sSiC_3
A_2						
ν_9	–	–	–	2979	2979	$\nu_{as}CH$
ν_{10}	–	–	–	1400	1400	$\delta_{as}CH_3$
ν_{11}	664 w	–	–	660	670	ρCH_3
ν_{12}	–	–	–	156	152	τSiC
E						
ν_{13}	2979 s	2974	2970 s, dp	2980	2981	$\nu_{as}CH$
ν_{14}	2970 vs	2963		2964	2966	$\nu_{as}CH$
ν_{15}	2909 m	2902 m	2903 vs, p	2896	2894	ν_sCH
ν_{16}	1414 m	1414 m	1415 w, dp	1413	1412	$\delta_{as}CH_3$
ν_{17}	–	–	–	1407	1408	$\delta_{as}CH_3$
ν_{18}	1262 br	1255	1260 w, dp	1259	1258	δ_sCH_3
ν_{19}	853 vs	848 vs	851 vw, pp	854	849	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{20}	761 s	760 s	762 w, dp	760	763	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{21}	698 m	696 m	700 w, dp	686	690	ρCH_3
ν_{22}	–	–	243 m, dp	246	245	$\delta_{as}SiC_3 + \rho CH_3$
ν_{23}	–	–	187 m, dp	183	184	$\rho SiC_3 + \delta_{as}SiC_3$
ν_{24}	–	–	–	171	174	τSiC

Data from ref. [11].

are listed in Table 3. The vibrational assignment have been made taking data from the IR spectrum in the liquid phase as a reference, except for the low frequency modes in which case we have used data from the Raman spectrum of the liquid. Likewise, in Table 3 all theoretical frequencies of BTMS obtained in the scale factors refinement are shown along with the spectral assignment presented in the work by Tenisheva et al. [21]. The following discussion will deal mainly with the differences between that work and our proposed assignment.

First, in ref. [21], the two peaks observed from the Raman spectrum of the liquid in the CH stretching range, specifically at 2972 and 2961 cm^{-1}, are assigned to four normal modes without any distinction among them, namely ν_1, ν_9, ν_{13} and ν_{14}. In our IR spectrum of the liquid we also have observed two peaks, at 2973 cm^{-1} and at 2961 cm^{-1} (2973 and 2964 cm^{-1}, respectively in the Raman of the liquid). As proposed for CTMS in ref. [11], we have assigned the band at 2973 cm^{-1} to ν_{13} (E) and the band at 2961 cm^{-1} to ν_1 (A_1) and ν_{14} (E), according to their calculated values after the refinement of the scale factors, around 2980 cm^{-1} for ν_{13} and around 2960 cm^{-1} for ν_1 and ν_{14}. As regards ν_9, this mode belongs to the A_2 representation of the C_{3v} symmetry group, unobserved either in IR or in Raman, and it is calculated at 2980 cm^{-1}, contrasting with the value calculated in ref. [21] at 2968 cm^{-1}.

In addition, Tenisheva et al. [21] assigned four normal modes to the only band appearing in the spectral range of asymmetric methyl deformations, at 1411 cm^{-1}. In our work, three different bands are observed, i.e., 1419 and 1412 cm^{-1} in the IR spectrum of the liquid and 1420, 1415 and 1404 cm^{-1} in the IR spectrum of the gas. These bands are assigned to ν_3 (A_1), ν_{16} and ν_{17} (both of E symmetry), according to their calculated values, which are 1422, 1409 and 1405 cm^{-1}, respectively. We have also predicted ν_{10} that is an A_2 normal mode, and consequently, Raman and IR inactive, at 1396 cm^{-1}, lower than the value proposed in ref. [21], i.e., 1408 cm^{-1} (Table 3).

In the same way, we have predicted a different value for the A_2 normal mode ν_{11}, i.e., 670 cm^{-1}, sensibly lower than the value of 732 cm^{-1} in ref. [21].

Furthermore, we have predicted the low frequency normal modes ν_{12} (A_2) at 133 cm^{-1} and ν_{24} (E) at 155 cm^{-1}. Both of them were unobserved in the present work and neither observed nor calculated in the work by Tenisheva et al. [21]. Noticeably, these two last theoretical values sensibly differs depending on the basis set used (see Table 3).

Finally, the IR spectral profile theoretically obtained with MOLVIB for the BTMS molecule is shown along with the experimental spectrum of the liquid phase in Fig. 3A, while in Fig. 3B theoretical and experimental Raman spectral pro-

Table 3
Experimental and scaled frequencies (in cm^{-1}) for bromotrimethylsilane, assignment of its vibrational spectra to the normal modes of the molecule and comparison with those from ref. [21]

	This work					Tenisheva et al. [21]		Description
	Experimental			Scaled DFT/B3LYP		Raman liquid	IR Solid	
	IR gas	IR liquid	Liquid	DZP + diff	6-31G*			
A_1								
ν_1	2964 s	2961 s	2964 m, dp	2961	2964	2972/2961	–	$\nu_{as}CH$
ν_2	2906 m	2900 m	2901 vs, p	2893	2893	2898	–	ν_sCH
ν_3	1420 w, sh	1419 w, sh	–	1422	1421	1411	1412/1408	$\delta_{as}CH_3$
ν_4	–	1270 m, sh	1269 w, dp	1265	1264	1266	1266	δ_sCH_3
ν_5	852 vs	848 vs	851 w, pp	850	853	848	855/834	ρCH_3
ν_6	633 m	631 s	631 s, p	634	637	629	631	νSiC
ν_7	386 m	376 s	372 s, p	376	376	371	–	$\nu SiBr + \rho SiC_3$
ν_8	–	–	212 m, p	211	210	210	–	δ_sSiC_3
A_2								
ν_9	–	–	–	2980	2980	–	–	$\nu_{as}CH$
ν_{10}	–	–	–	1396	1398	–	–	$\delta_{as}CH_3$
ν_{11}	–	–	–	670	659	–	–	ρCH_3
ν_{12}	–	–	–	133	156	–	–	τSiC
E								
ν_{13}	–	2974 sh	2973 m, dp	2981	2981	2972 / 2961	–	$\nu_{as}CH$
ν_{14}	2964 s	2961 s	2964 m, dp	2963	2961			$\nu_{as}CH$
ν_{15}	2906 m	2900 m	2901 vs, p	2890	2983	2898	–	ν_sCH
ν_{16}	1415 w	1412 m	1414 w, dp	1409	1410	1411	1412/1408	$\delta_{as}CH_3$
ν_{17}	1404 w	–	–	1405	1404			$\delta_{as}CH_3$
ν_{18}	1261 vs	1254 vs	1256 vw, p	1256	1257	1256	1253	δ_sCH_3
ν_{19}	852 vs	848 vs	851 w, pp	852	857	848	855/834	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{20}	760 m	760 s	762 w, dp	762	758	759	762	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{21}	695 m	698 m	700 w,dp	690	684	698	699	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{22}	–	–	235 m, dp	234	232	233	–	$\delta_{as}SiC_3 + \rho SiC_3$
ν_{23}	–	–	174 m, dp	174	170	170	–	$\rho SiC_3 + \delta_{as}SiC_3$
ν_{24}	–	–	–	155	174	–	–	τSiC

files are compared. As can be seen, there exist a reasonable agreement between experimental and calculated both IR and Raman profiles.

4.2.3. Fluorotrimethylsilane

Some bands of the experimental vibrational spectra of FTMS [20,21] have been reassigned on the basis of theoretical calculations and taking into account the assignment of CTMS [11] and that of BTMS discussed above (Table 4).

First, in the spectral region above 2950 cm^{-1}, where normal modes of asymmetric CH stretchings appear, Tenisheva et al. [21] observed only one band in the Raman spectrum of the liquid phase, at 2967 cm^{-1}, and two bands in the IR of the solid at 2970 and 2966 cm^{-1}.

In this paper, the band observed at 2970 cm^{-1} in the IR of the solid has been assigned to ν_{13} (E) and the band at 2966 cm^{-1}, observed in the same spectrum, to ν_1 (A_1) and ν_{14} (E), according to their calculated values and similar to CTMS and BTMS. Additionally, the unobserved A_2 mode ν_9 is calculated at 2975 cm^{-1}.

In the asymmetric methyl deformation spectral range Tenisheva et al. [21] assigned four normal modes, i.e., ν_3 (A_1), ν_{10} (A_2), ν_{16} and ν_{17} (E) to the same band, observed at 1410 cm^{-1} in the Raman spectrum of the liquid, as was done for the BTMS molecule in the same work [21]. Nevertheless, Kriegsmann [20] observed three bands in the IR of the gas, i.e., 1450, 1425 and 1415 cm^{-1}, which were unspecifically assigned to the asymmetric methyl deformations.

Our calculations predict ν_3 (A_1) to appear at 1425 cm^{-1}, i.e., the same frequency of one of the bands observed by Kriegsmann [20] in the IR of the gas. As regards ν_{16} and ν_{17} (E), we have assigned the first one, that is calculated at 1415 cm^{-1}, to the observed band at 1415 cm^{-1} in ref. [20], while the second one was calculated at 1410 cm^{-1} and assigned to the observed band at 1410 cm^{-1} in the Raman of the liquid phase reported in ref. [21]. This proposal of assignment is also supported by their calculated intensities, in the isolated molecule approach, from which high IR intensity and low Raman activities are expected for ν_{16}, while for ν_{17} is just the opposite, i.e., high Raman activity and low IR intensity. This fact may explain that ν_{16} is the normal mode observed in the IR of the gas [20], while ν_{17} belongs to the peak observed in the Raman of the liquid [21].

The last normal mode in this region is the IR and Raman inactive ν_{10} (A_2), predicted at 1403 cm^{-1} in this work, in

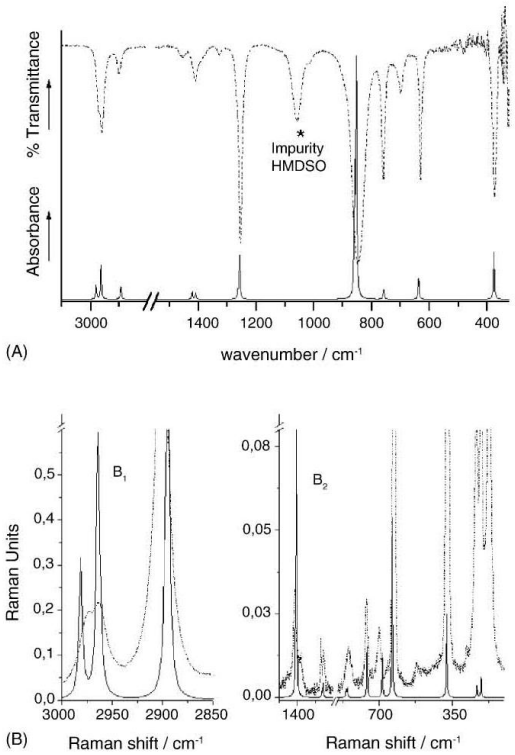


Fig. 3. (A) Experimental IR spectrum of the liquid phase for BTMS (up, in transmittance) vs. theoretical DFT scaled spectral profile (bottom, in absorbance). (B) Experimental Raman spectrum of the liquid phase for BTMS (dotted) vs. theoretical DFT scaled spectral profile (solid) in the region from 3000 to 2850 cm^{-1} (B_1) and from 1450 to 50 cm^{-1} (B_2).

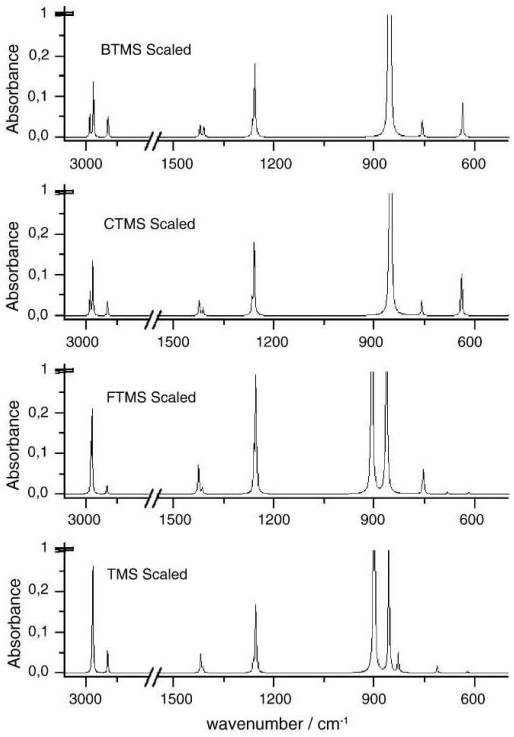


Fig. 4. Theoretical DFT scaled IR spectral profiles (in absorbance) for BTMS, CTMS, FTMS and TMS.

accordance with those calculated frequencies for this mode for chloro and bromo derivatives (Tables 2 and 3).

Finally, and as in the case of BTMS, the calculated frequency for ν_{10} (A_2), i.e., 655 cm^{-1}, is far from the value reported in ref. [21], i.e., 730 cm^{-1}. In addition, the calculated frequencies for torsional modes ν_{12} (A_1) and ν_{24} (E) have been 115 and 140 cm^{-1}, respectively. Nevertheless, and once again as in the case of BTMS, these theoretical frecuencies are sensibly different depending on the basis set used.

4.2.4. *Trimethylsilane*

For trimethylsilane experimental vibrational spectra were presented by Ball et al. [17] (IR of the solid and Raman of the liquid phases) and by McKean [18] (IR of the gas phase). Frequency values from these references are listed in Table 5. Theoretical frequencies calculated in this work after the refinement of the scale factors for both basis set used are shown in Table 5, along with the description of each normal mode.

As in the case of the FTMS molecule, some bands had to be reassigned to reach a vibrational description comparable to those for the others molecules of the set. We will concentrate on these changes below.

In the region of asymmetric CH stretchings, McKean [18] observed two bands in the IR of the gas, i.e., 2975 and 2965 cm^{-1}. In ref. [18], the author doubted whether the 2975 cm^{-1} band was a fundamental normal mode of the molecule or not. However, our analysis on the vibrational spectra of the remaning molecules of the series and the calculated frequency value, after the refinement of scale factors, has made us to propose its assignment to ν_{13} normal mode (E). Thus, the band at 2965 cm^{-1} has been assigned to the other two IR and Raman active normal modes calculated in this region, namely ν_1 (A_1) and ν_{14} (E). In addition, the frequency of ν_9 (A_2) normal mode has been calculated at 2969 cm^{-1} after the refinement of the scale factors.

In the asymmetric methyl deformations spectral range, Ball et al. [17] observed only one band, at 1411 cm^{-1}, in the Raman of the liquid and assigned it to ν_4, ν_{16} and ν_{17}, while McKean [18] observed also only one band in this region in the IR of the gas, but at 1428 cm^{-1}.

Table 4
Experimental and scaled frequencies (in cm^{-1}) for fluorotrimethylsilane and assignment of its vibrational spectra to the normal modes of the molecule

	Experimental			Scaled DFT/B3LYP		Description
	IR gas [20]	Raman liquid [21]	IR solid [21]	DZP + diff	6-31G*	
A_1						
ν_1	2968	2967 dp	2966 m	2972	2970	$\nu_{as}CH$
ν_2	2907	2906 p	2913 vw	2899	2902	ν_sCH
ν_3	1425	–	–	1425	1426	$\delta_{as}CH_3$
ν_4	1262	1268 p	1260 vs	1260	1260	δ_sCH_3
ν_5	912	895 p	877 m	900	910	$\nu SiF + \rho CH_3$
ν_6	760	770 p	–	766	760	$\nu SiF + \rho CH_3$
ν_7	619	618 p	618 vw	619	608	νSiC
ν_8	–	242 pp	–	241	237	$\delta_sSiC_3 + \rho CH_3$
A_2						
ν_9	–	–	–	2975	2974	$\nu_{as}CH$
ν_{10}	–	–	–	1403	1403	$\delta_{as}CH_3$
ν_{11}	–	–	–	655	660	ρCH_3
ν_{12}	–	–	–	115	133	τSiC
E						
ν_{13}	2968	2967 dp	2970	2976	2976	$\nu_{as}CH$
ν_{14}			2966 m	2970	2967	$\nu_{as}CH$
ν_{15}	2907	2906 p	2913 vw	2897	2900	ν_sCH
ν_{16}	1415	–	1417 w	1415	1415	$\delta_{as}CH_3$
ν_{17}	–	1410 dp	–	1410	1410	$\delta_{as}CH_3$
ν_{18}	–	–	1254 vs	1254	1254	δ_sCH_3
ν_{19}	858	852 dp	846 vs	860	870	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{20}	760	756 dp	761 s	756	760	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{21}	712?	695 dp	694 vw	686	686	$\rho CH_3 + \nu SiC$
ν_{22}	–	291 dp	–	291	290	$\rho SiC_3 + \delta_{as}SiC_3$
ν_{23}	–	205 dp	–	202	197	$\delta_{as}SiC_3 + \rho SiC_3$
ν_{24}	–	–	–	140	150	τSiC

According to McKean [18] and taking into account our calculated value at 1422 cm^{-1}, we have assigned the only band observed in IR of the gas to ν_4 (A_1). Then, ν_{16} (E) has been assigned to the band at 1411 cm^{-1} in the Raman of the liquid by Ball et al. [17].

The frequency calculated for ν_{17} (E), i.e., 1405 cm^{-1}, agrees with our values for the same normal mode in CTMS, BTMS and FTMS cases, i.e., 1407, 1405 and 1410 cm^{-1}, respectively. Moreover, we propose a calculated value of 1401 cm^{-1} for the A_2 mode ν_{10}, also in accordance with the values reported for the other molecules of the series (see Tables 2–4).

In addition, theoretical frequencies for the A_2 modes, ν_{11} and ν_{12}, have been obtained at 660 cm^{-1} (according to McKean [18] that reported it at 665 cm^{-1}) and 137 cm^{-1}, respectively. Furthermore, the unobserved torsional mode ν_{24} (E) was calculated at 156 cm^{-1}.

The predicted frequency values for the IR and Raman inactive ν_{11} normal mode of TMS, CTMS and BTMS allow us to assign the bands appearing in their IR spectra (gas and liquid) at ca. 1330 cm^{-1} to the first overtones of this normal mode (see Table 6 in which the combination and overtones bands of the different molecular species of the series are reported). It can be even seen that, in some cases there exist some regularities in the assignment of these bands.

In Figs. 4 and 5, the theoretically obtained IR and Raman spectral profiles for BTMS, CTMS, FTMS and TMS are shown. The profiles are quite similar in the spectral regions involving vibrations belonging to the trimethylsilyl moiety. However, it is observed that as the size of the halogen atom increased an splitting in the vibrational bands involving asymmetric CH stretchings is observed in both IR and Raman theoretical spectral profiles.

We think that this splitting is related with the increase in the differences between the calculated distances for the so-called CH_α and CH_β bonds (see Fig. 1), when going from H to Br (see Table 1).

For the trimethylsilane molecule, McKean [18] stated that there exist slight but consistent differences among the CH_α and CH_β bond distances at any level of calculation used, although the author did not connect this fact with the appearance of two bands in the IR spectrum of the gas, in the asymmetric methyl stretching region, i.e., at 2975 and 2965 cm^{-1}. In fact, as aforementioned, he doubted wether the peak at 2975 cm^{-1} was noise or a fundamental.

4.3. Averaged scale factors sets for the $(CH_3)_3Si-$ group

One of the aims of this work was to obtain a specific set of scale factors for the bulky moiety of alkylsilyl derivatives

Table 5
Experimental and scaled frequencies (in cm^{-1}) for trimethylsilane and assignment of its vibrational spectra to the normal modes of the molecule

	Experimental			Scaled DFT/B3LYP		Description
	IR gas [18]	IR solid [17]	Raman liquid [17]	DZP + diff	6-31G**	
A_1						
ν_1	2965 vs	–	2964 vs, dp	2970	2969	$\nu_{as}CH$
ν_2	2915 w	–	2900 vs, p	2898	2900	ν_sCH
ν_3	2118 vs	–	2119 vs, p	2119	2119	νSiH
ν_4	1428 w	–	–	1422	1421	$\delta_{as}CH_3$
ν_5	1268 s	1263 w	1263 w, p	1262	1262	δ_sCH_3
ν_6	856 s	849 s	853 vw	854	857	ρCH_3
ν_7	625 m	622 sh	624 vs, p	623	622	νSiC
ν_8	247	–	252 w, dp	252	251	$\delta_sSiC_3 + \rho CH_3$
A_2						
ν_9	–	–	–	2969	2967	$\nu_{as}CH$
ν_{10}	–	–	–	1402	1403	$\delta_{as}CH_3$
ν_{11}	–	–	–	660	650	ρCH_3
ν_{12}	–	–	–	137	143	τSiC
E						
ν_{13}	2975	–	2964 vs, dp	2974	2972	$\nu_{as}CH$
ν_{14}	2965 vs	–		2968	2967	$\nu_{as}CH$
ν_{15}	2915 m	–	2900 vs, p	2897	2899	ν_sCH
ν_{16}	–	–	1411 m, dp	1414	1414	$\delta_{as}CH_3$
ν_{17}	–	–	–	1406	1405	$\delta_{as}CH_3$
ν_{18}	1256 s	1248 vs	1253 w, dp	1253	1254	δ_sCH_3
ν_{19}	908 vs	900 vs	905 m, dp	901	901	$\rho SiC_3 + \rho CH_3$
ν_{20}	–	835 s	831 w, p?	830	829	ρCH_3
ν_{21}	715 m	711 s	711 s, dp	712	712	νSiC
ν_{22}	–	616 s	–	604	594	$\rho CH_3 + \rho SiC_3$
ν_{23}	208	–	216 m, p	216	216	$\delta_{as}SiC_3 + \rho CH_3$
ν_{24}	–	–	–	160	155	τSiC

which may be transfered to related unstable or highly reactive species, i.e., alkylsilanols which appear as intermediates in sol–gel processes.

A decade ago, Rauhut and Pulay [28] proposed the use of averaged scale factors sets for predicting the vibrational spectra of different types of compounds from DFT calculations, which have proved to render good results with a large number of molecules. More recently, Kalincsák and Pongor [29], have proposed more specific sets to be applied to molecules containing second row atoms.

Nevertheless, in order to obtain a more accurate prediction of the vibrational spectra of the bulky moiety of aforementioned unstable alkylsilanols it would be desirable to have more specific sets obtained from some of their more simple alkylsilyl precursors whith available experimental data.

Table 6
Combination bands and overtones observed in the vibrational spectra of TMS, FTMS, CTMS and BTMS, and their description

TMS	FTMS		CTMS		BTMS		Description
IR gas	IR gas	IR solid	IR Gas	IR liquid	IR Gas	IR liquid	
2827	–	–	–	–	–	–	$2\nu_{16}$
–	–	–	–	2790	–	–	$\nu_{14} - \nu_{24}$
–	–	–	–	2498	–	–	$\nu_1 - \nu_7$
–	–	–	2118	2112	–	–	$\nu_{16} + \nu_{21}$
–	–	–	2022	2016	–	2012	$\nu_{18} + \nu_{20}$
1965	–	–	1957	1951	–	1948	$\nu_{18} + \nu_{21}$
–	–	–	–	–	1588	–	$\nu_{16} + \nu_{23}$
1883	–	–	–	–	–	–	$\nu_5 + \nu_7$
–	–	–	1899	1890	–	–	$\nu_3 + \nu_7$
1467	–	–	–	–	–	–	$\nu_{18} + \nu_{23}$
–	1450	1447	1456	1454	1453	1453	$\nu_{20} + \nu_{21}$
1330	–	–	1336	1335	1327	–	$2\nu_{11}$

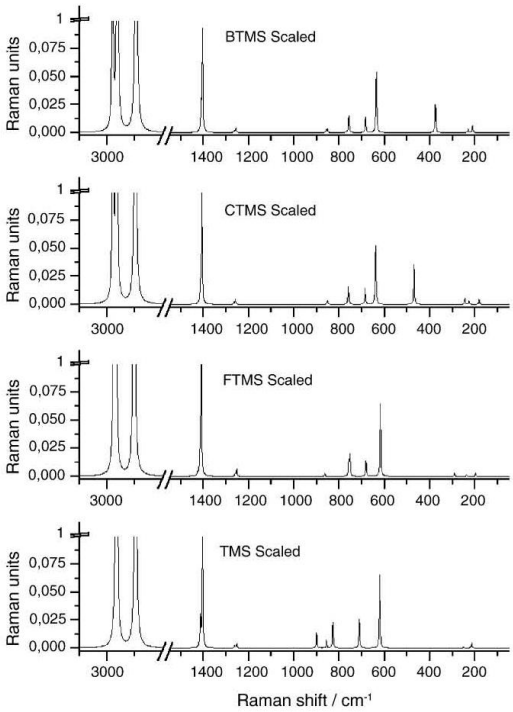


Fig. 5. Theoretical DFT scaled Raman spectral profiles for BTMS, CTMS, FTMS and TMS.

The scale factors were obtained separately for each molecule by adjusting the theoretical frequencies to those observed experimentally with the help of a least means squares procedure (for more details see Section 3).

The final values of scale factor for the trimethylsilyl group were very close for the different molecules of the series and as a consequence it was possible to obtain an averaged complete set of these parameters.

Table 7
Scale factors calculated for the internal coordinates defined for the bulky moiety of: trimethylsilane (TMS), fluorotrimethylsilane (FTMS), chlorotrimethylsilane (CTMS) and bromotrimethylsilane (BTMS) as well as the averaged value for each scale factor, at both B3LYP/6–31G* and B3LYP/DZP + diff level of calculation

	TMS	FTMS	CTMS	BTMS	Averaged
B3LYP/DZP + diff					
SiC stretching	1.028	1.050	1.030	1.036	1.036
CH stretching	0.915	0.913	0.911	0.909	0.912
Symm. methyl def.	0.935	0.924	0.936	0.936	0.933
Asymm. methyl def.	0.938	0.946	0.945	0.942	0.943
Methyl rocking	0.910	0.896	0.907	0.902	0.904
B3LYP/6-31G*					
SiC stretching	1.061	1.083	1.064	1.067	1.069
CH stretching	0.908	0.907	0.904	0.903	0.905
Symm. methyl def.	0.888	0.875	0.889	0.892	0.886
Asymm. methyl def.	0.888	0.895	0.896	0.893	0.893
Methyl rocking	0.861	0.855	0.858	0.862	0.859

In Table 7, the scale factors for the $(CH_3)_3Si–$ group obtained for each molecule are shown as well as their averaged final values at the B3LYP/6-31G* and B3LYP/DZP + diff levels.

4.3.1. Scale factor transfer: the reproduction of the vibrational spectra of the bulky moiety for trimethylsilanol and methoxytrimethylsilane

In order to test the feasibility of both sets of scale factors, these were transferred to the trimethylsilanol and methoxytrimethylsilane molecules. We have used the scale factors developed in present work for the bulky moiety of the molecules having the normal modes belonging to the –SiOH and $–SiOCH_3$ groups remained unscaled. The accurate prediction of the vibrational bands belonging to the trimethylsilyl moiety in these species, may indicate the transferability and the reliability of the parameters obtained. As expected, the normal modes with higher contribution of coordinates of the –SiO– group demonstrate larger discrepancy between calculated and observed frequencies.

In addition, the DFT/B3LYP/6-31G* force fields of these two molecules was scaled using the general set of scale factors by Rauhut and Pulay [28] and that proposed by Kalincsák and Pongor [29] for molecules containing second-row atoms. Moreover, in the case of the trimethylsilanol molecule, we have compared our scaling of the DFT/B3LYP/DZP + diff force field with the scaling results previously reported by Ignatyev et al. [41].

The frequencies for trimethylsilanol scaled with the different sets aforementioned, including those obtained in this work, are presented in Table 8 along with those experimetal frequencies, belonging to the trimethylsilyl moiety of the molecule, taken from the IR spectrum of the liquid phase reported in refs. [25,26]. As can be seen, there exist a reasonable agreement among the calculated and experimental frequencies of these normal modes in which the main contribution is due to the trimethylsilyl moiety. The differences among our results and those obtained with other sets are analysed in terms of the root mean square deviation (rms) between the experimental bands in the IR of the liquid and the theoretical frequencies. Noticeably, the rms deviation is sensibly lower when using our sets at both B3LYP/6-31G* and B3LYP/DZPP + diff levels of calculation.

In Table 9, we report the vibrational frequencies predicted after the scale factor transfer for the methoxytrimethylsilane molecule compared to the experimental values from the IR of the liquid phase [27]. As in the case of the silanol, with our set of scale factors there exist a better agreement between the observed and calculated frequencies, as shown by the rms deviation.

These two examples demonstrate the reliability of the parameters obtained and the possibility of their use for the prediction the vibrational spectra of unstable or highly reactive related systems.

Table 8
Scaled vibrational spectra of trimethylsilanol obtained using the sets of scale factors developed in this work, those previously reported in the literature for B3LYP/6-31G* force fields and the results by Ignatyev et al. [41] for B3LYP/DZP + diff

Normal mode	IR liquid [26]	This work		Scaled			Description
		DZP+diff	6-31G*	Ignatyev et al. [41]	Kalincsák and Pongor [29]	Rauhut and Pulay [28]	
A′							
ν_1		3898	3808	3743	3808	3808	νOH
ν_2	**2959 m**	**2970**	**2968**	**2985**	**2983**	**2991**	
ν_3		**2967**	**2965**	**2982**	**2980**	**2988**	**ν_{as}CH**
ν_4		**2959**	**2956**	**2974**	**2970**	**2978**	
ν_5	**2900 w**	**2896**	**2899**	**2912**	**2914**	**2921**	
ν_6		**2889**	**2891**	**2905**	**2906**	**2913**	**ν_sCH**
ν_7	**1417 w**	**1424**	**1425**	**1442**	**1442**	**1444**	
ν_8		**1416**	**1418**	**1435**	**1434**	**1436**	**δ_{as}CH$_3$**
ν_9		1408	1408	1427	1424	1426	
ν_{10}	**1270 m[a]**	**1261**	**1264**	**1265**	**1274**	**1294**	
ν_{11}	**1260 m**	**1255**	**1258**	**1259**	**1268**	**1286**	**δ_sCH$_3$**
ν_{12}		907	936	915	938	943	νSiO + δSiOH + ρCH$_3$
ν_{13}		873	891	882	896	904	ρCH$_3$ + νSiO + δSiOH
ν_{14}		797	811	804	819	835	ρCH$_3$ + δSiOH
ν_{15}		773	774	778	781	790	νSiO + ρCH$_3$
ν_{16}		735	740	739	741	743	νSiC + δSiOH + ρCH$_3$
ν_{17}	**687 w**	**687**	**682**	**692**	**686**	**672**	**ρCH$_3$ + νSiC**
ν_{18}	**613 vw**	**613**	**613**	**615**	**605**	**573**	**νSiC**
ν_{19}		280	277	290	277	277	ρSiC$_3$ + ρCH$_3$ + δ_{as}SiC$_3$
ν_{20}		234	238	241	238	240	δ_sSiC$_3$ + ρCH$_3$
ν_{21}		198	192	203	192	192	δ_{as}SiC$_3$ + ρSiC$_3$
ν_{22}		165	165	165	165	165	τ SiC
A″							
ν_{23}	**2959 m**	**2974**	**2973**	**2990**	**2988**	**2996**	**ν_{as}CH**
ν_{24}		**2966**	**2965**	**2982**	**2980**	**2988**	
ν_{25}		**2956**	**2953**	**2972**	**2967**	**2975**	
ν_{26}	**2900 w**	**2888**	**2890**	**2903**	**2904**	**2912**	**ν_sCH**
ν_{27}	**1417 w**	**1413**	**1415**	**1432**	**1432**	**1434**	**δ_{as}CH$_3$**
ν_{28}		1408	1409	1426	1425	1427	
ν_{29}		1402	1404	1421	1420	1421	
ν_{30}	**1260 m**	**1254**	**1257**	**1258**	**1266**	**1285**	**δ_sCH$_3$**
ν_{31}	**840 vs**	**843**	**843**	**854**	**850**	**864**	**ρCH$_3$ + νSiC**
ν_{32}	**752 m**	**745**	**744**	**753**	**750**	**760**	**ρCH$_3$ + νSiC**
ν_{33}	**687 w**	**678**	**675**	**683**	**677**	**679**	**ρCH$_3$ + νSiC**
ν_{34}		654	646	662	657	659	ρCH$_3$
ν_{35}		284	283	294	284	284	ρSiC$_3$ + ρCH$_3$
ν_{36}		219	216	222	216	216	τ SiO + δ_{as}SiC$_3$
ν_{37}		174	176	177	176	176	δ_{as}SiC$_3$ + τ SiO + ρSiC$_3$
ν_{38}		145	155	145	155	155	τ SiC
ν_{39}		110	124	110	124	124	τ SiC
rms (cm^{-1})		**7.403**	**6.841**	**15.351**	**14.521**	**23.697**	

The description of each mode is also included along with the experimental values for the modes involving the trimethylsilyl moiety of the molecule (in bold).
[a] From the Raman spectrum of the liquid phase (ref. [25]).

Table 9
Scaled vibrational spectra of methoxytrimethylsilane using the sets of scale factors obtained in present work and those for DFT/B3LYP/ 6-31G* reported in the literature

Normal mode	IR liquid [27]	This work				Description
		DZP + diff	6-31G*	Kalincsák and Pongor [29]	Rauhut and Pulay [28]	
A′						
ν_1	**2959 vs**	**2970**	**2967**	**2982**	**2990**	**ν_{as}CH$_3$**
ν_2		**2966**	**2965**	**2980**	**2988**	
ν_3		**2963**	**2960**	**2974**	**2982**	
ν_4		3100	3108	3108	3108	ν_{as}CH′$_3$
ν_5	**2902 m**	**2897**	**2899**	**2913**	**2921**	**ν_sCH$_3$**

Table 9 (*Continued*)

Normal mode	IR liquid [27]	This work				Description
		DZP + diff	6-31G*	Kalincsák and Pongor [29]	Rauhut and Pulay [28]	
ν_6		**2891**	**2894**	**2908**	**2915**	
ν_7		2994	3008	3008	3008	$\nu_s CH'_3$
ν_8		1492	1530	1530	1530	$\delta_{as} CH'_3$
ν_9		1479	1515	1515	1515	$\delta_s CH'_3$
ν_{10}	**1413 w**	**1424**	**1424**	**1440**	**1442**	**$\delta_{as} CH_3$**
ν_{11}		**1416**	**1415**	**1433**	**1435**	
ν_{12}	**1401 w**	**1409**	**1409**	**1425**	**1427**	
ν_{13}	**1261 m**	**1262**	**1263**	**1273**	**1292**	**$\delta_s CH_3$**
ν_{14}	**1251 *s***	**1256**	**1257**	**1266**	**1284**	
ν_{15}		1200	1221	1221	1221	$\rho CH_3'$
ν_{16}		1123	1132	1132	1132	$\nu CO + \nu SiO$
ν_{17}		866	872	881	897	$\rho CH_3 + \nu SiO$
ν_{18}		847	849	855	866	$\nu SiC + \rho CH_3$
ν_{19}	**755 m**	**756**	**753**	**760**	**770**	**$\rho CH_3 + \nu SiC$**
ν_{20}		713	717	719	721	$\nu SiO + \rho CH_3$
ν_{21}	**690 w**	**688**	**684**	**687**	**671**	**$\rho CH_3 + \nu SiC$**
ν_{22}		600	599	593	563	$\nu SiC + \nu SiO$
ν_{23}		324	322	323	323	$\rho SiC_3 + \delta SiOC$
ν_{24}		232	228	229	229	$\delta_s SiC_3 + \rho CH_3$
ν_{25}		204	200	200	200	$\delta_{as} SiC_3 + \rho CH_3$
ν_{26}		150	150	150	150	$\delta SiOC + \rho SiC_3$
ν_{27}		149	145	145	145	τSiC
A''						
ν_{28}	**2959 vs**	**2975**	**2974**	**2989**	**2997**	**$\nu_{as} CH_3$**
ν_{29}		**2966**	**2965**	**2980**	**2988**	
ν_{30}		**2960**	**2957**	**2971**	**2979**	
ν_{31}		3049	3059	3059	3059	$\nu_s CH'_3$
ν_{32}	**2902 m**	**2889**	**2892**	**2906**	**2914**	**$\nu_s CH_3$**
ν_{33}		1496	1534	1534	1534	$\delta_{as} CH_3'$
ν_{34}	**1413 w**	**1414**	**1416**	**1431**	**1433**	**$\delta_{as} CH_3$**
ν_{35}	**1401 w**	**1408**	**1408**	**1424**	**1426**	
ν_{36}		**1403**	**1403**	**1419**	**1421**	
ν_{37}		1254	1256	1266	1284	$\delta_s CH_3$
ν_{38}		1168	1194	1194	1194	$\rho CH_3'$
ν_{39}	**843 vs**	**843**	**843**	**851**	**865**	**$\rho CH_3 + \nu SiC$**
ν_{40}	**747 m**	**742**	**742**	**747**	**756**	
ν_{41}	**683 w**	**677**	**684**	**676**	**680**	
ν_{42}		656	648	659	658	ρCH_3
ν_{43}		285	281	281	282	$\rho SiC_3 + \rho CH_3$
ν_{44}		197	189	190	190	$\delta_{as} SiC_3 + \rho SiC_3$
ν_{45}		146	144	144	144	τSiC
ν_{46}		125	128	128	128	
ν_{47}		101	109	109	109	$\tau CO + \tau SiO$
ν_{48}		60	66	66	66	$\tau SiO + \tau CO$
rms (cm^{-1})		**6.845**	**6.328**	**16.113**	**23.510**	

The description of each mode is also shown along with the experimental bands for the trimethylsilyl part of the molecule from the IR spectrum of the liquid phase (in bold); CH′ and CH'_3 means C linked to O atom (methoxy group).

5. Conclusions

(1) The equilibrium geometries of the $(CH_3)_3SiX$ (X = F, Cl, Br, H) molecular series were obtained at the B3LYP level with 6-31G* and DZP + diff basis sets and vibrational analysis has been performed with new IR and Raman spectral data obtained for the bromo derivative.

(2) An unified approach to the assignment of the vibrational spectra of the whole series was proposed with the help of theoretical data obtained. This treatment has allowed us to reassign some bands, mainly those involving CH asymmetric stretching and methyl group asymmetric deformations normal modes. New frequency values for normal modes belonging to the A_2 irreducible representation inactive in both IR and Raman spectra are predicted, as well as for the torsional modes that have not been observed.

(3) Two new transferable sets of scale factors for the trimethylsilyl group were elaborated by averaging individual scale factors for each molecule of the series. Using these parameters, we have achieved a good reproduction of the experimental IR and Raman spectral profiles

for the bromotrimethylsilane molecule. Spectral profiles predicted for all four molecules of the series exhibit similar features in the trimethylsilyl group frequency range.

(4) The transferability of these scale factor sets have been proved by the reproduction of the trimethylsilanol and methoxytrimethylsilane spectral profiles, which demonstrated good accordance with experimental spectra of these molecules. Thus, these sets may be proposed for the prediction of the vibrational spectra of related molecules not easily amenable to experiment.

Acknowledgments

M. Montejo thanks to Fundación Ramón Areces a Ph.D. grant supporting this work. We are grateful to Dr. Igor S. Ignatyev for helpful discussions. The authors also thank Dr. Tom Sundius for allowing us to use MOLVIB and Francisco Hermoso for his help and support in the recording of the spectra.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.saa.2005.04.003.

References

[1] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing, Academic Press, 1989.
[2] J.R. Martínez, F. Ruiz, Y.V. Vorobiev, F. Pérez Robles, J. González Hernández, J. Chem. Phys. 109 (1998) 7511–7514.
[3] R. Urlaub, U. Posset, R. Thull, J. Non Cryst. Solids 265 (2000) 276–284.
[4] Z. Sassi, J.C. Bureau, A. Bakkali, Vib. Spectrosc. 28 (2002) 299–318.
[5] K.M. Kim, K. Adachi, Y. Chujo, Polymer 43 (2002) 1171–1175.
[6] J.C. Santos, M.M. Reis, R.A.F. Machado, A. Bolzan, C. Sayer, R. Giudici, P.H.H. Araujo, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 7282–7289.
[7] Y.T. Lee, H.H. Jen, J. Non Cryst. Solids 342 (2004) 39–45.
[8] Y.S. Li, K. Le, Spectrochim. Acta A 60 (2004) 927–931.
[9] Y.S. Li, P.B. Wright, R. Puritt, T. Tran, Spectrochim. Acta A 60 (2004) 2759–2766.
[10] M.M. Reis, P.H.H. Araujo, C. Sayer, R. Giudici, Macromol. Symp. 206 (2004) 165–178.
[11] M. Montejo, F. Partal Ureña, F. Márquez, I.S. Ignatyev, J.J. López-González, Spetrochim. Acta A 62 (2005) 293–301.
[12] K. Chen, N.L. Allinger, J. Phys. Org. Chem. 10 (1997) 697–715.
[13] L. Pierce, H. Petersen, J. Chem. Phys. 33 (1960) 907–913.
[14] B. Rempfer, H. Oberhammer, N. Auner, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 3893–3897.
[15] M.D. Harmony, M.R. Strand, J. Mol. Spectrosc. 81 (1980) 308–315.
[16] S. Kaye, S. Tannenbaum, J. Org. Chem. 18 (1953) 1750–1754.
[17] D.F. Ball, P.L. Goggin, D.C. McKean, L.A. Woodward, Spectrochim. Acta A 16 (1960) 1358–1367.
[18] D.C. McKean, Spectrochim. Acta A 55 (1999) 1485–1504, and references therein.
[19] H. Bürger, Spectrochim. Acta A 24 (1968) 2015–2022.
[20] H. Kriegsmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 294 (1958) 113–119.
[21] T.F. Tenisheva, A.N. Lazarev, R.I. Uspenskaya, Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. 27 (1978) 296–301.
[22] F. Höfler, Z. Naturforch. A. 27 (1972) 760–768.
[23] P. Pulay, G. Fogarasi, J.E. Boggs, J. Chem. Phys. 74 (1981) 3999–4014.
[24] P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J.E. Boggs, A. Vargha, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 7037–7047.
[25] J. Rouviere, V. Tabacik, G. Fleury, Spectrochim. Acta A. 29 (1973) 229–242.
[26] K. Litch, H. Kriegsmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 323 (1963) 190–207.
[27] M. Montejo, F. Partal Ureña, F. Márquez, I.S. Ignatyev, J.J. López González, J. Mol. Struct., in press.
[28] G. Rauhut, P. Pulay, J. Phys. Chem. 99 (1995) 3093–3100.
[29] F. Kalincsák, G. Pongor, Spectrochim. Acta A. 58 (2002) 999–1011.
[30] M. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Peterson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johson, W. Chen, M.W. Wong, L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1998.
[31] A.D.J. Becke, Chem. Phys. 98 (1993) 5648–5652.
[32] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785–789.
[33] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Scheleyer, J.A. Pople, Ab initio Molecular Orbital Theory, Willey, 1986.
[34] S. Huzinaga, J. Chem. Phys. 42 (1965) 1293–1302.
[35] T.H. Dunning, J. Chem. Phys. 53 (1970) 2823–2833.
[36] T.H. Dunning, P.J. Hay, in: H.F. Schaefer (Ed.), Modern Theoretical Chemistry, vol. 3, Plenum Press, NY, 1977, pp. 1–27.
[37] I.S. Ignatyev, F. Partal, J.J. López González, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 11644–11652.
[38] G. Fogarasi, P. Pulay, Ab initio calculation of force fields and vibrational spectra, in: James E. Durig (Ed.), Vibrational Spectra and Structure, vol. 14, Elsevier, 1985.
[39] T. Sundius, J. Mol. Struct. 218 (1990) 321–326.
[40] T. Sundius, MOLVIB: A Program for Harmonic Force Field Calculation, QCPE Program No. 604, 1991.
[41] I.S. Ignatyev, F. Partal, J.J. López González, T. Sundius, Spectrochim. Acta A 60 (2004) 1169–1178.
[42] I. Merke, W. Stahl, S. Kassi, D. Petitprez, G. Wlodarczak, J. Mol. Spectrosc. 216 (2002) 437–445.



An experimental and theoretical study of the molecular structure and vibrational spectra of iodotrimetilsilane (SilMe3)

M. Montejo, S.L. Hinchley, A. Ben Altabef, H.E. Robertson, F. Partal Ureña, D.W.H. Rankin, J.J. López González,

Physical Chemistry Chemical Physics 8 (**2006**) 477.

PAPER www.rsc.org/pccp | Physical Chemistry Chemical Physics

An experimental and theoretical study of the molecular structure and vibrational spectra of iodotrimethylsilane ($SiIMe_3$)†

Manuel Montejo,[a] Sarah L. Hinchley,[b] A. Ben Altabef,[cd] Heather E. Robertson,[b] Francisco Partal Ureña,[a] David W. H. Rankin*[b] and Juan J. López González*[a]

Received 29th July 2005, Accepted 11th October 2005
First published as an Advance Article on the web 8th November 2005
DOI: 10.1039/b510827f

The gas-phase molecular structure of iodotrimethylsilane (ITMS) has been determined from electron diffraction data. Infrared and Raman spectra have been completely assigned. The experimental work is supported by *ab initio* HF and MP2 calculations for the gas-phase structure determination and DFT(B3LYP) calculations, combined with Pulay's SQM method, for the vibrational spectra data.

Introduction

Alkylsilylhalides play an important role as precursors of silanols, which are well-known intermediate products in sol-gel processes and are commonly used for the production of ceramics, glasses, fibres, *etc.*[1] In addition, trimethylsilylhalides, and specifically iodotrimethylsilane, are widely used in organic and organometallic reactions as cleavage reagents, catalysts or silation agents, among others.[2–8] Studies of the molecular structures and vibrational spectra of the chemical species of the Me_3SiX (X = H, F, Cl, Br or OMe) series were performed recently.[9–11] These studies allowed the authors to reach a complete description of the theoretical molecular structures, in agreement with the experimental data already in the literature. Moreover, supported by both theoretical and experimental data, a unified explanation of the main features observed in the vibrational spectra of the whole family was proposed.

For the iodo-derivative of the series [iodotrimethylsilane (ITMS)] only one paper related to the study of its molecular structure[12] and two dealing with the analysis of its vibrational spectra[13,14] are present in the literature. The geometry of ITMS has not been widely reported, for example, Rexroad *et al.*[12] carried out a study of ITMS by microwave spectroscopy. However, only one geometric parameter was reported, namely the Si–I distance [246(2) pm], whilst other parameters were held at fixed values. Goubeau and Sommer[13] recorded the Raman spectrum of the liquid phase and proposed the existence of appreciable double bond character between Si and I in ITMS. This was proposed from comparison of the calculated value for the force constant associated with the Si–I bond stretching (from the Raman spectrum data, 2.10 mdyn Å^{-2}) and that corresponding to a single bond Si–I from the theory (1.58 mdyn Å^{-2}). The slight increase of the dipole moment (μ = 2.46 D) when going from the bromine to the iodine compound in the series Me_3SiX (for X = Cl, Br, I) also supported this interpretation.

Later, Bürger reported the IR spectra of the gas and liquid (far region) phases of ITMS.[14] A detailed study of the PQR shape of the band associated with ν_8 SiC_3, using the Raman data from ref. 13, was performed, and a normal mode analysis for the low-frequency fundamentals [those corresponding to skeletal C_3SiX modes (torsion modes excluded)] was carried out. Bürger proposed an incomplete assignment of the experimental bands to the fundamental normal modes of ITMS, which was compared with those for the rest of the halogen derivatives in the series.

In this paper, we report a more complete and accurate molecular structure for ITMS and an improved vibrational assignment for this molecule. We have combined gas-phase electron diffraction (GED) and quantum mechanical calculations to obtain reliable molecular structure data, and have combined newly recorded IR (gas and liquid phase) and Raman (liquid phase) data with results of theoretical calculations, including the SQMFF methodology, in order to corroborate the original assignments. Furthermore, the results of the vibrational study of the title molecule, along with those previously obtained for the rest of the trimethylsilylhalide series,[10,11] allow us to give a unified description of the experimental features observed for the whole family of compounds.

Experimental methods

Commercial iodotrimethylsilane samples (>99%) were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification.

Gas electron diffraction (GED)

Data were collected for ITMS using the Edinburgh gas-phase electron diffraction apparatus.[15] An accelerating voltage of around 40 kV was used, representing an electron wavelength

[a] *Departmento de Química Física y Analítica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Campus Universitario Las Lagunillas, Edif. B-3, 23071 Jaén, Spain. E-mail: jjlopez@ujaen.es*
[b] *School of Chemistry, University of Edinburgh, West Mains Road, Edinburgh, UK EH9 3JJ. E-mail: d.w.h.rankin@ed.ac.uk*
[c] *Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, San Lorenzo 456, 4000 Tucumán, R. Argentina*
[d] *Member of the Carrera del Investigador Científico, CONICET, R. Argentina*

† Electronic supplementary information (ESI) available: Tables S1–S7 and Figs. S1 and S2. See DOI: 10.1039/b510827f

This journal is © the Owner Societies 2006

Table 1 Nozzle-to-plate distances (mm), weighting functions (nm^{-1}), correlation parameters, scale factors and electron wavelengths (pm) used in the electron-diffraction study

Nozzle-plate distance[a]	130.44	290.81
Δs	2	1
s_{min}	70	20
sw_1	80	40
sw_2	258	112
s_{max}	300	130
Correlation parameter	0.2888	0.4540
Scale factor[b]	0.788(8)	0.747(6)
Electron wavelength	6.1282	6.1282

[a] Determined by reference to the scattering pattern of benzene vapour. [b] Values in parentheses are the estimated standard deviations.

of approximately 6.0 pm. Scattering intensities were recorded on Kodak Electron Image films at nozzle-to-film distances of 130.44 and 90.81 mm with sample and nozzle temperatures held at 293 K. The weighting points for the off-diagonal weight matrices, correlation parameters and scale factors for both camera distances for ITMS are given in Table 1. Also included are the electron wavelengths as determined from the scattering patterns for benzene, which were recorded immediately after the patterns for the sample compounds. The scattering intensities were measured using an Epson Expression 1600 Pro Flatbed Scanner and converted to mean optical densities as a function of the scattering variable, s, using an established program.[16] The data reduction and the least-squares refinement processes were carried out using the ed@ed program[17] employing the scattering factors of Ross *et al.*[18]

IR and Raman spectra

IR spectra were recorded in the 400–4000 cm^{-1} range for ITMS in the liquid and gaseous phases with an FT-IR Bruker Tensor 27 spectrophotometer, equipped with a Globar source and a DTGS detector, using standard cells for liquid and gas (10 cm path length) both equipped with CsI windows. All the spectra were obtained with a resolution of 1.0 cm^{-1} and 50 scans.

The Raman spectrum in the liquid phase was recorded with a Bruker RF100/S FT-Raman spectrometer, equipped with a Nd:YAG laser (excitation line 1064 nm, 600 mW of laser power) and a cooled Ge detector at liquid nitrogen temperature, using a standard liquid cell. The spectrum was recorded with a resolution of 1.0 cm^{-1} and 100 scans.

Computational methods

Geometry optimisations

Calculations were performed with the resources of the EPSRC National Service for Computational Chemistry Software (NSCCS) using Gaussian 03.[19] All MP2 calculations were frozen core [MP2(fc)]. Geometry optimisations for ITMS were performed in C_{3v} and C_s symmetry. There are two possible orientations of the methyl groups relative to the Si–I bond that allow the molecule to possess C_{3v} symmetry, eclipsed and staggered, *i.e.* when ϕH(4/9/12)–C(3/7/11)–Si(1)–I(2) = 0° or 180°. The two C_s structures can have either two groups staggered and one eclipsed or two eclipsed and one staggered. Low-level calculations on these four conformers were performed using HF theory[20] with a 3-21G* basis set[21] on all atoms. It was observed that when three H atoms eclipse the Si–I bond (ϕH–C–Si–I = 0°), three imaginary frequencies were returned [198i cm^{-1} (A_2) and 183i cm^{-1} (E)]. When two H atoms eclipse the Si–I bond and one is staggered (C_s), two imaginary frequencies were returned [179.0i cm^{-1} (A″) and 169.6i cm^{-1} (A′)]. Changing this to one eclipsed and two staggered groups (C_s) resulted in only one imaginary frequency [162.9i cm^{-1} (A″)]. All the lowest-lying frequencies relate to the torsions of the methyl groups relative to the Si–I bond. When all torsion angles were changed from 0 to 180°, a C_{3v} structure, all frequencies were real.

One of the C_s conformers (ϕH–C–Si–I = 0, 180 and 180°) is a transition state on the potential energy surface, with the barrier to methyl rotation lying ~7 kJ mol^{-1} above the ground state structure. The remaining structures are ~14 and ~23 kJ mol^{-1} above the ground-state energy. This even spacing implies that the rotations of the methyl groups relative to the Si–I bond are independent motions, and that there is no steric crowding influencing their movement. The energies and observed frequencies are summarised in Table S1.†

All further discussion relates to the global minimum structure of ITMS (C_{3v} symmetry). Beyond a 3-21G* basis set, the next Pople-style basis set available for iodine is 6-311G*.[22a] Other than this, iodine has to be treated specially using a basis set that possesses an effective core potential (ECP). The use of the SDB-cc-pVTZ basis set and ECP was investigated for iodine,[23] whilst the standard 6-31G*[24] and 6-311+G*[22b] basis sets were used for H, C and Si with the MP2[25] level of theory.

Analytic second derivatives of the energy with respect to the nuclear coordinates calculated at the HF level with the SDB-cc-pVTZ (I) and 6-31G* (H, C and Si) basis sets gave a force field which was then used to provide estimates of the amplitudes of vibration (u) for use in the GED refinements. This force field was also used to calculate the vibrational frequencies, which provide the information about the nature of the stationary point. As described above, a lower-level force field (HF/3-21G*) was used initially to probe the potential energy surface of ITMS to locate real minima. Calculations on the related H-, F-, Cl- and Br-trimethylsilanes were also performed in the range from HF/3-21G* to MP2/6-311G**. The results of the highest-level *ab initio* calculations for $SiMe_3X$ (X = H, F, Cl, Br or I) are reported in Table 2, whilst the results from the lower levels can be found in the supporting information (Table S3).† The molecular structure of ITMS with atom numbering is shown in Fig. 1.

Vibrational spectra

Theoretical calculations of the IR and Raman vibrational spectra were performed with Gaussian 03.[19] The hybrid B3LYP functional[26,27] was used with the Pople-style 6-311G**[22a] basis set. As for the geometry optimisations, an ECP was required for the definition of the iodine atom. In this case, two potentials, LanL2DZ[28] and LanL2DZdp,[28,29] were investigated.

The force-constant matrices obtained at this level of calculation, expressed in Cartesian coordinates, were used to build a

 This journal is © the Owner Societies 2006

Table 2 Geometric parameters for $SiMe_3X$ (X = H, F, Cl, Br and I) at the MP2(fc) level with the 6-311G** basis set. For X = I, the SDB-cc-pVTZ basis set and ECP was also applied to iodine, with the 6-311+G* basis applied to all other atoms[ab]

Parameter	X = H	X = F	X = Cl	X = Br	X = I[c]	X = I[d]
rC–Hα	109.5	109.5	109.5	109.6	109.6	109.6
rC–Hβ	109.4	109.4	109.4	109.4	109.3	109.3
rSi–C	188.0	186.4	186.5	186.7	186.8	187.0
rSi–X	148.6	163.3	208.1	225.4	249.9	248.5
∠Si–C–Hα	110.9	110.6	110.3	110.1	109.8	110.3
∠Si–C–Hβ	111.3	111.3	111.1	111.1	111.1	111.3
∠Hα–C–Hβ	107.7	107.8	108.1	108.2	108.2	108.0
∠Hβ–C–Hβ	107.8	107.9	108.1	108.2	108.2	108.0
∠C–Si–C	110.2	110.4	111.5	111.4	111.4	111.6
∠X–Si–C	108.8	107.5	107.3	107.4	107.5	107.3
Energy[e]	−408.9981	−508.1528	−868.1142	−2980.9621	−7325.4830	−419.7307

[a] All bond lengths in pm, all angles in °. [b] See Fig. 1 for atom numbering and definition of α and β hydrogen atoms. [c] 6-311G** basis set used on all atoms. [d] 6-311+G* on H, C and Si, SDB-cc-pVTZ on I. [e] Absolute energies in Hartrees.

force-constant matrix expressed in a set of natural coordinates as described in Table S2.† This was done for a better interpretation of the potential energy distribution matrix (PEDM) and to perform a normal-mode analysis, including the application of the SQMFF methodology. These natural coordinates and the set of scale factors associated with them have been defined as proposed by Fogarasi *et al.*[30]

The MOLVIB program[31,32] was used for the normal-mode analysis, the scaling of the force field using the Pulay's method,[33] and to refine the scale factors. The scale-factor refinement was performed by closely fitting the theoretical vibrational frequencies to those obtained experimentally, using a root-mean-squares procedure.

Results

Geometry optimisations

The molecular structures of a series of related molecules have been studied at the MP2(fc)/6-311G** level. All the molecules have the general structure $SiMe_3X$, where X is H(TMS), F(FTMS), Cl(CTMS), Br(BTMS) or I(ITMS). The main molecule of interest for the research reported in this paper is iodotrimethylsilane (ITMS). This also presented an interesting challenge for theory, as iodine has very few all-electron basis sets available, so the opportunity was taken to evaluate the performance of a pseudopotential. Initially, as reported in the Experimental section, a search of the potential-energy surface (PES) of ITMS was performed to probe the orientation of the methyl groups relative to the Si–I bond. Four stationary points were observed, when ϕH(4/9/12)–C(3/7/11)–Si(1)–I(2) = 0 or 180°, two possessing C_{3v} symmetry and two with C_s symmetry. When ϕHCSiI = 0, 180 and 180°, one imaginary frequency was returned, relating to rotation of one methyl group. At the lowest level of investigation (RHF/3-21G*) this transition state was predicted to be 7.1 kJ mol^{-1} above the ground state structure. Whilst the *absolute* energies of both structures would be expected to reduce with increased sophistication of calculation, previous experience indicates that the *relative* energies should change little, maintaining this barrier to rotation.

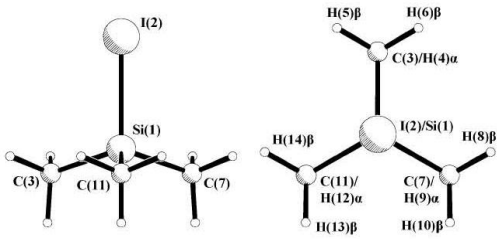


Fig. 1 C_{3v} molecular structure of ITMS showing the atom numbering scheme and (right) a perspective view down the I–Si bond.

The imaginary frequency returned for the transition state structure was large [163i cm^{-1} (A″], and the three lowest-lying frequencies for the ground-state structure were similarly large [162 cm^{-1} (A_2) and 166 cm^{-1} (E)]. The choice of C_{3v} symmetry for the GED model can thus be justified. If the values were a lot smaller, a choice of C_3 symmetry would have been more appropriate to allow for more vibrational motion at a higher temperature.

Two different types of basis set were used for iodine at the highest level of calculation [MP2(fc)]. First, the all-electron 6-311G*(*) was used in combination with 6-311G** on all other atoms. Secondly, the SDB-cc-pVTZ basis set with effective core potential (ECP) was used with 6-311+G* on all other atoms. The results from these calculations are presented in Table 2. It can be seen that the only parameter to be really affected by the choice of basis set is the Si–I distance. All other parameters are within 0.2 pm or 0.5° of one another. The Si–I distance is returned as 249.9 pm for the 6-311G** basis set, whilst the use of SDB-cc-pVTZ in combination with 6-311+G* returned an Si–I distance of 248.5 pm. This value should be well defined in the GED experiment, and comparison with the experimental results can aid our understanding of the accuracy of the calculations.

Gas electron diffraction (GED) refinement

On the basis of the *ab initio* calculations described above, electron-diffraction refinements were carried out using models with overall C_3 and C_{3v} symmetry to describe the gaseous structure. The C_3 structure was tested and it was found that it reverted to the C_{3v} structure, indicating that this is the

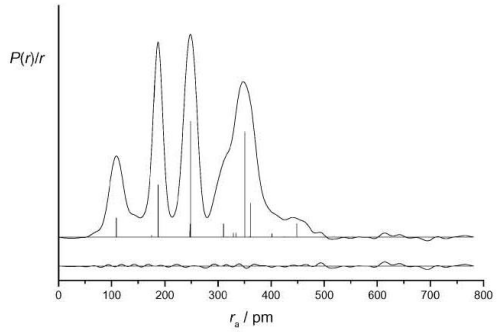


Fig. 2 Experimental and difference (experimental–theoretical) radial distribution curves, $P(r)/r$, for ITMS. Before Fourier inversion the data were multiplied by $s \exp(-0.000\ 02s^2)/(Z_I - f_I)(Z_C - f_C)$.

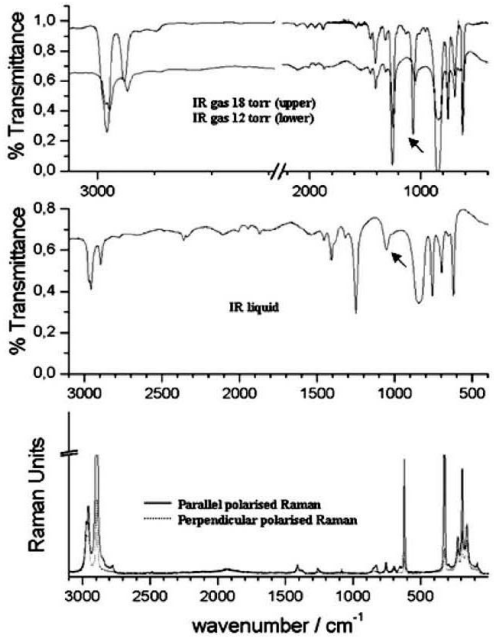


Fig. 3 Experimental IR (gas-phase) (top), experimental IR (liquid-phase) (middle) and experimental Raman (liquid-phase) (bottom) spectra. Bands due to hexamethyldisyloxane (see text) are marked with arrows.

preferred structure. The following model description refers to the C_{3v} structure only. The structure was defined in terms of six independent parameters (see Fig. 1 for atom numbering), comprising three bond lengths, two bond angles and a tilt of the methyl groups. The bond lengths were rC–H(p_1), rSi–C(p_2) and rSi–I(p_3). A single, average, rC–H value was used because the individual *ab initio* values differed by no more than 0.3 pm. The model also required two angle parameters, ∠ Si–C–H(p_4) and ∠ I–Si–C(p_5). The methyl tilt parameter was also included and a positive tilt indicated a decrease of the unique ∠ Si–C–H and an increase of the symmetry-related ∠ Si–C–H, *i.e.* away from the Si–I bond. The starting parameters for the r_{h1} refinement[34] were taken from the theoretical geometry optimised at the MP2(fc)/6-311+G*//SDB-cc-pVTZ level. A theoretical (RHF/6-31G*//SDB-cc-pVTZ) Cartesian force field was obtained and converted into a force field described by a set of symmetry coordinates using the program SHRINK.[34] From this, the RMS amplitudes of vibration (u_{h1}) and the perpendicular distance corrections (k_{h1}) were generated at the harmonic first-order curvilinear motion approximation. All geometric parameters and seven groups of amplitudes of vibration were then refined using the SARACEN method,[35] with flexible restraints employed for one parameter value and two amplitudes of vibration.

The final refinement for ITMS provided a good fit to the data, with $R_G = 0.079$ ($R_D = 0.047$), and can be assessed on the basis of the radial-distribution curve (Fig. 2) and the molecular-scattering intensity curves (Fig. S1).† Final refined parameters are listed in Table 3. The interatomic distances and corresponding RMS amplitudes of vibration are given in Table S4. The least-squares correlation matrix is given in Table S5 and the coordinates of the final refined structure from the GED investigation are given in Table S6.†

Vibrational study

ITMS has C_{3v} geometry and its normal modes belong to symmetry species as follows: $8A_1 + 4A_2 + 12E$. Vibrations belonging to A_1 and E irreducible representations are active in both the IR and Raman spectra while the A_2 modes are inactive in both of them.

The recorded IR (gas and liquid phases) and Raman (liquid phase) spectra in this work for ITMS are shown in Fig. 3. In

Table 3 Refined and calculated geometric parameters with *ab initio* and DFT values and restraints for ITMS (distances in pm, angles in °) from the SARACEN GED study[a]

Parameter	Description	GED (r_{h1})	MP2/GEN[b] (r_e)	MP2/6-311G** (r_e)	B3LYP/LanL2DZdp	Restraint
P_1	rC–H	109.2(3)	109.5	109.5	109.9	—
P_2	rSi–C	187.3(1)	187.0	186.8	187.6	—
P_3	rSi–I	248.6(2)	248.5	249.9	250.5	—
P_4	∠ Si–C–H	111.0(3)	110.8	110.5	110.8	110.8(3)
P_5	∠ I–Si–C	106.6(1)	107.3	107.5	107.3	—
P_6	Me tilt	0.4(8)	—	—	—	1.0(10)

[a] Figures in parentheses are the estimated standard deviations of the last digits. See text for parameter definitions. [b] 6-311+G* on H, C and Si, SDB-cc-pVTZ on I.

 This journal is © the Owner Societies 2006

Table 4 Experimental and scaled frequencies (in cm^{-1}) for ITMS, with the description of each normal mode, proposal of assignment and comparison with results from previous work[a]

	Experimental			Scaled DFT (B3LYP)					
	IR gas	IR liquid	Raman liquid	LanL2DZ	LanL2DZdp	6-311G**	Bürger[14] [b]	Goubeau and Sommer[13] [c]	Description
A_1									
ν_1	2967 s	2959 s	2959 s	2968	2961	2960	2973	2973	$\nu_{as}CH$
ν_2	2906 m	2897 m	2896 vs, p	2880	2892	2893	2913	2902	ν_sCH
ν_3	1420 sh	—	—	1415	1416	1417	1415	1404	$\delta_{as}CH_3$
ν_4	1267 sh	1252 vs	1263 vw, p	1266	1263	1264	1261	1255	δ_sCH_3
ν_5	851 vs, br	849 vs, br	850 w, p	850	849	850	852	845	ρCH_3
ν_6	627 m	623 s	624 m, p	625	627	628	628	627	νSiC
ν_7	—	—	326 m, p	325	326	326	333[+]	331	νSiI + δ_sSiC_3
ν_8	—	—	194 m, p	195	193	192	—	198	$\delta_sSiC_3 + \nu$SiI + ρCH_3
A_2									
ν_9	—	—	—	2986	2978	2978	—	—	$\nu_{as}CH$
ν_{10}	—	—	—	1391	1391	1390	—	—	$\delta_{as}CH_3$
ν_{11}	—	—	—	676	677	674	—	—	ρCH_3
ν_{12}	—	—	—	101	135	136	—	—	τ SiC
E									
ν_{13}	2980 sh	2972 s	2973 s, dp	2987	2979	2979	2973	2973	$\nu_{as}CH$
ν_{14}	2967 s	2959 s	2959 s, dp	2966	2959	2959			$\nu_{as}CH$
ν_{15}	2906 m	2897 m	2896 vs	2878	2890	2891	2913	2902	ν_sCH
ν_{16}	1413 m	1410 m	1413 w, dp	1404	1404	1404	1415	1404	$\delta_{as}CH_3$
ν_{17}	1404 sh	1393 sh	—	1401	1401	1400			$\delta_{as}CH_3$
ν_{18}	1259 s	1252 vs	1252 vw, dp	1253	1254	1254	1261	1255	δ_sCH_3
ν_{19}	851 vs, br	849 vs, br	850 w	858	853	855	852	845	$\rho CH_3 + \nu$SiC
ν_{20}	760 m	760 s	759 w, dp	756	759	759	763	761	$\rho CH_3 + \nu$SiC
ν_{21}	698 w	698 m	698 w, dp	691	692	689	703	704	$\rho CH_3 + \nu$SiC
ν_{22}	—	—	230 m, dp	228	229	228	233[+]	231	$\delta_{as}SiC_3 + \rho CH_3$
ν_{23}	—	—	161 m, dp	161	161	158	163[+]	164	$\rho SiC_3 + \delta_{as}SiC_3$
ν_{24}	—	—	—	131	153	155	—	—	τ SiC
rmsd/cm^{-1}				8.26	4.09	4.38			

[a] Abbreviations: vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak, br: broad, sh: shoulder, p: polarised band, dp: depolarised band. [b] Experimental data from the IR spectrum of the gas phase, except:[+]from the IR spectrum of the liquid phase. [c] Experimental data from the Raman spectrum of the liquid phase.

Table 4, experimental and scaled (after refinement of scale factors) frequencies are reported, along with a qualitative description of each normal mode of the molecule based on the potential energy distribution matrix (PEDM). The assignments by previous authors[13,14] are also presented in Table 4, for comparison.

In addition to the bands corresponding to the vibrations of ITMS that will be discussed below, we have observed two bands in the IR of the liquid phase, specifically at 1055 cm^{-1} (1074 cm^{-1} in the IR of the gas phase) and 656 cm^{-1}, that cannot be assigned to any vibration of the ITMS molecule. These are due to the presence of hexamethyldisiloxane (HMDSO) in the sample, which is an impurity that appears as a product of the hydrolysis and later condensation of two trimethylsilylhalide units in presence of atmospheric water.[36] The peak at 1055 cm^{-1} belongs to the SiOSi stretching normal mode and the one at 656 cm^{-1} is described as the SiC stretching normal mode of the HMDSO molecule.[37]

Discussion

Molecular structure

The molecular structure of iodotrimethylsilane has been probed using various structural and spectroscopic methods. The gaseous structure of ITMS has been investigated using diffraction techniques in combination with *ab initio* methods. One discussion point raised by the *ab initio* investigation was the substantially different values returned for the Si–I bond length by the two highest-level calculations. The all-electron 6-311G** basis set returned a value of 249.9 pm, whilst the use of a pseudopotential on iodine reduced this length to 248.5 pm. This parameter is one that is very well defined in the GED experiment. Examination of Fig. 2 reveals that there is only one, very large, peak in the radial distribution curve at ~250 pm, confirming that the internuclear distance between the two atoms causing that peak should be well determined. From Table 3, it can be seen that the experimental (r_{h1}) Si–I distance was 248.6(2) pm. The anharmonic correction to the experimental value was 0.4 pm, giving an r_e value of 248.2 pm for the Si–I distance. The anharmonic correction (r_{h1} or r_e) was calculated from 3/2*a*u^2 (where a is 1.405 as taken from the shrink output file, and u is the RMS amplitude of vibration). This can then be directly compared with the calculated values (MP2/6-311+G*//SDB-cc-pVTZ 248.5 pm; MP2/6-311G* 249.9 pm) and in this respect and others the experimental structure agrees very well with the results of the *ab initio* calculation where the pseudopotential was used. It should also be noted that, on the workstation used, the calculation with the pseudopotential was eight times quicker than the all-electron calculation. Whilst for a molecule of this size processor time is not an issue, for larger molecules it is, and it has

been shown that excellent results can be obtained with the use of a pseudopotential, for a fraction of the computer time. The microwave stucture reported by Rexroad *et al* indicated a Si–I bond length of 246(2) pm.[12] When compared to the *ab initio* and GED structures this distance seems short, although the error almost encompasses the newly determined values. Many structural assumptions were made in the original microwave study, and perhaps a revised investigation would be prudent in light of new information about the structure of ITMS.

When comparing the structural parameters for $SiMe_3X$, where X = H, F, Cl, Br and I, the results of the MP2(fc)/6-311G** calculations will be used at all times. From Table 2, it can be seen that both ∠ Si–C–Hα and ∠ Si–C–Hβ decrease in size from H > F > Cl > Br > I, whilst the difference between these two angles increases from 0.4° for X = H, to 1.3° for X = I. To gauge the cause of these effects the ∠ Hα–C–Hβ and ∠ Hβ–C–Hβ angles were examined. Both were found to be effectively the same value throughout the series (107.8–108.2°), indicating that the change in ∠ Si–C–H is due to a tilt of the methyl groups away from the increasingly bulky halogen atom, rather than distortion within the methyl groups themselves. This effect was accounted for in the GED model by the inclusion of a methyl tilt parameter.

The X–Si–C angle is larger for X = H than for all the other substituents (108.8° compared to ~107.4°). This correlates with the increase in the Si–X bond lengths, with the repulsion from atom X decreasing as the bond length increases. There can also be an effect due to electronegativity, as X attracts electrons, so the angles at silicon change. The Si–C bond lengths also show a significant shortening from 188.0 pm to

Table 5 Comparison between experimental and scaled frequencies (in cm^{-1}) for TMS, FTMS, CTMS, BTMS and ITMS

TMS		FTMS		CTMS		BTMS		ITMS		
Expt.[c]	Scaled.[a]	Expt.[d]	Scaled[a]	Expt.[e]	Scaled[a]	Expt.[f]	Scaled[a]	Expt.[g]	Scaled[b]	Description
A_1										
2964	2969	2967	2970	2963	2967	2961	2964	2959	2960	$\nu_{as}CH$
2900	2900	2906	2902	2902	2898	2900	2893	2897	2893	$\nu_{s}CH$
2119	2119	—	—	—	—	—	—	—	—	νSiH
1428[+]	1421	1425*	1426	1421	1424	1419	1421	1420[x]	1417	$\delta_{as}CH_3$
1263	1262	1268	1260	1275	1266	1270	1264	1252	1264	$\delta_{s}CH_3$
—	—	895	910	—	—	—	—	—	—	$\nu SiF + \rho CH_3$
853	857	—	—	848	851	848	853	849	850	ρCH_3
—	—	770	760	—	—	—	—	—	—	$\nu SiF + \rho CH_3$
624	622	618	608	636	640	631	637	623	628	νSiC
—	—	—	—	471	470	—	—	—	—	$\nu SiCl$
—	—	—	—	—	—	376	376	—	—	$\nu SiBr + \rho SiC_3$
—	—	—	—	—	—	—	—	326[xx]	326	$\nu SiI + \rho SiC_3$
252	251	242	237	—	—	—	—	—	—	$\delta_{s}SiC_3 + \rho CH_3$
—	—	—	—	228	227	212[$]	210	—	—	$\delta_{s}SiC_3$
—	—	—	—	—	—	—	—	194[xx]	192	$\delta_{s}SiC_3 + \nu SiI + \rho CH_3$
A_2										
—	2967	—	2974	—	2979	—	2980	—	2978	$\nu_{as}CH$
—	1403	—	1403	—	1400	—	1398	—	1390	$\delta_{as}CH_3$
—	650	—	660	—	660	—	659	—	674	ρCH_3
—	143	—	133	157[#]	156	—	156	—	136	τ SiC
E										
2975[+]	2972	2967	2976	2970	2980	2974	2981	2972	2979	$\nu_{as}CH$
2964	2967	2967	2967	2963	2964	2961	2961	2959	2959	$\nu_{as}CH$
2900	2899	2906	2900	2902	2896	2900	2893	2897	2891	$\nu_{s}CH$
1411	1414	1415	1415	1414	1413	1412	1410	1410	1404	$\delta_{as}CH_3$
—	1405	1410	1410	—	1407	1404	1404	1393	1400	$\delta_{as}CH_3$
1253	1254	1254	1254	1255	1259	1254	1257	1252	1254	$\delta_{s}CH_3$
905	901	—	—	—	—	—	—	—	—	$\rho SiC_3 + \rho CH_3$
—	—	852	870	848	854	848	857	849	855	$\rho CH_3 + \nu SiC$
831	829	—	—	—	—	—	—	—	—	ρCH_3
—	—	756	760	760	760	760	758	760	759	$\rho CH_3 + \nu SiC$
711	712	—	—	—	—	—	—	—	—	νSiC
—	—	—	—	696	686	—	—	—	—	ρCH_3
—	—	695	686	—	—	698	684	698	689	$\rho CH_3 + \nu SiC$
616[++]	594	—	—	—	—	—	—	—	—	$\rho CH_3 + \rho SiC_3$
—	—	291	290	—	—	—	—	—	—	$\rho SiC_3 + \delta_{as}SiC_3$
216	216	—	—	243[##]	246	—	—	230[xx]	228	$\delta_{as}SiC_3 + \rho CH_3$
—	—	—	—	—	—	235[$]	232	—	—	$\delta_{as}SiC_3 + \rho SiC_3$
—	—	205	197	187[##]	183	174[$]	170	161[xx]	158	$\rho SiC_3 + \delta_{as}SiC_3$
—	155	—	150	170[#]	171	—	174	—	155	τ SiC

[a] Scaled B3LYP/6-31G* (taken from ref. 11). [b] Scaled B3LYP/6-311G**. [c] Experimental data from the Raman spectrum (liquid phase) except: [+]IR (gas phase), [++] IR (solid phase). [d] Experimental data from the Raman spectrum (liquid phase) except: * IR (gas phase). [e] Experimental data from the IR spectrum (liquid phase) except: [#] INS spectrum, [##] Raman (liquid phase). [f] Experimental data from the IR spectrum (liquid phase) except: [$]Raman (liquid phase.) [g] Experimental data from the IR spectrum (liquid phase) except: [x] IR (gas phase), [xx] Raman (liquid phase).

 This journal is © the Owner Societies 2006

186.4 pm on going from X = H to X = F. This is not unusual in this type of silicon compound, but may initially seem counterintuitive as F is very electron-withdrawing and the adjacent bonds would be expected to lengthen, not shorten. However, examination of the Mulliken charges on Si and C indicate that the Si is very positively charged when X = F compared to X = H (1.436 compared to 1.086). Thus the electronegative F atom makes the Si atom more positively charged, which in turn strongly attracts the overall negatively charged methyl groups. Hence the Si–C bond is actually shorter, rather than longer as initially expected.

Vibrational spectra

In the discussion, and unless otherwise stated, the references will be to the vibrational bands observed in the IR spectrum of the liquid phase and the theoretical results at B3LYP/6-311G** level. For the sake of clarity, the analysis of the vibrational spectra of ITMS has been divided into sections. The discussion will focus on the less reliable parts of the vibrational assignments appearing in the literature.[13,14] The trends followed in this paper were established in previous work,[9 11] where a set of unified criteria for the vibrational analysis of this family of compounds was proposed.

CH_3 stretching modes. In the IR spectrum of the liquid phase two strong bands at 2972 cm ^{1} (shoulder in the IR of the gas phase at 2980 cm ^{1} and a depolarised band at 2973 cm ^{1} in the Raman of the liquid phase) and 2959 cm ^{1} (2967 cm ^{1} in the IR of the gas and a depolarised band at 2959 cm ^{1} in the Raman spectrum) are observed. Calculations predict the presence of four vibrational bands, *i.e.* $1A_1 + 1A_2 + 2E$, which, in agreement with the results of the scaling process, have been assigned as follows. The band at 2972 cm ^{1} was assigned to $\nu_{13}(E)$, and that at 2959 cm ^{1} to $\nu_1(A_1)$ and $\nu_{14}(E)$, which were calculated to be very close to each other. The frequency of the ν_9 (A_2) normal mode is proposed to be 2978 cm ^{1}.

These proposals contrast with those of previous work,[13,14] where only one band was observed in this region, at 2973 cm ^{1}, assigned to the three asymmetric stretching modes expected to be active in IR and Raman, namely ν_1, ν_{13} and ν_{14}. In addition, these new assignments are in perfect agreement with the results obtained for the rest of the molecules of the series.[9 11] In fact, in [ref. 11] it was pointed out that the splitting of the asymmetric CH_3 stretching modes observed for the family of compounds (Me_3SiX, X = H, F, Cl or Br) could be related to the differences between the lengths of the CH_α and CH_β bonds (Fig. 1). From the theoretical values (Table 2), these differences seem to increase with the size of the X atoms, including the iodine atom. In agreement with this, the values of the scaled frequencies of these normal modes follow the same tendency, with the differences between them increasing from H to I. The results of the vibrational assignments for all the derivatives of the series are presented in Table 5.

The symmetric modes $\nu_2(A_1)$ and $\nu_{15}(E)$ are both assigned to the observed band at 2897 cm ^{1} in the IR spectrum of the liquid [2906 cm ^{1} (gas-phase); 2896 cm ^{1}, polarised (Raman)], in agreement with the theoretical values after scaling and with previous work.

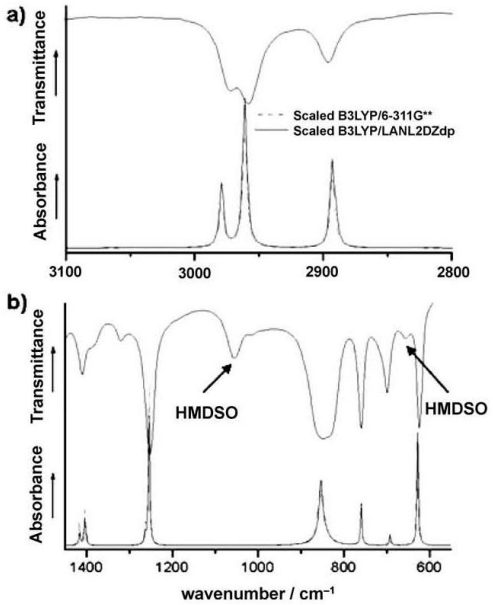


Fig. 4 Comparison of absorbance calculated at the B3LYP/LanL2DZdp and B3LYP/6-311G** levels *vs.* experimental (transmittance) IR spectrum (liquid phase) of ITMS showing the regions (a) between 3100 and 2850 cm^{-1} and (b) between 1450 and 550 cm^{-1}.

The theoretical calculations using B3LYP/LanL2DZ, even after scaling the force field, reproduce this spectral region poorly. However, the introduction of polarisation and diffuse functions to the basis set for the heavy atoms (LanL2DZdp) greatly improves the spectral profile calculated in this zone. This is shown in Fig. S2,† where the IR spectrum of the liquid phase (upper, in transmittance) is compared with the spectrum calculated at the B3LYP/LanL2DZ and B3LYP/LanL2DZdp levels (lower, in absorbance). Furthermore, as can be seen in Fig. 4a, the results at both B3LYP/LanL2DZdp and B3LYP/6-311G** levels give very good agreement for these modes.

CH_3 deformation modes. Four normal modes of ITMS belonging to the asymmetric methyl deformations of the molecule are expected to appear in the vibrational spectra. In the IR of the liquid phase only two bands can be distinguished, one at 1410 cm ^{1} [1413 cm ^{1} (IR, gas-phase), 1413 cm ^{1}, depolarised (Raman)] and the second at 1393 cm ^{1} [1404 cm ^{1}, shoulder (gas phase)]. However, one more band in the gas-phase IR can be observed at 1420 cm ^{1}. Thus the band observed at 1420 cm ^{1} (gas) can be assigned to $\nu_3(A_1)$, and the bands of the IR (liquid) at 1413 and 1393 cm ^{1} to the normal modes ν_{16} and ν_{17} (both of E symmetry) in accordance with theoretical calculations.

To complete the description of the high-frequency zone of this spectral region, the $\nu_{10}(A_2)$ normal mode, Raman- and IR-inactive, is predicted to be at 1390 cm ^{1}, after refinement of the scale factors. Previous work[13,14] reported only one

Table 6 Combination bands and overtones observed in the vibrational spectra of TMS, FTMS, CTMS, BTMS and ITMS, and their descriptions

TMS IR gas	FTMS IR gas	IR solid	CTMS IR gas	IR liquid	BTMS IR gas	IR liquid	ITMS IR gas	IR liquid	Description
2827	—	—	—	—	—	—	—	—	$2\nu_{16}$
—	—	—	—	2790	—	—	—	—	$\nu_{14} - \nu_{24}$
—	—	—	—	—	—	—	—	2779	$2\nu_{10}$
—	—	—	—	—	—	—	—	2662	$\nu_{16} + \nu_{18}$
—	—	—	—	2498	—	—	—	—	$\nu_1 - \nu_7$
—	—	—	2118	2112	—	—	—	2112	$\nu_{16} + \nu_{21}$
—	—	—	2022	2016	—	2012	2015	2012	$\nu_{18} + \nu_{20}$
1965	—	—	1957	1951	—	1948	—	—	$\nu_{18} + \nu_{21}$
—	—	—	—	—	1588	—	—	—	$\nu_{16} + \nu_{23}$
1883	—	—	—	—	—	—	—	—	$\nu_5 + \nu_7$
—	—	—	1899	1890	—	—	—	—	$\nu_3 + \nu_7$
1467	—	—	—	—	—	—	—	—	$\nu_{18} + \nu_{23}$
—	1450	1447	1456	1454	1453	1453	1454	1456	$\nu_{20} + \nu_{21}$
1330	—	—	1335	1335	1327	—	1322	1319	$2\nu_{11}$

vibrational band for the three active modes of asymmetric methyl deformations.

For the symmetric methyl deformation modes, only one very strong band at 1252 cm ^{1} can be observed in the IR of the liquid phase, while in the IR of the gas phase it is possible to distinguish one strong band at 1259 cm ^{1} with a shoulder at 1267 cm ^{1} [1252 cm ^{1} depolarised and 1263 cm ^{1} polarised, respectively, (Raman)]. These experimental observations allowed the band at the higher frequency to be assigned to $\nu_4(A_1)$ and the band at lower frequency to $\nu_{18}(E)$, in accordance with the values calculated after refinement of the scale factors. Previously,[13,14] only one band was observed for these two modes, so this new description for this spectral zone is also more complete than before.

Skeletal modes. The so-called skeletal modes of this molecule appear below 900 cm ^{1}. The new spectral records reported in this paper do not show any more bands than those reported earlier.[13,14] Our assignment for this region therefore effectively agrees with those previously proposed by Goubeau and Sommer[13] and Bürger.[14] Theoretical calculations confirm this proposal, and allow the prediction of values for the inactive (A_2) modes ν_{11} at 674 cm ^{1} and ν_{12} at 136 cm ^{1}, described as methyl rocking and SiC bond torsion normal modes, respectively. In addition, a theoretical value for the unobserved torsional mode $\nu_{24}(E)$ at 155 cm ^{1} is proposed.

Fig. 4b shows the IR spectrum from 1450 to 550 cm ^{1} of the liquid phase (upper) and those calculated at B3LYP/LanL2DZdp and B3LYP/6-311G** levels (lower). It can be seen that there is good agreement between the experimental and theoretical results, corroborated by the low values of the root-mean-square (rms) deviations shown in Table 4. However, while the whole spectral profiles at the B3LYP/LanL2DZdp and B3LYP/6-311G** levels are almost identical, the B3LYP/LanL2DZ level fails mainly when reproducing the CH stretching region and, consequently, the rms deviation is higher. The final values of the scale factors (after refinement by the SQM method) associated with the natural coordinates defined for ITMS are reported in Table S7, at the three levels of calculation used.†

In Table 5, the vibrational assignments proposed in this paper for all the molecules of the series are summarised. When comparing the results for the complete set of molecules, only small differences are observed between the experimental spectra, these differences being slightly larger in the cases of TMS and FTMS. The predicted values for all the A_2 inactive normal modes and the frequencies calculated for the Si–C torsional modes of E symmetry (which are unobserved) have similar values for all the molecules of the series, even taking into account that a basis set other than 6-31G* was used for ITMS. In addition, all the observed bands not related to fundamental vibrations have been assigned to combinations and overtones. These, along with those observed in the cases of TMS, FTMS, CTMS and BTMS, are presented in Table 6 and good agreement is observed, even for these bands.

Conclusions

A complete investigation of the molecular structure of iodotrimethylsilane has been carried out in the gas phase by gas electron diffraction complemented by theoretical methods. The experimental and theoretical structures agree that ITMS possesses C_{3v} symmetry. A pseudopotential was required to describe the iodine atom, and the SDB-cc-pVTZ basis set and ECP was found to provide the best mix of accuracy and efficiency.

New IR and Raman spectra of ITMS have been recorded, allowing improved vibrational assignment for the title molecule compared with the results found in the literature,[13,14] particularly for the description of the asymmetric C–H stretching and methyl deformation spectral regions. The modes $\nu_3(A_1)$, ν_{13}, ν_{16} and ν_{17} (all E species) have all been reassigned. New calculated values are given for the A_2 (Raman- and IR-inactive) normal modes and for the ν_{24} (E) Si–C torsional mode.

In the vibrational analysis, the LanL2DZdp-ECP and 6-311G** basis sets gave values very close to the experimental frequencies after the refinement of the scale factors at the DFT level. They also gave an adequate description of the spectral profile of the molecule. The results obtained with the LanL2DZ basis set are worse, mainly in the region where the C–H stretching normal modes appear. Finally, all the experimental and scaled frequencies for the family of

 This journal is © the Owner Societies 2006

compounds are compared, showing very good agreement between them.

Acknowledgements

MM thanks the Fundación Ramón Areces for a PhD grant supporting this work. ABA thanks CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) and CIUNT (Consejo de Investigaciones de la Universidad Nacional de Tucumán) for research grants, and the Junta de Andalucía for their financial support for her stay in Jaén. MM, ABA, FPU, and JJLG thank Dr Tom Sundius for allowing the use of MOLVIB and Francisco Hermoso for help recording the spectra. SLH, HER and DWHR thank the EPSRC for funding the electron diffraction research (GR/N22407).

References

1 C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, 1989.
2 A. H. Schmidt, *Aldrichimica Acta*, 1981, **14**, 31.
3 A. K. Banerjee, *J. Sci. Ind. Res.*, 1982, **41**, 699.
4 A. Casnati, A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini and R. Ungaro, *Tetrahedron*, 1991, **47**, 2221.
5 M. G. Voronkov and E. I. Dubinskaya, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **410**, 13.
6 A. Hosomi and K. Miura, in *Lewis Acid Reagents. A Practical Approach*, ed. H. Yamamoto, Oxford University Press, Oxford, 1999, p. 159.
7 P. Y. Renard, P. Vayron and C. Mioskowski, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 1661.
8 G. Sabitha, G. S. K. K. Reddy, Ch. S. Reddy and Y. J. S. Srinivas, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 4129.
9 M. Montejo, F. Partal Ureña, F. Márquez, I. S. Ignatyev and J. J. López González, *J. Mol. Struct.*, 2005, **744–747**, 331.
10 M. Montejo, F. Partal Ureña, F. Márquez, I. S. Ignatyev and J. J. López González, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2005, **62**, 293.
11 M. Montejo, F. Partal Ureña, F. Márquez, J. J. López and González, *Spectrochim. Acta, Part A*, DOI: 10.1016/j.saa.2005.04.003.
12 H. N. Rexroad, D. W. Howgate, R. C. Gunton and J. F. Ollom, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 625.
13 J. Goubeau and H. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1957, **289**, 1.
14 H. Bürger, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1968, **24**, 2015.
15 C. M. Huntley, G. S. Laurenson and D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 954.
16 H. Fleischer, D. A. Wann, S. L. Hinchley, K. B. Borisenko, J. R. Lewis, R. J. Mawhorter, H. E. Robertson and D. W. H. Rankin, *Dalton Trans.*, 2005, 3221.
17 S. L. Hinchley, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, A. R. Turner, B. F. Johnston, D. W. H. Rankin, M. Ahmadian, J. N. Jones and A. H. Cowley, *Dalton Trans.*, 2004, 2469.
18 A. W. Ross, M. Fink and R. Hilderbrandt, in *International Tables for Crystallography Volume C*, ed. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1992, p. 245.
19 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *GAUSSIAN 03 (Revision C.01)*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
20 (*a*) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1928, **24**, 89; (*b*) V. Fock, *Z. Phys.*, 1930, **61**, 126; (*c*) V. Fock, *Z. Phys.*, 1930, **62**, 795.
21 (*a*) J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 939; (*b*) M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 2797; (*c*) W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. Defrees, J. A. Pople and J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5039; (*d*) K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.*, 1986, **7**, 359; (*e*) K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.*, 1987, **8**, 861; (*f*) K. D. Dobbs and W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.*, 1987, **8**, 880.
22 (*a*) M. N. Glukhovtsev, A. Pross, M. P. McGrath and L. Radom, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 1878; (*b*) A. D. McLean and G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 5639; (*c*) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650.
23 (*a*) J. M. L. Martin and A. Sundermann, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 3408; (*b*) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll and H. Preuss, *Mol. Phys.*, 1993, **80**, 1431.
24 (*a*) R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 724; (*b*) W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257; (*c*) P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Mol. Phys.*, 1974, **27**, 209; (*d*) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **76**, 163; (*e*) P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 1973, **28**, 213; (*f*) J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss and L. Radom, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 5016; (*g*) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. A. Pople and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3654; (*h*) R. C. Binning Jr. and L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.*, 1990, **11**, 1206; (*i*) V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner and T. L. Windus, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 1223; (*j*) V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern and L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 976.
25 C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618.
26 A. D. J. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
27 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
28 J. V. Ortiz, P. J. Hay and R. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 2736.
29 C. E. Check, T. O. Faust, J. M. Bailey, B. J. Wright, T. M. Gilbert and L. S. Sunderlin, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 8111.
30 G. Fogarasi and P. Pulay, in *Vibrational Spectra and Structure*, ed. James E. Durig, Elsevier, Amsterdam, vol. 14, 1985, p. 125.
31 T. Sundius, *J. Mol. Struct.*, 1990, **218**, 321.
32 T. Sundius, *Vib. Spectrosc.*, 2002, **29**, 89.
33 (*a*) G. Rauhut and P. Pulay, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 3093; (*b*) G. Rauhut and P. Pulay, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 14572.
34 V. A. Sipachev, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 1985, **121**, 143.
35 (*a*) P. T. Brain, C. A. Morrison, S. Parsons and D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 4589; (*b*) A. J. Blake, P. T. Brain, H. McNab, J. Miller, C. A. Morrison, S. Parsons, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson and B. A. Smart, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 12280; (*c*) N. W. Mitzel and D. W. H. Rankin, *Dalton Trans.*, 2003, 3650.
36 Y. S. Li and K. Le, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2004, **60**, 927.
37 A. L. Lazarev, I. S. Ignatyev and T. F. Tenisheva, *The Chemistry of Molecules Containing SiO Bonds*, Nauka Publishers, St Petersburg, 1980.



Structure and vibrational spectra of vinyl ether conformers.

The comparison of B3LYP and MP2 predictions

I. Ignatyev, M. Montejo, T. Sundius, F. Partal, J.J. López González,

Chemical Physics 333 (**2007**) 148

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Chemical Physics 333 (2007) 148 156
Chemical Physics
www.elsevier.com/locate/chemphys

Structure and vibrational spectra of vinyl ether conformers. The comparison of B3LYP and MP2 predictions

Igor S. Ignatyev [a], Manuel Montejo [b], Tom Sundius [c], Francisco Partal Ureña [b], Juan Jesús López González [b,*]

[a] Department of Chemistry, Radiochemistry Laboratory, St. Petersburg State University, St. Petersburg 199034, Russia
[b] Department of Physical and Analytical Chemistry, University of Jaén, Campus "Las Lagunillas", E-23071 Jaén, Spain
[c] Department of Physical Sciences, University of Helsinki, P.O. Box 64, FIN-00014 Helsinki, Finland

Received 24 November 2006; accepted 18 January 2007
Available online 26 January 2007

Abstract

Two rotamers of vinyl ethers are distinctively characterized by experimental methods despite their small difference in energy, but their order of stability as well as its rationalization is still the problem of discussion. In this communication we report the application of popular B3LYP and MP2 methods with different basis sets (up to aug-cc-pVTZ) for solving this problem for H_3X–O–CH=CH_2 and Me_3X–O–CH=CH_2 (X = C, Si) molecules. Hyperconjugative effects play a dominant role in the preferred stability of synperiplanar conformations of H_3X–O–CH=CH_2 molecules. However in the bulkier Me_3X–O–CH=CH_2 molecules these effects are overridden by steric repulsion between Me_3X and CH=CH_2 moieties and, due to these interactions, antiperiplanar conformations with X–O–C=C torsional angle equal or close to 180° become more stable. The difference in the description of these interactions, which exists between B3LYP and MP2, results in the contrary predictions for the Me_3Si–O–CH=CH_2 conformer stability: B3LYP in agreement with experimental data predicts the rotamer with the Si–O–C=C torsional angle (ϕ) close to 180° to be the most stable one, while in MP2 the 0° rotamer appears to be the main conformer. The first theoretical prediction of the vibrational spectra of trimethylsilyl vinyl isomers allowed us to assign the observed bands to a particular isomer and to confirm the previous conclusion that the main isomer of this molecule has the structure with ϕ close to 180°.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Methyl vinyl ether; Silyl vinyl ether; *tert*-Butyl vinyl ether; Trimethylsilyl vinyl ether; Molecular conformations

1. Introduction

The structural studies of vinyl ethers have a long history. The simplest of them methyl vinyl ether attracted the attention of chemists both experimental and theoretical as a model for the study of interactions between oxygen lone pairs and the double bond system and of through-space interactions between non-bonded atoms. The existence of two conformers in this molecule and the lower energy of one of them in which (H_3)C–O bond is in the syn-position with respect to the C=C bond (synperiplanar structure) was firstly shown by Owen and Sheppard [1,2]. The synperiplanar structure of the main isomer was not disputed in the following studies, but the opinions about the structure of the second one were not so unanimous. The antiperiplanar form was advocated in first spectroscopic [1] and MW [3] studies. Durig and Compton [4] proposed an anticlinal form for a second conformer with a torsional angle of 144°. However these conclusions were called in question by Gallinela and Cadioli [5]. The same discrepancy exist in the theoretical estimates of the structure of the second isomer (see the recent theoretical work on this subject [6]). The experimental estimates of the energy difference between rotamers vary from 1.15 kcal mol^{-1} [2] to

* Corresponding author. Tel.: +34 953212754; fax: +34 953212940.
E-mail address: jjlopez@ujaen.es (J.J. López González).

0301-0104/$ - see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.chemphys.2007.01.013

1.70 kcal mol^{-1} [7] while theoretical predictions lie in the 0.3–2.3 kcal mol^{-1} range [6]. The most reliable G2 estimate (1.6 kcal mol^{-1}) fairly reproduces the upper limit of the experimental values [6].

The lowest energy of the synperiplanar structure was rationalized by Bernardi et al. [8] in terms of non-bonded attractive interactions between the methyl group and the double bond. Later Larson et al. [9] proposed that the hyperconjugative stabilizing interactions of lone pair orbitals with vacant antibonding σ^* orbitals of the C=C double bond is responsible for the preferred synperiplanar conformation. However, Bond and Schleyer [10] revealed that these interactions do not play the decisive role and that electrostatic effects appear make a more significant contribution to the choice of the structure of the most stable conformer. This conclusion was supported in a recent publication of Vila and Mosquera [11].

However, the substitution of CH_3 hydrogens of methyl vinyl ether by methyl groups makes the synperiplanar configuration of *tert*-butyl vinyl ether unfavorable due to steric interactions of the bulky *tert*-butyl group with the vinyl group. Gas electron diffraction reveals only one isomer for this compound and in agreement with ab initio calculations its structure is anticlinal with the C–O–C=C dihedral angle (ϕ) close to the 167° value [12]. In *tert*-butyl vinyl ether weaker stabilizing interactions of lone pair orbitals with vacant antibonding σ^* orbitals of the double bond as shown by NMR studies [13,14] favor the preference of the anticlinal isomer.

In contrast to *tert*-butyl vinyl ether two conformers were identified in the gas phase for its silicon analog, i.e. trimethylsilyl vinyl ether [15]. Earlier Lazarev et al. [16] have found the existence of two isomers in their study of IR and Raman spectra of the liquid phase of this compound and ascribed the main isomer to the antiperiplanar form. Dédier et al. [17] recorded the IR and Raman spectra in liquid and solid phases of the parent molecule and its deuterated derivatives $(CD_3)_3SiOC_2H_3$ and $(CH_3)_3SiOC_2D_3$ and, by the analysis of these spectra, proposed the main conformer to be an anticlinal one (without indications of the ϕ value) and the synperiplanar isomer as the second.

However in the later publication of these authors [18] the normal coordinate analysis carried out for several conformers of the discussed molecule led to the confirmation of the conclusion of Lazarev et al. [16], made by the analysis of experimental spectra, that the main isomer has the antiperiplanar structure.

Similar conclusions were drawn in the electron diffraction study of Shen [15] who proposed that trimethylsilyl vinyl ether exists in two forms, i.e. antiperiplanar (actually ϕ angle for this isomer was found to be 166° but its deviation from 180° was attributed to shrinkage effects) and anticlinal with $\phi = 41°$. However, the IR spectra of matrix isolated trimethylsilyl vinyl ether produced by the irradiation of acetyltrimethylsilane [19] reveal that the synperiplanar conformer appearing on the photooxidation of this molecule slowly isomerizes to the antiperiplanar one. The

Table 1
Torsional angles for rotation around O–CH= bond (ϕ, deg) and energy differences (ΔE_e kcal mol^{-1}) for two rotamers (I is the most stable), found as energy minima at the PES of Y_3X–O–CH=CH_2

		B3LYP							MP2						
		a	b	c	d	e	f	g	a	b	c	d	e	f	g
X = C	ϕ I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y = H	ϕ II	168.5	172.3	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	158.0	158.0	154.1	166.2	170.1	174.7	172.2
	ΔE_e	2.286	2.145	1.967	2.162	1.810	1.881	1.760	2.838	2.891	2.556	3.148	2.845	2.957	2.906
X = Si	ϕ I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Y = H	ϕ II	158.0	163.3	163.1	166.0	164.4	165.0	164.6	148.6	154.2	146.8	167.4	155.5	162.0	159.7
	ΔE_e	0.576	0.771	0.629	0.913	0.674	0.453	0.423	0.862	1.053	0.695	1.476	1.250	1.130	1.158
X = C	ϕ I	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	–	–	166.9	176.3	162.5	180.0	163.0	–	–
Y = Me	ϕ II	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	–	–	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	–	–
	ΔE_e	1.801	1.948	2.109	1.984	2.438	–	–	1.506	1.469	1.617	1.383	1.604	–	–
X = Si	ϕ I	173.7	180.0	180.0	180.0	180.0	–	–	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	–	–
Y = Me	ϕ II	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	–	–	153.9	175.5	152.0	180.0	180.0	–	–
	ΔE_e	0.166	0.120	0.216	0.074	0.470	–	–	0.201	0.394	0.244	0.541	0.426	–	–

(a) 6-31G(d); (b) 6-311G(d,p); (c) 6-311++G(d,p); (d) cc-pVDZ; (e) aug-cc-pVDZ; (f) cc-pVTZ; (g) aug-cc-pVTZ.

HF/6-31G** calculations carried out in this work confirm the preference of the antiperiplanar structure [19].

Thus, although almost all studies agree with the conclusion that the main isomer of trimethylsilyl vinyl ether is antiperiplanar with ϕ value of 180° or close to it, the structure of the second isomer is uncertain. This uncertainty and the lack of quantum chemical studies of this system at the modern level which includes electron correlation urged us to carry out this investigation in order to elucidate the structure and energy order of rotamers and to access quantum chemical methods in reproduction of weak interactions between non-bonded atoms, which obviously govern the conformational preference.

One of the main evidences of the lower energy of the antiperiplanar structure of trimethylsiloxyethylene is that of its vibrational spectrum. Therefore, the theoretical prediction of this spectrum and its comparison with the experimental one may contribute to improve the understanding of the conformational properties of this chemical species.

In this sense, a reliable assignment of the fundamental bands associated to the normal modes of the two conformers have been accomplished by means of the combined use of the first vibrational spectra calculated for them with quantum chemical methods and experimental spectroscopic data from its IR and Raman spectrum.

2. Computational details

All the calculations reported were performed with Gaussian03 [20]. Geometry optimization and vibrational frequency calculations for the four studied molecules were carried out using MP2 [21] and B3LYP [22] methods with different basis sets, namely the split-valence 6-31G*, 6-311G** and 6-311++G** sets as well as the Dunning correlation consistent basis sets [23], i.e. cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ and aug-cc-pVTZ.

For the vibrational analysis of methyl vinyl and trimethylsilyl vinyl ethers the Cartesian force field obtained at the B3LYP/6-31G* level was transformed into a set of natural coordinates [24] to implement the force constant scaling according to the SQMFF methodology [25]. The MOLVIB program [26] was employed for this purpose.

NBO calculations were performed with the NBO 3.1 program [27] as implemented in Gaussian 03.

3. Results and discussion

3.1. Methyl vinyl ether

In keeping with previous quantum chemical calculations [6,8–10,28–32], all methods employed in this work predict the synperiplanar conformer to be the global energy minimum of the system (Table 1). However the discrepancy exists between our results and previous high level optimizations of the second conformer structure: B3LYP and MP2 methods with a 6-311G(2df,p) basis set [6] unanimously predict the antiperiplanar structure with $\phi = 180°$ for the

Table 2
Equilibrium geometry parameters (bond lengths in Å, bond angles in deg) and dipole moment obtained at different levels of theory for the methyl vinyl ether, synperiplanar isomer, and compared with experimental microwave r_s data [33]

	B3LYP							MP2							Exp.
	a	b	c	d	e	f	g	a	b	c	d	e	f	g	
Me–O	1.420	1.422	1.422	1.420	1.425	1.420	1.421	1.424	1.418	1.420	1.421	1.432	1.417	1.420	1.420
O–C	1.358	1.355	1.355	1.357	1.358	1.353	1.354	1.363	1.354	1.355	1.358	1.365	1.352	1.354	1.350
C=C	1.337	1.334	1.335	1.340	1.341	1.331	1.331	1.341	1.343	1.345	1.351	1.354	1.338	1.339	1.339
C–H	1.087	1.085	1.084	1.094	1.091	1.082	1.082	1.086	1.086	1.086	1.095	1.093	1.081	1.081	1.086
C–H_c	1.084	1.081	1.081	1.090	1.087	1.079	1.079	1.082	1.081	1.082	1.091	1.090	1.077	1.078	1.096
C–H_t	1.084	1.081	1.081	1.090	1.088	1.079	1.079	1.082	1.082	1.082	1.092	1.090	1.077	1.078	1.077
∠COC	115.3	115.6	115.3	115.7	115.4	115.6	115.6	113.7	113.3	113.4	113.3	113.5	113.7	113.7	116.1
∠OCC	128.5	128.5	128.3	128.6	128.3	128.4	128.3	128.2	128.2	127.9	128.4	127.8	127.9	127.8	128.0
∠OCH	109.5	109.6	109.7	109.5	109.9	109.8	109.9	109.7	110.0	110.2	110.0	110.3	110.4	110.4	110.3
∠HCC	122.0	121.9	122.0	121.9	121.8	121.8	121.9	122.1	121.8	121.9	121.5	121.9	121.7	121.9	121.7
∠CCH_c	123.8	123.8	123.8	123.6	124.0	123.7	123.8	124.0	123.8	123.9	123.7	123.8	123.6	123.6	121.9
∠CCH_t	119.0	118.8	118.8	118.7	118.4	118.8	118.7	118.5	118.1	118.0	118.1	117.9	118.0	118.0	118.3
μ(D)	0.9557	0.9849	1.0676	0.9129	0.9923	0.9340	0.9786	1.0538	0.9722	1.0786	0.9243	1.0055	0.9349	0.9986	0.965

(a) 6-31G(d); (b) 6-311G(d,p); (c) 6-311++G(d,p); (d) cc-pVDZ; (e) aug-cc-pVDZ; (f) cc-pVTZ; (g) aug-cc-pVTZ.

econd conformer, while the optimized ϕ value for this iso-ner, obtained with cc-pVnZ and aug-cc-pVnZ basis sets vith n up to 3 (Table 1) differ for B3LYP and MP2 meth-ods. The B3LYP method gives $\phi = 180°$, while the ϕ tor-sional angle obtained at the MP2 level varies from 166° o 175°. Also somewhat different are results of B3LYP nd MP2 methods for relative energies of two conformers: t B3LYP they vary in the 2.29–1.76 kcal mol^{-1} range, while the energy differences estimated at the MP2 method lie in the 3.2–2.5 kcal mol^{-1} range. The difference obtained at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level, i.e 1.76 kcal mol^{-1} (Table 1), is in good agreement with the 1.70 kcal mol^{-1} experimental estimate of Sullivan et al. [7].

In addition there exist accurate values of geometry parameters and a dipole moment of the synperiplanar iso-mer determined by microwave spectroscopy [33] which can

Table 3
Observed and theoretical (B3LYP) vibrational frequencies (cm^{-1}) of two conformers of methyl vinyl ether

R (gas)[a]	Raman (gas)[a]	B3LYP			Assignment
		6-31G(d) scaled[b]	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	
		3118	3270	3254	$\nu_{as}CH_2$ (II isomer)
3131 m A	3130 w	3115	3269	3253	$\nu_{as}CH_2$
	3055 vs	3051	3195	3183	νCH
		2987	3141	3128	νCH(II isomer)
3018 m A	3017 s	3036	3176	3169	$\nu_s CH_2$
	3030 m	3033	3170	3163	$\nu_s CH_2$ (II isomer)
	2991 vw	3009	3148	3133	$\nu'_{as}CH_3$
		3005	3141	3128	$\nu'_{as}CH_3$ (II isomer)
2960 s C		2939	3075	3063	$\nu''_{as}CH_3$
		2928	3068	3057	$\nu''_{as}CH_3$ (II isomer)
2864 mw B		2884	3010	3009	$\nu_s CH_3$
		2874	3004	3002	$\nu_s CH_3$ (II isomer)
1659 s A	1659 s	1630	1703	1702	νC=C (II isomer)
1616 vs A	1616 vs	1616	1680	1678	νC=C
1473 mw A	1473 w	1477	1480	1506	$\delta'_{as}CH_3$
		1466	1472	1501	$\delta'_{as}CH_3$ (II isomer)
1459 m C	1460 mw	1456	1465	1491	$\delta''_{as}CH_3$
		1456	1467	1495	$\delta'_{as}CH_3$ (II isomer)
		1454	1457	1481	$\delta_s CH_3$ (II isomer)
1452 sh A		1451	1455	1480	$\delta_s CH_3$
	1408 w	1399	1412	1430	δCH_2 (II isomer)
1393 w A/B	1393 w	1392	1415	1433	δCH_2
1323 s A	1323 vs	1323	1345	1354	δCH
	1312 mw	1309	1337	1346	δCH (II isomer)
		1248	1250	1259	ν_{as}COC (II isomer)
1223 vs A	1222 mw	1221	1234	1241	ν_{as}COC
1200 sh A		1201	1204	1216	$\rho'CH_3$
1159 w C		1158	1159	1173	$\rho''CH_3$
		1155	1157	1172	$\rho''CH_3$ (II isomer)
1139 m B		1150	1149	1156	$\rho'CH_3$ (II isomer)
1093 w A	1093 vw	1086	1100	1106	ρCH_2 (II isomer)
1013 ms A	1013	1012	1020	1024	ρCH_2
966 m C		968	982	1000	wCH
		953	966	979	wCH (II isomer)
896 ms A	895 s	894	904	905	ν_sCOC
	876 w	862	879	882	ν_sCOC (II isomer)
835 sh		823	863	862	wCH_2 (II isomer)
814 s C	815 mw	814	841	841	wCH_2
704 w C		698	712	720	τCH_2
662 vw C		688	699	704	τCH_2 (II isomer)
590 w B	589 vw	588	595	596	δCCO
524 vw B	524 w	521	522	525	δCCO (II isomer)
328 w A	327 s	325	320	317	τ_{skel}
		319	315	314	τ_{skel} (II isomer)
244 vw	244 w[c]	248	251	252	τCH_3
	144 vw	161	170	160	τCH_3 (II isomer)
234 mw	232 mw	231	245	235	τCH_2
	75 vw	49	49	33	τCH_2 (II isomer)

[a] Ref. [34].
[b] Scaling factors for coordinates: CO = 0.977, C=C = 0.817, CH = 0.907, δCOC = 1.073, $\delta_{as}CH = 0.958$, $\delta_s CH = 0.949$, $\rho CH_2 = 0.888$, $\delta CH_2 = 1.012$, $\delta_s CH_3 = 0.875$, $\delta_{as}CH_3 = 0.912$, $\rho CH_3 = 0.951$, $\tau CH_3 = 0.908$, $\tau_{skel} = 0.926$, wCH = 0.936, $CH_2 = 0.976$, $\tau CH_2 = 0.941$.
[c] Ref. [4].

be used for checking the quality of theoretical predictions. Equilibrium geometry parameters obtained at different levels of theory are summarized in Table 2. The comparison of these values with experimental ones reveals a good agreement of the latter set with those obtained with triple zeta basis sets both with B3LYP and MP2 methods. The exception is the unexpectedly large difference in the $=CH_2$ group bond lengths, which cannot be described by any of the methods employed (Table 2). Note that more modest basis sets such as aug-cc-pVDZ provide a fair agreement with experimental parameters. The same is true for the dipole moment of the synperiplanar isomer. Both B3LYP and MP2 predicted values obtained in correlation consistent basis sets converge with n (Table 2) to the value close to an experimental dipole moment of 0.965 D [33]. Note that predictions of cc-pVnZ and aug-cc-pVnZ basis sets converge to the experimental value from different sides (Table 2). However calculations with the aug-cc-pVDZ set (both B3LYP and MP2) provide a fair agreement.

Predicted theoretical vibrational frequencies of two conformers of methyl vinyl ether are compared with experiment in Table 3. We choose those obtained from three theoretical force fields, i.e. B3LYP/6-31G* scaled at the experimental frequencies of the synperiplanar conformer, B3LYP/aug-cc-pVDZ as the highest level force field for all molecules studied and the B3LYP/aug-cc-pVTZ as the highest level calculation for the particular methyl vinyl ether molecule. Two last methods provide a fair agreement with experimental frequencies below 1500 cm^{-1} without any scaling while B3LYP/6-31G* traditionally used for numerous vibrational spectrum calculations [6] gives slightly better agreement with observed spectra although obtained with empirical scaling [25]. Nevertheless, despite the use of the empirical procedure of scaling the predicted differences between frequencies of two conformers may be considered purely theoretical since the same set of scale factors were used for force field scaling of two rotamers. These differences are predicted for frequencies below 1500 cm^{-1} rather well, although a substantial discrepancy is observed for frequencies of the νC=C mode; all methods employed predict the shift of 24–14 cm^{-1}, while the experimental shift is almost twice as large. There is also a discrepancy between the assignment of Cadioli et al. [34] for the νCH mode of the second isomer and our predictions. All levels of calculation give the 50–60 cm^{-1} frequency difference between vibrations of syn- and antiperiplanar isomer, while that of Ref. [31] is substantially lower (25 cm^{-1}). According to theoretical predictions we propose to assign the observed 3030 cm^{-1} band of the second isomer to the $\nu_s CH_2$ mode, while the νCH band of the second isomer may be masked by the 2991 cm^{-1} band.

3.2. Silyl vinyl ether

This molecule was not either synthesized and it is included here to analyze the effect of C/Si substitution on the structure of isomers of vinyl ether.

Table 4
Second-order stabilization energy (kcal mol^{-1}) of interactions between oxygen lone pair orbitals and vacant antibonding orbitals (B3LYP/aug-cc-pVDZ)

Interactions		$CH_3OCH=CH_2$		$SiH_3OCH=CH_2$	
		syn	*anti*	*syn*	*anti*
LP1	σ^*CH	1.75	6.67	2.68	7.74
LP1	π^*C=C	6.94		7.33	1.05
LP2	π^*C=C	35.24	31.20	31.94	28.79
		$(CH_3)_3COCH=CH_2$		$(CH_3)_3SiOCH=CH_2$	
LP1	σ^*CH	2.39	7.23	3.59	9.07
LP1	π^*C=C	8.17		8.65	
LP2	π^*C=C	36.94	31.99	34.61	31.99

In contrast to methyl vinyl ether all methods employed predict non-planar antiperiplanar structure for the second isomer. Both B3LYP and MP2 values for ϕ optimized with cc-pVnZ sets converged to values between 162° and 165°. Note also substantially lower energy differences between conformers (Table 1). Despite the fact that the preference of the synperiplanar conformer is governed by the same factors as for methyl vinyl ether (the difference in superconjugative interactions, Table 4) the lower barrier in silyl vinyl ether may be due to the rise of the LP1 (in-plane) energy level and the lowering of the LP2 (out-of-plane) level in the silyl vinyl ether. These changes lead to the increase of interactions of LP1 with antibonding orbitals and to decrease of those with LP2. The growth of in-plane interactions manifests itself also in the small shortening of C=C and lengthening of CO bonds (Fig. 1). The preference for the non-planar antiperiplanar structures compared to the planar ones may be explained by small changes in the orbital interactions.

3.3. tert-Butyl vinyl ether

Synperiplanar forms are highly unfavorable for this molecule due to steric interactions between the *tert*-butyl and vinyl groups. The small increase of stabilizing interactions between oxygen lone pairs and antibonding orbitals of the vinyl group (Table 4), which may be ascribed to the growth in population of oxygen lone pair orbitals due to the decrease of electronegativity of carbon atom upon H/Me substitution practically does not affect the vinyl group geometry parameters (Figs. 1 and 2). However comparatively short interatomic distances (3.302 Å in B3LYP/aug-cc-pVDZ, 3.249 Å in MP2/aug-cc-pVDZ) between the carbon atoms of methyl groups and the carbon atom of the CH2 group along with large charges on them (−0.655 and −0.581 in B3LYP/aug-cc-pVDZ, −0.638 and −0.561 in MP2/aug-cc-pVDZ) give rise to electrostatic repulsion between *tert*-butyl and vinyl moieties of the molecule. These interactions make the antiperiplanar form energetically favorable (Table 1). Thus only the antiperiplanar form with $\phi = 167°$ was found in the gas electron diffraction study [12]. The isomer energy difference estimated in

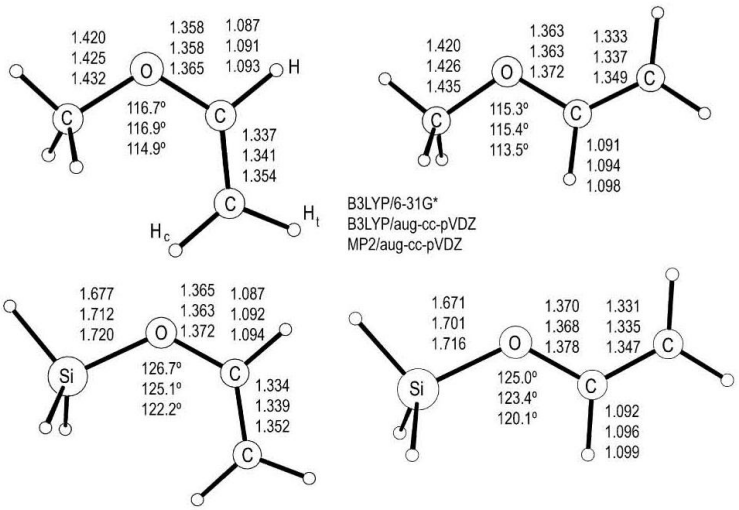


Fig. 1. Main geometrical parameters and molecular representation of both the syn and antiperiplanar conformers of methyl vinyl ether and silyl vinyl ether.

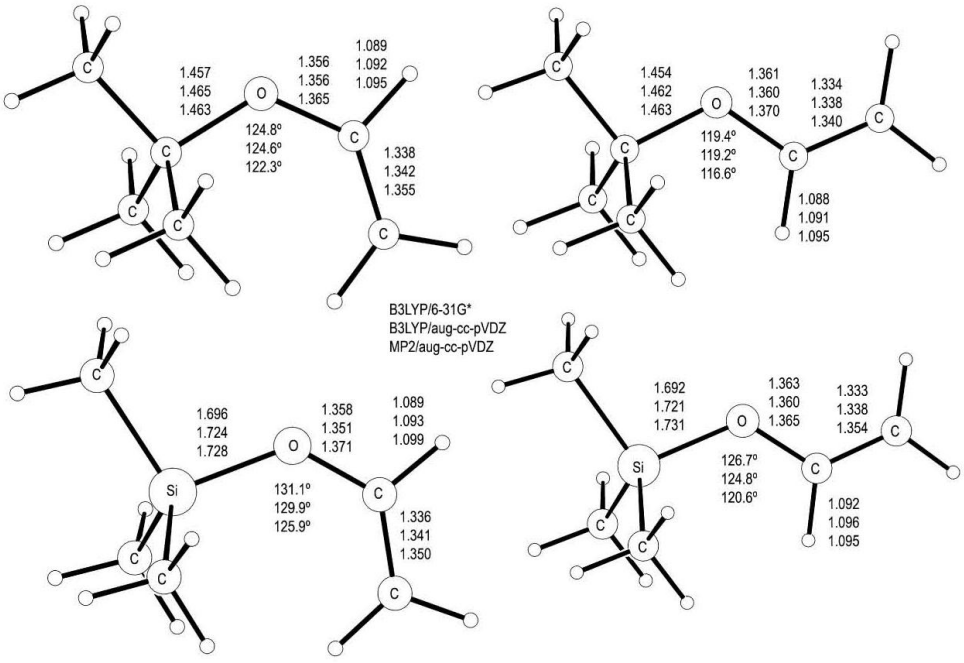


Fig. 2. Main geometrical parameters and molecular representation of both the syn and antiperiplanar conformers of *tert*-butyl vinyl ether and trimethylsilyl vinyl ether.

This work confirms the predominance of the anti isomer: all methods employed predict this difference to be ca. 2 kcal mol^{-1} as it has a tendency to increase with the growth of the basis set size. All B3LYP calculations predict ϕ to be 180°, while the MP2 predictions vary from 162° to 180° (Table 1). Correspondingly at all basis sets B3LYP energy difference are substantially higher those of MP2, probably due to higher NBO charges estimated with the

B3LYP method. Both low- and high-end calculations predict ϕ value close to experimental one.

3.4. Trimethylsilyl vinyl ether

In this molecule, due to the larger Si–O separation, steric repulsion between trimethylsilyl and vinyl moieties becomes less pronounced compared to the carbon analogues. Moreover, due to the further increase of the oxygen charge upon C/Si substitution, hyperconjugative interactions, stabilizing the synperiplanar form grow up (Table 4). Nevertheless, the analysis of the vibrational spectrum of this molecule allowed Lazarev et al. [16] to propose the antiperiplanar form to be the main isomer. Later this conclusion was confirmed from the electron diffraction study by Shen [15]. In contrast to these evidences some quantum chemical methods predict the synperiplanar isomer to be most stable. Although all methods give very small energy difference between rotamers (less than 0.5 kcal mol^{-1}, see Table 1), B3LYP with the different basis sets employed gives lower energy for antiperiplanar isomer, while all MP2 estimates are in favor of the synperiplanar structure (Table 1). This is despite the fact that MP2 predicts smaller SiOC bond angle and therefore slightly shorter interatomic separations between $Si(CH_3)_3$ and $CH{=}CH_2$ moieties in the synperiplanar isomer (electrostatic repulsion between these groups is considered to be the main reason of the energetic preference of the antiperiplanar isomer).

However, similar to the *tert*-butyl vinyl ether, the NBO analysis shows that the charges of carbon atoms of these groups are slightly larger in B3LYP: e.g. the charge of carbon atoms of methyl groups for MP2 is −1.178 and for B3LYP −1.183; for the terminal carbon of vinyl group the similar relation is observed: −0.549 for MP2 and −0.567 for B3LYP. This small difference may turn the balance of hyperconjugative interactions and interactions between non-bonded atoms in favor of the synperiplanar structure in MP2.

Although in the work by Lazarev et al. [16] the experimental vibrational spectra evidenced the fact that the main isomer was the antiperiplanar one, the analysis of the vibrational spectra leading to this conclusion was based on classical normal coordinate calculations and analogies with methyl vinyl ether. Here, for the first time, we calculated the spectra of two isomers from quantum chemical force constants.

Two of these predicted spectra, one of which is obtained from the B3LYP/6-31G* force constants scaled with scale factors transferred from $(CH_3)_3SiOCH_3$ [35] and $CH_3OCH{=}CH_2$ molecules, and the other that from the highest level B3LYP/aug-cc-pVDZ calculation (unscaled) are presented in Table 5. The assignment of the observed bands for both conformers based on these predictions is also reported. Previous arguments in favor of the structure with the Si–O–C=C torsional angle close to 180° for the main conformer were based on the inverse order of frequencies for the first and second isomers in methyl and

Table 5
The observed vibrational spectra of trimethylsilyl vinyl ether and theoretical (B3LYP) vibrational frequencies (cm^{-1}) of the main isomer with the vinyl group modes of the second isomer

IR liquid[a]	Raman liquid[b]	B3LYP		Assignment
		6-31G* (scaled)[c]	aug-cc-pVDZ	
3118 m	3120	3112	3263	$\nu_{as}CH_2$
		3107	3259	$\nu_{as}CH_2$ (II isomer)
		3031	3170	$\nu_{s}CH_2$ (II isomer)
3022 w	3023	3028	3164	$\nu_{s}CH_2$
		3017	3155	νCH (II isomer)
		2976	3119	νCH
		2975	3117	$\nu_{as}CH_3$
2963 s	2966	2969	3113	$\nu_{as}CH_3$
		2968	3113	$\nu_{as}CH_3$
		2967	3110	$\nu_{as}CH_3$
		2961	3105	$\nu_{as}CH_3$
		2959	3103	$\nu_{as}CH_3$
2904 w	2906	2900	3033	$\nu_{s}CH_3$
		2895	3030	$\nu_{s}CH_3$
		2893	3029	$\nu_{s}CH_3$
1635 vs	1634	1621	1691	νC=C
1622 sh	1624	1608	1673	νC=C (II isomer)
1457 w		1450	1423	δCH_2 (II isomer)
1446 w	1437	1446	1422	δCH_2
		1423	1439	$\delta_{as}CH_3$
1416 w	1413	1414	1437	$\delta_{as}CH_3$
		1413	1430	$\delta_{as}CH_3$
1405 sh	1407	1406	1429	$\delta_{as}CH_3$
		1406	1427	$\delta_{as}CH_3$
1394 m	1397	1401	1422	$\delta_{as}CH_3$
1330 sh	1327	1342	1359	δCH (II isomer)
1320 sh	1320	1317	1346	δCH
1262 sh	1264	1264	1280	$\delta_{s}CH_3$
1253 vs		1258	1273	$\delta_{s}CH_3$
		1258	1271	$\delta_{s}CH_3$
1202 vs	1204	1205	1223	ν_{as}CO (II isomer)
1180 vs	1181	1184	1194	ν_{as}CO
1019 vs	1019	1010	1024	ρCH_2
989 s	987	970	990	ρCH_2 (II isomer)
962 w		970	984	wCH (II isomer)
946 m	948	948	964	wCH
		866	867	ρCH_3
856 sh		860	865	ρCH_3
847 vs	844	855	862	ρCH_3
		832	859	wCH_2
		820	843	wCH_2 (II isomer)
755 s	755	760	775	ρCH_3
		749	760	ρCH_3
730 sh	730	724	723	νSiO
		701	690	τCH_2 (II isomer)
		700	712	τCH_2
691 m	692	693	711	νSiO (II isomer)
		685	693	ρCH_3
		677	686	ρCH_3
		649	682	ρCH_3
616 vw	615	614	597	νSiC
597 vw	600	594	580	νSiC (II isomer)
534 w		530	537	δCCO (II isomer)
438 w	439	424	422	δCCO
		310	298	ρSiC_3
	284	284	267	ρSiC_3
	232	227	215	$\delta_{s}SiC_3$
	208	204	195	$\delta_{as}SiC_3$
		198	191	$\delta_{as}SiC_3$
		166	159	τSiC

Table 5 (*continued*)

IR liquid[a]	Raman liquid[b]	B3LYP 6-31G* (scaled)[c]	B3LYP aug-cc-pVDZ	Assignment
		159	159	τSiC
		139	140	τSiC
		127	127	δSiOC (II isomer)
		113	114	δSiOC
		73	80	τSiO (II isomer)
		67	68	τOC (II isomer)
		53	58	τSiO
		15	23	τOC

[a] Data from Ref. [16].
[b] Data from Ref. [18].
[c] Scale factors for trimethylsilyl moiety from Ref. [35]. Scale factors for vinyl part reported in the footnote of Table 3.

trimethylsilyl ethers [16]. For example, in methyl vinyl ether among the pairs of bands corresponding to different rotamers the low-frequency component of $\nu C{=}C$, δCH_2, ρCH_2, and wCH_2 should be assigned to the main isomer, while for δCH, wCH, $\nu_s COC$, and δCCO the high-frequency components belong to this isomer. This order is well described by our quantum chemical predictions (Table 3). However, the temperature dependence of intensity of bands in the experimental spectra of trimethylsilyl vinyl ether reveals the inverse assignment of these bands to two rotamers (Table 5). Again in this case this order is fairly well described by theoretical frequencies predicted for two conformers at all levels of theory.

Thus, theoretical vibrational spectra of two conformers of trimethylsilyl vinyl ether in agreement with experimental data evidence the preferred stability of the isomer with the Si–O–C=C torsional angle close to 180°. B3LYP results also favor this structure, in contrast to MP2 ones which indicate the synperiplanar isomer as the most stable one.

4. Conclusions

1. Equilibrium geometry parameters and the dipole moment of the synperiplanar isomer of methyl vinyl ether obtained with the highest basis set employed in this work, that is aug-cc-pVTZ, exhibit a good agreement with the corresponding experimental microwave parameters within both B3LYP and MP2 approximations.
2. Predictions of the structure for the second conformer of methyl vinyl ether differ: low-level B3LYP and all MP2 calculations reveal the antiperiplanar structure with the C–O–C=C torsional angle (ϕ) between 154° and 175° while the B3LYP geometry optimization with larger basis sets gives antiperiplanar isomer ($\phi = 180°$). The B3LYP/aug-cc-pVTZ estimate of energy difference, that is 1.76 kcal mol^{-1} agrees with the best experimental value 1.7 kcal mol^{-1}, while MP2 with the same basis set (2.91 kcal mol^{-1}) overestimates it.
3. All methods unanimously predict the synperiplanar structure for the second isomer of trimethyl vinyl ether, but for the main isomer structure there is a disagreement between B3LYP and MP2: the former gives the antiperiplanar structure ($\phi = 180°$), while MP2 equilibrium value for ϕ angle lies in the 162–180° range.
4. Theoretical vibrational spectra of trimethylsilyl vinyl ether in agreement with the previous empirical assignment show that bands disappearing at low temperatures belong to the synperiplanar isomer. However the order of stability of the isomers are different: B3LYP in agreement with experiment predicts the isomer with the Si–O–C=C torsional angle close to 180° to be the most stable, while MP2 equilibrium structures of the main isomer have $\phi = 0°$.
5. NBO atomic charges on carbons of methyl groups and that of the vinyl CH_2 group are higher at the B3LYP level in both $(CH_3)_3COC_2H_3$ and $(CH_3)_3SiOC_2H_3$ molecules. This leads to the preference of antiperiplanar structures of these molecules within this method: in $(CH_3)_3COC_2H_3$ where electrostatic repulsion dominates this effect manifests itself in larger energy differences between isomers, but when these interactions become weaker in $(CH_3)_3SiOC_2H_3$ it results in the erroneous prediction by the MP2 method of the synperiplanar isomer being the most stable.

Acknowledgements

M.M. thanks Fundación Areces for a PhD grant supporting this work. T.S. wishes to thank the Center for Scientific Computing in Espoo, Finland for the allotment of computer time. Financial support from MEC-FEDER Spanish Project (CTQ2006-11306/BQU) is gratefully acknowledged by M.M., F.P.U. and J.J.L.G.

References

[1] N.L. Owen, N. Sheppard, Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 634.
[2] N.L. Owen, N. Sheppard, Proc. Chem. Soc. (1963) 264.
[3] P. Cahill, L.P. Gold, N.L. Owen, J. Chem. Phys. 48 (1968) 1620.
[4] J.R. Durig, D.A.C. Compton, J. Chem. Phys. 69 (1978) 2028.
[5] E. Gallinella, B. Cadioli, Chem. Phys. Lett. 77 (1981) 533.
[6] A.V. Abramov, A.V. Vashchenko, Yu.L. Frolov, J. Mol. Struct. (Theochem) 594 (2002) 101.
[7] J.F. Sullivan, T.J. Dickson, J.R. Durig, Spectrochim. Acta A 42 (1986) 113.
[8] F. Bernardi, N.D. Epiotis, R.L. Yates, H.B. Schlegel, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 2385.
[9] J.R. Larson, N.D. Epiotis, F. Bernardi, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 5713.
[10] D. Bond, P.v.R. Schleyer, J. Org. Chem. 55 (1990) 1003.
[11] A. Vila, R.A. Mosquera, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 6985.
[12] C. Leibold, H. Oberhammer, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 1533.
[13] K. Hatada, M. Takeshita, H. Yuki, Tetrahedron Lett. 9 (1968) 4621.
[14] A.V. Afonin, M.Ya. Khilko, V.I. Komelkova, M.A. Shafeev, N.A. Nedolya, Zh. Org. Khim. 27 (1991) 161.

[15] Q. Shen, J. Mol. Struct. 51 (1979) 61.
[16] A.N. Lazarev, I.S. Ignatyev, L.L. Schukovskaya, R.I. Palchik, Spectrochim. Acta A 27 (1971) 2291.
[17] J. Dédier, A. Marchand, M.T. Forel, E. Frainnet, J. Organomet. Chem. 81 (1974) 161.
[18] J. Dédier, A. Marchand, Spectrochim. Acta A 38 (1982) 339.
[19] M. Trommer, W. Sander, Organometallics 15 (1996) 189.
[20] Gaussian 03, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA, 2004.
[21] C. Möller, M.S. Plesset, Phys. Rev. 46 (1934) 618.
[22] (a) A.D.J. Becke, J. Chem. Phys. 104 (1996) 1040;
(b) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
[23] (a) T.H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 90 (1989) 1007;
(b) R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., R.J. Harrison, J. Chem. Phys. 96 (1992) 6796.
[24] G. Fogarasi, P. Pulay, in: J.R. Durig (Ed.), Vibrational Spectra and Structure, vol. 14, North Holland, Amsterdam, 1985, p. 125.
[25] (a) G. Rauhut, P. Pulay, J. Phys. Chem. A 99 (1995) 3093;
(b) G. Fogarasi, X. Zhou, P.W. Taylor, P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 8191.
[26] (a) T. Sundius, J. Mol. Struct. 218 (1990) 321;
(b) T. Sundius, Vib. Spectrosc. 29 (2002) 89.
[27] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, NBO v. 3.1, Madison, WI, USA, 1988.
[28] B. Cadioli, U. Pincelli, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II 68 (1972) 991.
[29] I.G. John, L. Radom, J. Mol. Struct. 36 (1977) 133.
[30] W. Pyckhout, P. Nuffel, C. Alsenoy, L. Euden, H.J. Geise, J. Mol. Struct. 102 (1983) 333.
[31] E. Gallinella, B. Cadioli, J. Mol. Struct. 249 (1991) 343.
[32] I.S. Ignatyev, J. Mol. Struct. 246 (1991) 279.
[33] M. Fujitake, M. Hayashi, J. Mol. Struct. 127 (1985) 21.
[34] B. Cadioli, E. Gallinella, U. Pincelli, J. Mol. Struct. 78 (1982) 215.
[35] M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, I.S. Ignatyev, J.J. López González, J. Mol. Struct. 744 747 (2005) 331.



Validation of the existence of tetrameric species of potassium trimethylsilanolate in the gas phase with a theoretical cluster model: Role of the counterion as charge localizer in the structure

M. Montejo, A.J. Cruz Cabeza, F. Partal Ureña, F. Márquez, J.J. López González

Journal of Physical Chemistry A 111 (**2007**) 2629.

J. Phys. Chem. A **2007**, *111*, 2629−2633 **2629**

Validation of the Existence of Tetrameric Species of Potassium Trimethylsilanolate in the Gas Phase with a Theoretical Cluster Model: Role of the Counterion as Charge Localizer in the Structure

Manuel Montejo,[†] Aurora J. Cruz Cabeza,[‡] Francisco Partal Ureña,[†] Fernando Márquez,[†] and Juan Jesús López González*[,†]

Physical and Analytical Chemistry Department, University of Jaén, Campus "Las Lagunillas" Edificio B-3, E-23071 Jaén, Spain, and Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, U.K.

Received: December 15, 2006; In Final Form: February 7, 2007

We have investigated, theoretically, the structural properties of potassium trimethylsilanolate in the gas phase at a B3LYP/6-31+G* level. For this purpose, a simplified ionic cluster model based on potassium trimethylsilanolate tetramers, proposed in the literature as the structural units of this compound in the solid state, was developed. Furthermore, we compared the validity of the model with two simpler ones: a monomer of potassium trimethylsilanolate and a trimethylsilanolate anion in the gas phase. The developed ionic cluster model was found to be best in reproducing the experimental structure of potassium trimethylsilanolate, supporting, at the same time, the existence of such tetrameric species (previously identified experimentally from mass spectrometry data by Weiss et al.) in the gas phase. Finally, NBO calculations highlighted the important role of the potassium counterion as a charge localizer in the structure of these chemical species.

Introduction

A considerable number of recent studies deal with the synthesis and structural characterization of different metallic alkylsilanolates. These compounds have increasingly attracted the attention of several disciplines, such as material science and catalysis, due to their potential applications in the preparation of inorganic materials with improved physical properties.[1,2] Although extensively studied experimentally (mainly by NMR and X-ray diffraction techniques), theoretical investigations on these structures are rare. In recent years, however, there has been a growing interest in combined theoretical and experimental studies that deal with the bonding properties and molecular structures of compounds containing highly polar bonds of the type M−X (where M = metal and X = C, O, ...).[3] The system studied in the present work, potassium trimethylsilanolate, belongs to this family of compounds.

The crystal and molecular structures of potassium trimethylsilanolate have been studied previously by X-ray diffraction (XRD) and mass spectrometry. Weiss et al.[4] were first to solve the crystal structure of this compound, from powder XRD data, in the cubic space group $P\bar{4}3m$ (R = 7.9%). In the Weiss structure, potassium trimethylsilanolate forms tetrameric units (Figure 1) where the oxygen and potassium atoms are arranged in a slightly distorted cube. The authors also suggested the existence of these tetrameric units in the gas phase from mass spectrometry experiments. Years later, Pauer and Sheldrick[5] redetermined the crystal structure from single-crystal XRD data. A tetramer unit was also proposed as the main building block. However, the four trimethylsilanolate groups were found to be in a staggered conformation (caused by a 19.5° rotation of the methyl groups) in contrast to an eclipsed one proposed in ref 4. Pauer's unit cell contains eight tetrameric units distributed in the eight vertexes of a distorted cube, leading to an F-centered lattice that belongs to the space group $F\bar{4}3c$ (R = 2.27%). Both tetrameric structural units and unit cell representations are shown in Figure 1.

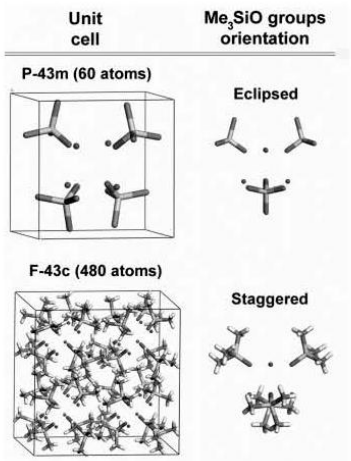


Figure 1. Unit cell and tetrameric unit representations of the experimental crystal structures of potassium trimethylsilanolate determined by Weiss (upper) and Pauer (lower).

We notice considerable structural differences between both experimental structures: the main ones are the space group symmetry and the relative orientation of the trimethylsilanolate groups (eclipsed in ref 4 and staggered in ref 5). From an experimental viewpoint, the structure proposed by Pauer and Sheldrick is more accurate as it was solved from single crystal

* Corresponding author. E-mail: jjlopez@ujaen.es.
† University of Jaén.
‡ University of Cambridge.

10.1021/jp0686240 CCC: $37.00 © 2007 American Chemical Society
Published on Web 03/14/2007

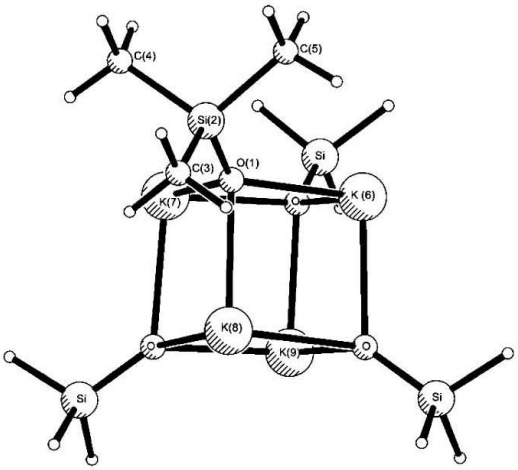


Figure 2. Molecular representation and atom numbering for the ionic cluster model.

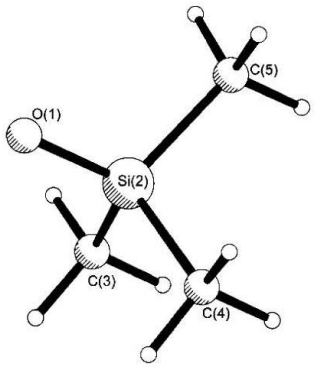


Figure 3. Molecular representation and atom numbering for the trimethylsilanolate anion.

diffraction data, instead of powder, with a much lower goodness-of-fit function (R = 2.29% compared to 7.9% of the Weiss structure).

One of the principal aims of the present work has been to validate and support, using theoretical models, the existence of the isolated tetrameric units of potassium trimethylsilanolate in the gas phase that Weiss et al.[4] proposed from mass spectrometry data. Because of the considerable size of the tetrameric unit cluster, the model was simplified by partially substituting three of the $SiMe_3$ groups by SiH_3. The simplified model was then optimized in the gas phase at a DFT/B3LYP/6-31+G* level of theory.

Geometry optimizations of the isolated trimethysilanolate anion and a monomer of potassium trimethylsilanolate, at the same level of theory, were carried out in order to compare the different model performances in reproducing the geometric parameters reported in the literature.[4,5] Additionally, some spectroscopic evidence,[6] which supports our ionic cluster model, was also brought forward.

Finally, NBO calculations were also implemented in order to analyze the electronic structure of the system. The potassium cations were found to play an important role in the stability of the system since they function as charge localizers in the structure.

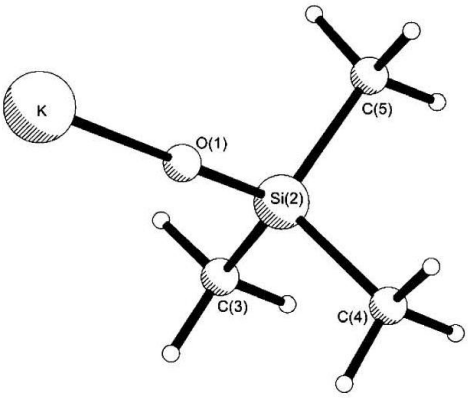


Figure 4. Molecular representation and atom numbering for the trimethylsilanolate monomer.

Computational Details

All theoretical calculations in this work were performed with the Gaussian 03 program package.[7] The models $K_4((OSiMe_3)(OSiH_3)_3)$, $KOSiMe_3$, and $(OSiMe_3)^-$ were optimized at the DFT/B3LYP/6-31+G* level.

Natural bond orbital calculations[8] on the optimized structures of all three models were performed with the NBO 3.1 program[9] as implemented in Gaussian 03.

Results and Discussion

Theoretical Models. The ionic cluster model defined is based on the tetramers of potassium trimethylsilanolate that both refs 4 and 5 indicated as the structural units (from X-ray diffraction experimental data) of the species in the solid phase. Remarkably, as mentioned above, Weiss et al. even detected the presence of these tetramers in the gas phase by mass spectrometry.[4] Our ionic cluster model was simplified, because of the considerable size of the initial tetramers proposed in the literature, by substituting three of the four $-SiMe_3$ groups by $-SiH_3$ groups. The resulting model has 33 instead of 60 atoms and the following formula: $K_4((OSiMe_3)(OSiH_3)_3)$. This strategy could be also applied in the case of other metallic silanolates that are known to be arranged following patterns similar to that of potassium trimethylsilanolate.[1,2]

As the starting point of the optimization, the trimethysilanolate group and the three $-SiH_3$ groups were rotated with respect to the diagonal of the distorted cube, determined by the oxygen and potassium atoms, by approximately 20° as in ref 5. However, the observed staggered conformation of the trimethyl group was not found to be a minimum of the potential energy surface (PES) in the gas phase. Instead, a C_1 structure in which the trimethylsilanolate group adopts an anti conformation with respect to the diagonal of the cube (Figure 2) was obtained (a real minimum in the PES since it resulted in no negative frequencies calculated). Similarly, the $-SiH_3$ groups also adopted an anti conformation with respect to the diagonal of the cube.

A simpler cluster model in which all the trimethylsilanolate groups were substituted by SiH_3 groups, $K_4(OSiH_3)_4$, was also optimized at a B3LYP/6-31+G* level of theory in order to assess the preferred conformation of the $-SiH_3$ groups within a cluster of higher symmetry. Four imaginary frequencies, corresponding to the $-SiH_3$ deformation vibrations, were calculated for the eclipsed conformation of the four $-SiH_3$

TABLE 1: Experimental and B3LYP/6-31+G* Optimized Geometric Parameters of Three Models (Bond Distances in Angstroms, Angles in Degrees) of Potassium Trimethylsilanolate

	experiment		B3LYP/6-31+G*		
parameter	ref 4[a]	ref 5[b]	ionic cluster[c]	$KOSiMe_3$	$[OSiMe_3]^-$
$r(Si_2O_1)$	1.60	1.580	1.628	1.617	1.587
$r(Si_2C_3)$	1.81	1.879	1.907	1.912	1.936
$r(Si_2C_4)$			1.909	1.912	
$r(Si_2C_5)$			1.910	1.912	
$r(Si_2O_1-OSi)$	3.602	3.697	3.884	-	-
$r(O_1K_6)$	2.601	2.629	2.649	2.326	-
$r(O_1K_7)$			2.653		
$r(O_1K_8)$			2.647		
$\angle(O_1Si_2C_3)$	110	112.5	111.6	112.3	114.9
$\angle(O_1Si_2C_4)$			111.7	112.3	
$\angle(O_1Si_2C_5)$			112.1	112.3	
$\angle(C_4Si_2C_3)$	109	106.3	107.1	106.5	103.5
$\angle(C_4Si_2C_5)$			107.1	106.5	
$\angle(C_3Si_2C_5)$			106.9	106.6	

[a] Crystalline powder X-ray diffraction. $T = 293$ K. [b] Single-crystal X-ray diffraction. $T = 153$ K. [c] Stoichiometry $K_4((OSiMe_3)(OSiH_3)_3)$.

TABLE 2: Experimental and Calculated Frequencies (in cm^{-1}), for the Three Theoretical Models, of the SiC and SiO Stretching Normal Modes in Potassium Trimethylsilanolate

B3LYP/6-31+G* (unscaled)				
ionic cluster[a]	$KOSiMe_3$	$[OSiMe_3]^-$	solid Raman[b]	assignment
325 (A), 326 (A)	312 (A)		335 m	ν(OK)
584 (A)	587 (A)	558 (A_1)	611 vs	ν_s(SiC)
653 (A)	647 (A)	606 (E)	657 m	ν_{as}(SiC)
656 (A)	648 (A)			
985 (A)	1022 (A)	1067 (A_1)	986 w	ν(SiO)

[a] Stoichiometry $K_4((OSiMe_3)(OSiH_3)_3)$. [b] From ref 6.

groups. All the $-SiH_3$ groups in anti conformation, however, resulted in a real minimum of the PES since no negative frequencies were obtained then.

Additionally, the structures of the isolated trimethylsilanolate anion and the potassium trimethylsilanolate monomer were also optimized taking, in both cases, the experimental structure as starting point. The calculations suggested the trimethylsilanolate anion (Figure 3) to be a symmetric top rotator in C_{3v}, whereas the monomer (Figure 4), optimized with no symmetry restrictions, presented C_1 symmetry.

Theoretical Structure. In Table 1, B3LYP/6-31+G* calculated bond distances and angles for the cluster model, together with those of the isolated anion and monomer, are presented and compared with those determined experimentally.[4,5] As a general trend, the optimized structural parameters for the anion poorly reproduce those of the experimental structure. The SiC bonds and the OSiC angles were clearly overestimated, while the CSiC angle was underestimated.

The experimental geometry is reproduced more accurately with the cluster model. As shown in Table 1, calculated bond distances and angles for the trimethylsilanolate group are in reasonably good agreement with experiment, with the exception of the SiO and SiC bond lengths that were slightly overestimated. In any case, the calculated vibrational frequencies for the stretching normal modes of the SiO and SiC bonds were in better agreement with the experimental bands[6] when the cluster model was used (Table 2).

On the other hand, the SiO−OSi distance, which represents the diagonal of the distorted cube determined by the oxygen and potassium atoms, is also overestimated in the cluster model (Table 1). In this case, the differences found are reasonable as the calculations were done in the gas phase and experiments in the solid state. We attribute the difference in the SiO−OSi distance to the additional long-range electrostatic and short-range packing effects found in the crystalline phase. Similarly, the final orientation of the trimethylsilanolate group in our simplified ionic cluster model optimized in the gas phase disagrees with that in ref 5 found in the crystal structure. In this case, although the anti conformation is preferred electronically (as shown in the gas-phase calculations), a small change in conformation of the $-Si(CH_3)_3$ group at a low conformational energy cost allows a much better crystal packing, and therefore lattice energy.

In summary, our calculations reflect that both the cluster and the monomer models reproduce the experimental structure of the trimethylsilanolate group in a much better way than the isolated anion. Spectroscopic evidence also points to the calculated geometry of the cluster model as the most accurate. Furthermore, the calculations are in better agreement with the experimental structure proposed in ref 5 than the one proposed by Weiss et al.,[4] with the exception of the calculated SiO bond length, which is consistent with the experimental value given in ref 4. Finally, implicit consideration of the potassium counterion clearly improves the performances of the theoretical models. Therefore, to further analyze in which way the presence of the counterion affects the theoretical geometry of potassium trimethylsilanolate, the electronic structures of all the models were studied using the NBO calculations.

Electronic Structure. In NBO terms, the electronic wave function is interpreted as a set of Lewis-type orbitals (formally filled) paired with a set of non-Lewis-type orbitals (formally empty). The electronic interactions within these orbitals and the deviations from the Lewis electronic structure (delocalization effects) are interpreted as charge transfers between the occupied Lewis orbitals (donors) and the theoretically unoccupied non-Lewis orbitals (acceptors). The magnitude of these effects is measured from the analysis of the off-diagonal terms of the Fock matrix. All possible donor−acceptor interactions are taken into account, the strength of which is calculated by second-order perturbation theory.[8]

TABLE 3: Calculated NBO Electronic Populations of the σ and σ^* Orbitals of the SiC and SiO Bonds and the Lone Electron Pairs in the Oxygen Atoms for the Three Models[a]

	NBO populations (au)		
	ionic cluster[a]	$KOSiMe_3$	$[OSiMe_3]^-$
$\sigma(Si_2C_3)$	1.974	1.975	1.973
$\sigma(Si_2C_4)$	1.974	1.975	1.973
$\sigma(Si_2C_5)$	1.974	1.975	1.973
$\sigma^*(Si_2C_3)$	0.071	0.072	0.099
$\sigma^*(Si_2C_4)$	0.071	0.072	0.099
$\sigma^*(Si_2C_5)$	0.071	0.072	0.099
$\sigma(Si_2O_1)$	1.988	1.989	1.989
$\sigma^*(Si_2O_1)$	0.038	0.033	0.024
$LP(1)(O_1)$	1.976	1.982	1.981
$LP(2)(O_1)$	1.914	1.910	1.858
$LP(3)(O_1)$	1.913	1.910	1.858
$LP^*(K_6)$	0.025	0.008	
$LP^*(K_7)$	0.025		
$LP^*(K_8)$	0.024		
$LP^*(K_9)$	0.022		

[a] The populations of the potassium atom LP* orbitals in the monomer and the ionic cluster models are also given. [b] Stoichiometry $K_4((OSiMe_3)(OSiH_3)_3)$.

TABLE 4: Second-Order Perturbation Energy (kcal mol^{-1}) of Some of the More Meaningful Stabilizing Interactions in the Three Models

	$E^{(2)}$ (kcal mol^{-1})		
	ionic cluster[a]	$KOSiMe_3$	$[OSiMe_3]^-$
$LP(1)(O_1) \rightarrow \sigma^*(SiC_3)$			0.71
$LP(1)(O_1) \rightarrow \sigma^*(SiC_4)$			0.71
$LP(1)(O_1) \rightarrow \sigma^*(SiC_5)$			0.71
$LP(2)(O_1) \rightarrow \sigma^*(SiC_3)$		12.31	
$LP(2)(O_1) \rightarrow \sigma^*(SiC_4)$	10.62	3.08	12.54
$LP(2)(O_1) \rightarrow \sigma^*(SiC_5)$	7.01	3.08	12.54
$LP(3)(O_1) \rightarrow \sigma^*(SiC_3)$	11.66		16.72
$LP(3)(O_1) \rightarrow \sigma^*(SiC_4)$	1.39	9.23	4.18
$LP(3)(O_1) \rightarrow \sigma^*(SiC_5)$	5.02	9.23	4.18
$LP(1)(O_1) \rightarrow LP^*(K_6)$	1.97	1.79	
$LP(1)(O_1) \rightarrow LP^*(K_7)$	1.87		
$LP(1)(O_1) \rightarrow LP^*(K_8)$	1.95		
$LP(1)(O_1) \rightarrow LP^*(K_9)$	0.18		
$\sigma(SiO) \rightarrow LP^*(K_6)$	1.26	0.15	
$\sigma(SiO) \rightarrow LP^*(K_7)$	1.15		
$\sigma(SiO) \rightarrow LP^*(K_8)$	1.25		
$\sigma(SiO) \rightarrow LP^*(K_9)$	0.05		

[a] Stoichiometry $K_4((OSiMe_3)(OSiH_3)_3)$.

The populations of the σ and σ^* orbitals of the SiC and SiO bonds are presented in Table 3 for the three different models. The different occupations of the antibonding orbitals in the models could explain the differences in the SiC and SiO bond distances calculated for the cluster and the monomer with respect to the isolated anion (see Table 1). The higher population calculated for the antibonding orbitals of the SiC bonds in the trimethylsilanolate anion is related to the existence of stabilizing interactions between these and the lone pairs of electrons on the oxygen atom. Those quantified interactions are given in Table 4. The situation in the orbital populations changes if the counterion is present in the model, since the LP* orbitals of potassium atoms allocate certain amounts of charge (Table 3). As shown in Table 4, in the monomer and the cluster models, stabilizing interactions involving the σ(SiO) and the LP(1) orbitals of the oxygen as well as the LP* orbitals of the potassium atoms are possible and of considerable importance. These interactions could be responsible for the decrease on the OSiC bond angle calculated for the monomer and the cluster.

On the other hand, the different NBO charges calculated on the C atoms (i.e., −1.206 au for the anion, −1.211 au for the monomer, and −1.219 au for the cluster) suggested that electrostatic repulsion was responsible for the different calculated values of the CSiC angles—sensibly smaller in the anion than in the monomer or the cluster (see Table 1).

Similarly, charge transfer to the potassium atoms were also found in the three $-OSiH_3$ groups of the simplified model. Those also lead to a considerable increase in the population of the LP* orbital of the potassium atoms when compared to the monomer (Table 3).

Furthermore, certain stabilizing interactions were also found between the core orbitals of the potassium atoms and the LP* orbitals of the remaining neighbors. The deletion of these interactions from the NBO scheme leads to an increase in the energy of the system of ca. 22 kcal mol^{-1}.

All these facts point to the key role of the potassium atoms as charge localizers in the structure of trimethylsilanolate. Only when the potassium atoms are considered implicitly in the models is the experimental geometry of the trimethylsilanolate anion reproduced appropriately. The charge transfer calculated between oxygen and potassium atoms can be interpreted as a covalent contribution to the O−K bond. This idea might be reinforced by the observation of a band in the Raman spectrum of potassium trimethylsilanolate at 335 cm^{-1}, calculated for the cluster and the monomer and identified as the O−K stretching but absent in the predicted vibrational spectrum of the isolated anion (see Table 2).

In addition, the high values calculated for the deletion energy of the interaction between the potassium atoms indicates some kind of cooperative effect in the cluster that could, in part, contribute to its existence and stability in the gas phase.

Conclusions

1. The existence and stability of the tetrameric unit of potassium trimethylsilanolate in the gas phase has been validated theoretically using a simplified ionic cluster model, a result that could encourage the experimentalists to try the isolation of these ionic clusters of metallic silanolates.

2. Since the B3LYP/6-31+G* optimized structural parameters for the model reproduced the experimental XRD ones reported in Pauer's study,[5] with the exception of the SiO bond length (whose calculated value was in closer agreement to that in ref 4), the validity of the model has been demonstrated.

3. The optimized anti conformation in the gas phase of the trimethylsilanolate and silyl groups in the cluster model is in disagreement with the experimental observations in the solid phase. The optimization at the same level of a simpler cluster, stoichiometry $K_4(OSiH_3)_4$, confirmed the preferred anti orientation of the $-SiH_3$ groups since four negative frequencies (corresponding to the deformation vibrations of the silyl group) were obtained when the eclipsed conformation was imposed.

4. The comparative analyses of the optimized geometries calculated for the isolated anion, a monomer, and the simplified ionic cluster with the experimental structure of the potassium trimethylsilanolate salt revealed the importance of considering the counterion implicitly in the models.

5. NBO calculations of the electronic structure corroborated point 4 as a certain charge from the lone pairs of the oxygen and the SiO bonding orbitals was localized in the potassium atoms.

Acknowledgment. M.M. thanks the Fundación Areces for a Ph.D. grant supporting this work. Financial support from the MEC-FEDER Spanish project (CTQ2006-11306/BQU) and the

Andalusian Government (FQM-173) is gratefully acknowledged by M.M., F.P.U., F.M., and J.J.L.G.

References and Notes

(1) (a) Elvidge, B. R.; Arndt, S.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2006**, *20*, 890. (b) Roy, A.; Polarz, S.; Rabe, S.; Rellinghaus, B.; Zähres, H.; Kruis, F. E.; Driess, M. *Chem.—Eur. J.* **2004**, *10*, 1565.

(2) (a) Merz, K.; Block, S.; Schoenen, R.; Driess, M. *Dalton Trans.* **2003**, *17*, 3365. (b) Lerner, H. W.; Scholz, S.; Bolte, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 3827. (c) Driess, M.; Merz, K.; Rell, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2517. (d) McGeary, M. J.; Folting, K.; Streib, W. E.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *Polyhedron* **1991**, *10*, 2699. (e) Schütte, S.; Freire-Erdbrügger, C.; Klingebiel, U.; Sheldrick, G. M. *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1993**, *78*, 75. (f) Fuentes, G. R.; Coan, P. S.; Streib, W. E.; Caulton, K. G. *Polyhedron* **1991**, *10*, 2371.

(3) (a) Mohajeri, A.; Abasi, M. J. *Theor. Comput. Chem.* **2006**, *5*, 87. (b) Bickelhaupt, F. M.; Solá, M.; Guerra, C. F. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 96. (c) Matito, E.; Poater, J.; Bickelhaupt, F. M.; Solá, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7189. (d) Poleshchunk, O. K. H.; Sevchenko, E. L.; Branchadell, V.; Lein, M.; Frenking, G. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *101*, 869.

(4) Weiss, E.; Hoffmann, K.; Grztmacher, H. F. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1190.

(5) Pauer, F.; Sheldrick, G. M.; *Acta. Crystallogr., Sect. C* **1993**, *49*, 1283.

(6) Montejo, M.; Partal Ureña, F.; Márquez, F.; López González, J. J. In *XX Reunión Nacional de Espectroscopia & IV Congreso Ibérico de Espectroscopia: Book of Abstracts*; Ciudad Real, Spain; 2006; p 200.

(7) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 03*, revision C.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2004.

(8) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

(9) Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *NBO* Version 3.1.



Conformations, structures and vibrational spectra of triethylchloro- and triethylbromosilane using theoretical methods, gas phase electron diffraction and IR and Raman spectroscopy

M. Montejo, D.A. Wann, F. Partal Ureña, F. Márquez,
D.W.H. Rankin, J.J. López González

Journal of Physical Chemistry A 111 (**2007**) 2870.

2870 *J. Phys. Chem. A* **2007,** *111,* 2870−2878

Conformations, Structures, and Vibrational Spectra of Triethylchloro- and Triethylbromosilane Using Theoretical Methods, Gas Phase Electron Diffraction, and IR and Raman Spectroscopy

Manuel Montejo,[†] Derek A. Wann,[‡] Francisco Partal Ureña,[†] Fernando Márquez,[†] David W. H. Rankin,[*,‡] and Juan Jesús López González[*,†]

Physical and Analytical Chemistry Department, University of Jaén, Campus Las Lagunillas, E-23071, Jaén, Spain, and School of Chemistry, University of Edinburgh, West Mains Road, Edinburgh, United Kingdom EH9 3JJ

Received: October 10, 2006; In Final Form: February 16, 2007

Conformational studies of triethylchlorosilane (TECS) and triethylbromosilane (TEBS) and the elucidation of their gas phase molecular structures have been accomplished by the combined use of theoretical (ab initio and density functional theory) calculations and experimental data from gas phase electron diffraction experiments. Additionally, analysis of the experimental features observed in the IR and Raman spectra recorded for both compounds has allowed us to propose a complete description of the vibrational spectra of both compounds, including an explanation of certain bands, which can only be correctly assigned when more than one conformer is considered to be present.

Introduction

Organohalosilanes are an important family of compounds with a wide range of applications in organic and organometallic synthesis.[1] For instance, alkylhalosilanes are important precursors of alkylsilanols, which are well-known intermediates in industrially important sol−gel processes using organometallic compounds.[2] Following a series of previous studies dealing with the molecular structures and vibrational spectra of a number of trimethylsilane derivatives,[3−6] we carry out a joint theoretical and experimental study of the molecular structures and vibrational spectra of two related triethylsilylhalo derivatives, namely triethylchlorosilane (TECS) and triethylbromosilane (TEBS). Few works in the literature deal with the vibrational spectra of the title molecules.[7,8] In those that do, both TECS and TEBS are treated as symmetric top rotators belonging to the C_{3v} symmetry group. From a structural point of view, there is only one previous work in which Volkov et al. report the microwave spectrum of triethylchlorosilane.[9]

The presence of three rotating ethyl groups makes it likely that there will be more than one minimum on the potential energy surfaces of TECS and TEBS. As such, the first task of this work was to perform a conformational study on both systems based on the calculated populations obtained by the application of the Boltzmann distribution equation and the data from the gas phase electron diffraction (GED) experiments. Thereafter, the multiconformer molecular structures of both compounds have been determined using a combination of experimental data from the GED experiments and the results from theoretical ab initio (RHF, MP2) and density functional theory (DFT, B3LYP) calculations. Finally, the IR and Raman spectra of TECS and TEBS have been recorded. These data, and those from theoretical calculations using the B3LYP method, have been employed to determine a complete vibrational assignment for both molecules.

* Corresponding authors. E-mail: jjlopez@ujaen.es; d.w.h.rankin@ed.ac.uk.
† University of Jaén.
‡ University of Edinburgh.

Experimental Section

Samples of TECS (purity >99%) and TEBS (purity ≥97%) were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification.

Gas Phase Electron Diffraction. Data were collected for TECS and TEBS using the Edinburgh GED apparatus.[10] An accelerating voltage of around 40 kV was used, representing an electron wavelength of approximately 6.0 pm. Scattering intensities were recorded on Kodak electron image films at nozzle-to-film distances of 127.81 and 284.12 mm for TECS and 92.26 and 258.61 mm for TEBS. Sample and nozzle temperatures were held at 293 K in the case of TECS, whereas for TEBS the sample and nozzle temperatures were 335 and 342 K, respectively, for the shorter distance and 313 and 323 K for the longer distance. The differences between the nozzle-to-film distances used for TECS and TEBS correspond to the necessary use of different ports for the room-temperature and high-temperature nozzles.

The weighting points for the off-diagonal weight matrices,[11] correlation parameters, scaling factors, and nozzle-to-film distances for both TECS and TEBS are given in Table S1 (Supporting Information). Also included are the electron wavelengths as determined from the scattering patterns for benzene, which were recorded immediately before or after the patterns for the sample compounds. The scattering intensities were measured using an Epson Expression 1680 Pro flatbed scanner and converted to mean optical densities as a function of the scattering variable, s, using an established program.[12] The data reduction and least-squares refinement processes were carried out using the ed@ed program[11] employing the scattering factors of Ross et al.[13]

IR and Raman Spectroscopy. IR spectra were recorded in the 300−4000 cm^{-1} range for both TECS and TEBS in the

10.1021/jp0666481 CCC: $37.00 © 2007 American Chemical Society
Published on Web 03/28/2007

liquid and gaseous phases using a Fourier transform (FT) IR Bruker Vector 22 spectrophotometer, equipped with a Globar source and a deuterated triglycine sulfate detector, using standard cells for liquid and gas (10 cm path length), both equipped with CsI windows. All spectra were obtained at room temperature with a resolution of 1.0 cm^{-1} and 100 scans.

The Raman spectra in the liquid phase of the samples were recorded with a Bruker RF100/S FT−Raman spectrometer, equipped with a Nd:YAG laser (excitation line 1064 nm, 600 mW of laser power) and a cooled Ge detector at liquid nitrogen temperature, using a standard liquid cell. The spectra were again recorded with a resolution of 1.0 cm^{-1} and 100 scans.

Computational Details. All molecular orbital and DFT calculations reported in this work were performed using the Gaussian 03 program package.[14] Geometry optimizations for TECS and TEBS were carried out using MP2 and B3LYP methods, each with three different basis sets, namely, the standard split-valence 6-31G*,[15] the so-called DZP+diff described elsewhere,[16] and the augmented correlation-consistent double-zeta basis set of Dunning (aug-cc-pVDZ).[17]

For each of the conformers identified for each compound, an RHF/6-31G* force field was calculated, providing accurate amplitudes of vibration and vibrational correction terms for use in the GED refinement. The SHRINK program[18] was used to obtain corrections based on a curvilinear representation of the atomic motions.

For the vibrational study, frequency calculations were performed at the B3LYP level with 6-31G* and DZP+diff basis sets. To achieve a better understanding of the PED matrices, and in order to implement the scaled quantum mechanics force field (SQMFF) methodology,[19−21] the Cartesian force fields were transformed into more appropriate sets of so-called natural coordinates,[19] listed in Table S2 (Supporting Information). Some examples of the internal coordinates used for the natural-coordinate definitions are shown in Figure S1.

Following the SQMFF methodology, the quadratic force constants were scaled according to $F'_{ii} = \lambda_i F_{ii}$ and $F'_{ij} = (\lambda_i \lambda_j)^{1/2} F_{ij}$, where F_{ii} and F_{ij} are the quadratic quantum mechanically computed force constants, and F'_{ii} and F'_{ij} are the scaled equivalents. (λ_i and λ_j are the scaling factors.) The scaling factors (associated with the force constants expressed in natural coordinates) have been refined for the main conformer of each compound (taking 1.000 as the starting value) during the linear root-mean-square fitting of the theoretical frequencies to those observed experimentally. The scaling factors obtained for the main conformer were then transferred directly to the remaining conformers in order to predict their vibrational spectra. The force-field transformations, refinement of scaling factors, and normal-mode analyses were performed using the MOLVIB program.[22]

Results and Discussion

Theoretical Conformational Analysis. Searches for conformers of TECS and TEBS were performed by rotating the three ethyl groups. These can adopt either gauche (g) or anti (a) orientations with respect to the Si−X (X = Cl, Br) bond. The presence of eclipsed conformations has been discounted as these would have much higher energies.

Five conformers were identified as real minima on the potential energy surfaces of both TECS and TEBS, with no imaginary frequencies for the calculations performed at the MP2/6-31G* level. The five conformers can be defined as follows: conformer I ($g^+g^+g^+$) has C_3 symmetry, with the three ethyl groups in gauche positions with respect to the Si−X bond, and conformer II (ag^-g^+) has C_s symmetry. The remaining conformers have C_1 symmetry, that is, conformer III (aag^+), conformer IV (ag^+g^+), and conformer V ($g^+g^+g^-$). A C_{3v} symmetric (aaa) conformation was calculated to have one imaginary frequency, which described one of the three Si−C torsions. As such, the aaa conformation is not a real structure, rather a transition state on the way to conformer III.

TABLE 1: Relative Energies (kJ mol^{-1}) of the Five Conformers Defined for Each of TECS and TEBS, Calculated at All Levels Used in the Present Work

		ΔG, kJ mol^{-1}				
method	basis set	I	II	III	IV	V
		Triethylchlorosilane				
B3LYP	6-31G*	2.85	0.00	3.12	0.27	2.03
	DZP+diff	2.65	0.00	3.06	0.41	2.27
	aug-cc-pVDZ	2.70	0.00	3.60	0.21	1.80
MP2	6-31G*	2.92	0.00	3.71	0.87	4.40
	DZP+diff	3.55	0.00	3.90	0.89	4.82
	aug-cc-pVDZ	3.44	0.00	3.99	0.91	4.14
		Triethylbromosilane				
B3LYP	6-31G*	2.59	0.00	3.84	0.44	2.20
	DZP+diff	2.71	0.00	3.33	0.58	2.92
	aug-cc-pVDZ	2.93	0.00	3.73	0.55	2.47
MP2	6-31G*	2.82	0.00	4.05	0.75	3.67
	DZP+diff	3.27	0.00	4.44	0.92	4.59
	aug-cc-pVDZ	2.97	0.00	4.49	0.91	3.69

TABLE 2: Boltzmann Populations (%) for the Five Conformers of TECS and TEBS

		population (%)				
method	basis set	I	II	III	IV	V
		Triethylchlorosilane				
B3LYP	6-31G*	5.0	21.7	13.7	39.2	20.4
	DZP+diff	5.6	22.4	14.4	38.4	19.3
	aug-cc-pVDZ	5.3	21.5	11.3	39.8	22.1
MP2	6-31G*	6.3	28.0	14.2	40.6	11.0
	DZP+diff	5.2	29.2	13.8	42.0	9.8
	aug-cc-pVDZ	5.3	28.5	13.0	40.8	12.3
		Triethylbromosilane				
B3LYP	6-31G*	5.9	23.1	11.2	39.3	20.5
	DZP+diff	5.9	24.3	14.1	39.2	16.5
	aug-cc-pVDZ	5.4	24.0	12.1	39.2	19.3
MP2	6-31G*	6.3	27.0	12.0	40.9	13.8
	DZP+diff	5.9	29.6	11.5	42.2	10.8
	aug-cc-pVDZ	6.3	28.3	10.7	40.3	14.4

The relative Gibbs free energies (ΔG, kJ mol^{-1}) calculated for each of the five conformers using MP2 and B3LYP methods with 6-31G*, DZP+diff, and aug-cc-pVDZ basis sets are reported in Table 1 for both TECS and TEBS. Both the B3LYP and the MP2 methods calculate conformer II to be the global minimum.

The Boltzmann distribution equation has been used to take into account the relative multiplicities of the conformers based on the symmetry each possesses. When the Boltzmann equation distribution is implemented (using T = 293 K for TECS and T = 323 K for TEBS), both levels of calculation agree that conformer IV will have the highest population in the gas phase for both TECS and TEBS. As can be seen in Table 2, the calculated amounts of each conformer are quite similar when results from different methods are compared and also when TECS and TEBS are compared. Figure 1 compares the calculated (MP2/aug-cc-pVDZ) populations (in %) for the five conformers defined for both TECS and TEBS. Conformer IV (40.8% of TECS and 40.3% of TEBS) and conformer II (28.5% of TECS and 28.3% of TEBS) are calculated to be present in higher proportions than the remaining three conformers. The molecular structures and atom numbering for II and IV are

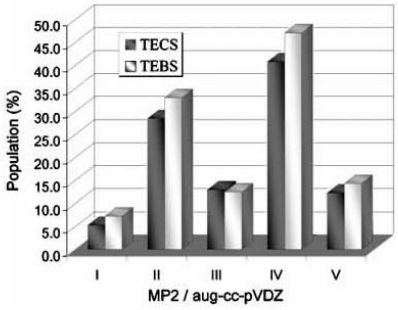


Figure 1. Graphical representation of the Boltzmann populations of the five conformers (MP2/aug-cc-pVDZ) for TECS and TEBS.

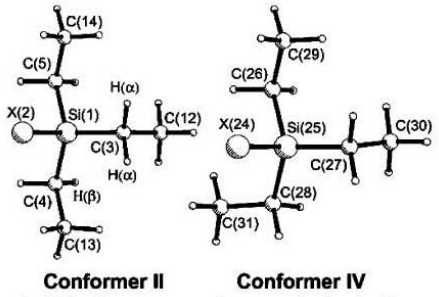


Figure 2. Molecular structures and atom numbering for the two main conformers of TECS (X = Cl) and TEBS (X = Br).

presented in Figure 2. The sum of the amounts of conformers II and IV is approximately 70% of the total composition of each sample in the gas phase.

GED Study. A model, composed of geometrical parameters and containing the two conformers being studied, was written for TECS. An almost identical model was used in the refinement of TEBS, except that any parameters relating to chlorine were replaced by ones that substituted bromine.

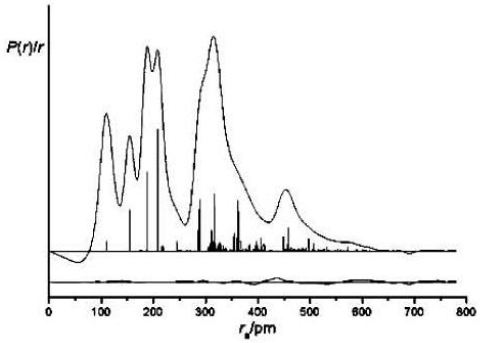


Figure 3. Experimental and difference (experimental − theoretical) radial-distribution curves $P(r)/r$ for TECS. Before Fourier inversion, the data were multiplied by $s \cdot \exp(-0.00002s^2)/(Z_{Cl} - f_{Cl})(Z_C - f_C)$.

As can be seen in Tables S3 and S4 (Supporting Information), which list the calculated geometries of all the conformers at all levels of calculation, only small differences in parameters values are found depending on the method and on the basis set for both TECS and TEBS. Furthermore, the range of values for any parameter throughout the different conformers is quite small. This has allowed us to model the two conformers using the same set of 11 parameters. The only exception was the requirement for one extra torsional parameter (p_{12}), X(24)−Si(25)−C(27)−C(30) (X = Cl, Br), for conformer IV. The 11 common parameters have as their starting points the average values calculated for the two conformers (MP2/aug-cc-pVDZ). Where differences exist in parameter values between conformers II and IV and the average values, these have been represented using fixed (i.e., non-refineable) differences, set at values determined from the MP2/aug-cc-pVDZ geometry optimizations.

Parameters 1−11 comprise four distances, namely, rSi−X (p_1), the mean rC−H distance (p_2), rC−C (p_3), and rC−Si (p_4). Four angle parameters were used: ∠X−Si−C (p_5), ∠Si−C−C (p_6), the average of the two ethyl ∠H−C−Si (p_7), and the

TABLE 3: Refined and Calculated Geometric Parameters with Ab Initio Values and Restraints for TECS (X = Cl) and TEBS (X = Br) from the GED Study (Distances in Picometers and Angles in Degrees)

parameter descriptions		triethylchlorosilane			triethylbromosilane		
		GED (r_{h1})	MP2/aug-cc-pVDZ[a]	restraint	GED (r_{h1})	MP2/aug-cc-pVDZ[a]	restraint
		Independent					
p_1	rSi−X	208.6(1)	212.2		225.9(1)	227.9	
p_2	rC−H	110.6(1)	110.2		110.3(1)	110.2	
p_3	rC−C	154.5(1)	154.2		154.0(1)	154.1	
p_4	rSi−C	187.3(1)	188.8		187.2(1)	188.9	
p_5	∠X−Si−C	106.7(1)	107.0		107.3(1)	106.9	
p_6	∠Si−C−C	114.0(1)	113.1		116.0(1)	113.1	
p_7	∠H−C−Si	109.2(4)	108.1	1.0	110.0(5)	108.1	
p_8	∠H−C−C	110.0(4)	111.3	0.5	111.5(3)	111.2	0.5
p_9	ϕX−Si−C−C	62.7(8)	65.2	1.0	64.7(6)	65.1	1.0
p_{10}	ϕX−Si−C−H(α)	58.6(19)	57.7	2.0	56.8(17)	56.9	2.0
p_{11}	ϕX−Si−C−H(β)	173.3(18)	172.3	2.0	171.9(16)	172.4	2.0
p_{12}	ϕX−Si−C(27)−C(30)	174.5(26)	174.5	3.0	177.7(25)	175.0	3.0
p_{13}	% conformer II	57[b]	41.1[c]		33[b]	41.3[c]	
		Dependent					
p_{15}	∠C(4)−Si−C(3)[II]	112.1(1)			111.5(1)		
p_{16}	∠C(4)−Si−C(5)[II]	112.0(1)			111.5(1)		
p_{17}	∠C(26)−Si−C(27)[IV]	112.2(1)	112.2		111.6(1)	112.3	
p_{18}	∠C(26)−Si−C(28)[IV]	112.2(1)			111.7(1)		
p_{19}	∠C(27)−Si−C(28)[IV]	112.0(1)			111.5(1)		

[a] Average values for conformers II and IV; taken as starting point for the GED refinement. [b] See text and Figures 5 and 6 for uncertainties in the amounts of conformers. [c] Calculated from theoretical values considering the presence of only the two main conformers in the sample.

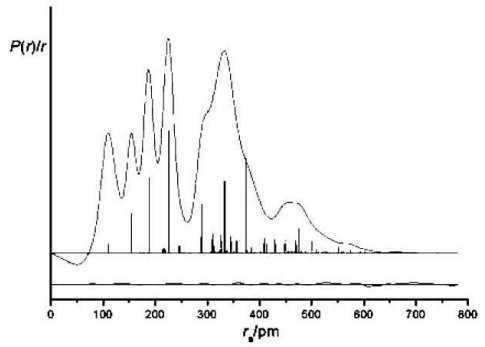


Figure 4. Experimental and difference (experimental − theoretical) radial-distribution curves $P(r)/r$ for TEBS. Before Fourier inversion, the data were multiplied by $s \cdot \exp(-0.00002s^2)/(Z_{Br} - f_{Br})(Z_C - f_C)$.

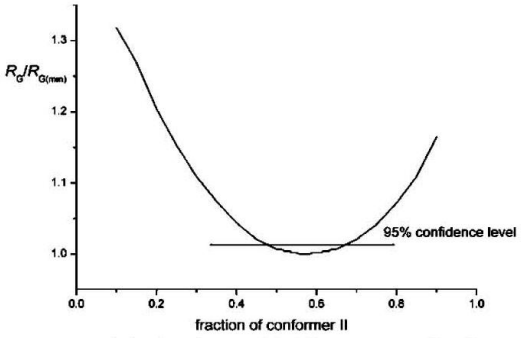


Figure 5. Variation in $R_G/R_{G(min)}$ with different amounts of conformer II for TECS.

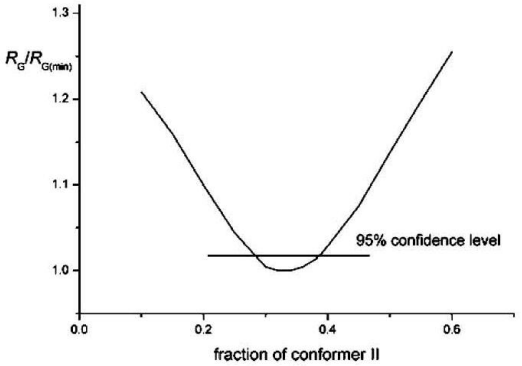


Figure 6. Variation in $R_G/R_{G(min)}$ with different amounts of conformer II for TEBS.

average of three methyl ∠H−C−C (p_8). The three dihedral angles common to the three conformers were ϕX−Si−C−C (p_9), ϕX−Si−C−H(α) (p_{10}), and ϕX−Si−C−H(β) (p_{11}). (See Figure 2 for atom numbering and definitions of α and β.) Parameter 12, as described in the previous paragraph, is only found in conformer IV. In addition to the 12 geometric parameters, a proportionality parameter has been included to allow the relative amounts of each conformer to be changed. Parameter 13 controls the amount of conformer II considered to be part of the gas mixture. Initially, this parameter remained fixed at the amount calculated using the Boltzmann equation,

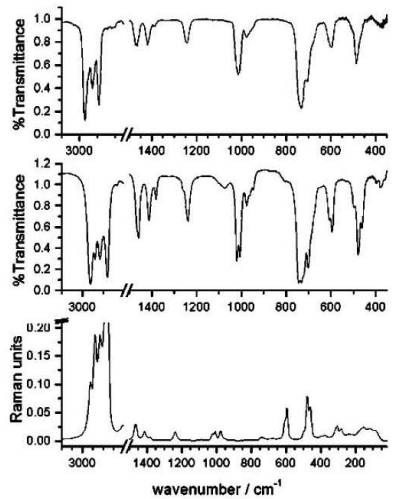


Figure 7. Experimental IR spectra of the gas phase (top) and the liquid phase (middle) and Raman spectrum of the liquid phase (bottom) for TECS.

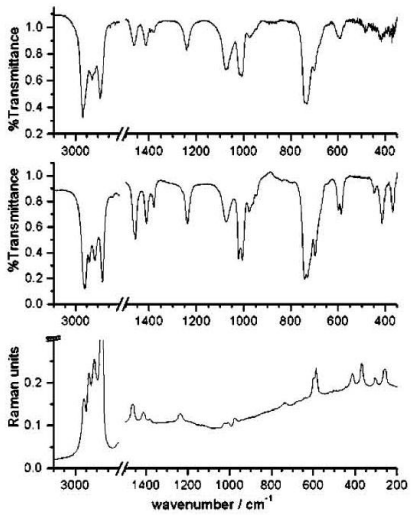


Figure 8. Experimental IR spectra of the gas phase (top) and the liquid phase (middle) and Raman spectrum of the liquid phase (bottom) for TEBS.

and only conformers II and IV (approximately 30% of conformer II and 40% of conformer IV, for both TECS and TEBS) were considered. Once the geometric parameters had been refined, p_{13} was varied to find the experimental composition of each of the gases.

Of the 12 geometric parameters used to define the two-conformer model of TECS, six were restrained using the SARACEN method.[23] For the refinement of TEBS, five were restrained. In Table 3, the refined parameters for TECS and TEBS are reported and compared with their calculated MP2/aug-cc-pVDZ values. The C−Si−C angles are also included as dependent parameters. Additionally, eight groups of amplitudes of vibration were refined for both TECS and TEBS (no

TABLE 4: Experimental and Calculated Frequencies (in cm^{-1}) of TECS[a]

theoretical/scaled B3LYP				experimental[b]			
conformer II		conformer IV					
6-31G*	DZP+diff	6-31G*	DZP+diff	IR gas	IR liquid	Raman liquid	P.E.D.[c]
44 A″	47 A″	47	51				τ_{SiC}
58 A′	64 A′	61	62				
80 A″	87 A″	71	73				
92 A′	92 A′	94	94				$\delta^{a}_{SiC3} + \rho_{SiC3} + sc_{SiC3}$
130 A′	129 A′	120	120			120 w,dp	ρ_{SiC3} (sc_{SiC3})
128 A″	135 A″	127	135				δ^{s}_{SiC3}
152 A″	154 A″	151	154			154 w,dp	$\rho_{SiC3} + \delta^{a}_{SiC3}$
162 A′	162 A′	155	157				
218 A″	219 A″	219	219				τ_{CC} (sc_{SiC3})
234 A″	232 A″	233	232			235 w,p?	τ_{CC}
234 A′	234 A′	238	238				
							$\tau_{CC} + \delta^{s}_{SiC3}$
		277	279			282 w,p	$sc_{SiC3} + \delta^{a}_{SiC3}$
299 A′	**300 A′**					**305 w,p**	
303 A′	**308 A′**						
			318				
360 A″	360 A″						
		381	380		380 m	378 vw	
						395 vw	sc_{SiC3} (V)
				458 sh	**461 s**	**461 m,p**	ν_{SiCl} (V)
481 A′	478 A′	477	476	486 s	478 s	476 m,p	ν_{SiCl}
				500 sh	**497 m**	**500 sh**	ν_{SiCl} (III)
		592	594	600 s	595 s	594 m,p	ν_{SiC}
605 A′	**607 A′**				**606 s**	**608 m,p**	
634 A″	634 A″	631	636				$\rho_{CH2} + \nu_{SiC}$
		673	673		671 sh		
679 A″	**680 A″**				**686 sh**		
703 A′	706 A′	703	703	704 s	701 s		
724 A″	**722 A″**			**724 sh**	**719 sh**		ρ_{CH2}
		730	730	732 vs	732 vs	733 w,dp	$\nu_{SiC} + \rho_{CH2}$
744 A′	744 A′	747	745	745 vs	743 vs	745 w,dp	
937 A″	936 A″	939	942		947 w		$\rho_{CH3} + tw_{CH2}$
		941	944				
955 A″	955 A″	961	961		964 sh		$\rho_{CH3} + \nu_{CC}$
959 A′	960 A′	966	968				
971 A′	970 A′						
968 A″	971 A″	971	973	977 m	975 m	976 w,pp	$\nu_{CC} + tw_{CH2}$
974 A′	977 A′	975	979				
		1007	1005	1009 s	1006 s	1007 w,p	$\rho_{CH3} + \nu_{CC} + wa_{CH2}$
1013 A′	1011 A′	1018	1017	1013 s			$\nu_{CC} + \rho_{CH3}$
1014 A′	1011 A′						
1037 A″	1033 A″	1028	1025	1023 s	1021 s	1022 w,p	
1238 A″	1233 A″	1242	1238	1244 m	1239 s	1236 w,p	tw_{CH2}
1240 A″	1236 A″	1244	1240				
1245 A′	1244 A′	1248	1245				
1256 A′	1260 A′	1256	1258		1261 sh		wa_{CH2}
1259 A″	1261 A″	1257	1258				
1262 A′	1265 A′	1262	1264				
1385 A′	1383 A′	1379	1379	1385 w	1380 m	1381 w,p	δ^{s}_{CH3}
1386 A″	1383 A″	1380	1381				
1387 A′	1384 A′	1381	1381				
1415 A″	1412 A″	1401	1405	1419 m	1413 s	1412 w,dp	sc_{CH2}
1421 A′	1419 A′	1418	1415				
1425 A′	1422 A′	1423	1421				
1456 A′	1455 A′	1455	1455	1465 m	1459 s	1464 w,dp	δ^{a}_{CH3}
1458 A″	1457 A″	1457	1458				
1459 A′	1459 A′	1458	1459				
1461 A″	1460 A″	1460	1461				
1463 A′	1462 A′	1462	1462				
1463 A″	1463 A″	1463	1463				
2871 A″	2872 A″	2873	2874	2890 vs	2880 vs	2881 s,p	ν^{s}_{CH2}
2875 A′	2875 A′	2875	2876				
2881 A′	2878 A′	2884	2882				ν^{s}_{CH3}
2885 A″	2881 A″	2887	2885				
2885 A′	2882 A′	2888	2886				
2895 A′	2896 A′	2894	2894				ν^{a}_{CH2}
2912 A″	2914 A″	2910	2914	2926 s	2915 s	2914 s,p	
2915 A′	2918 A′	2915	2919				
2925 A″	2928 A″	2922	2925				
2940 A′	2942 A′	2938	2942		2939 s	2939 s,p	ν^{a}_{CH3}

TABLE 4: Continued

theoretical/scaled B3LYP				experimental[b]			
conformer II		conformer IV					
6-31G*	DZP+diff	6-31G*	DZP+diff	IR gas	IR liquid	Raman liquid	P.E.D.[c]
2941 A″	2943 A″	2938	2943				
2941 A′	2944 A′	2940	2944				
2947 A″	2948 A″	2946	2948				
2956 A″	2955 A″	2955	2955	2968 vs	2961 vs	2960 vs,dp	
2957 A′	2956 A′	2955	2956				

[a] Calculations were performed at the B3LYP level using the 6-31G* and DZP+diff basis sets for the three main conformers. The symmetry of each mode in conformer II is shown next to its calculated values. For conformer IV, all modes have A symmetry. The main terms of the PED for each mode are also shown. Bands that demonstrate the presence of different conformers are shown in bold. [b] Abbreviations used: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, p = polarized, dp = depolarized, pp = partially polarized. [c] Abbreviations and Greek symbols (in order of appearance): τ = torsion, δ = deformation, ρ = rocking, sc = scissoring, ν = stretching, tw = twisting, wa = wagging. The superscripts a and s denote asymmetric and symmetric, respectively.

restraints were required). Tables S5 and S6 (Supporting Information) list the amplitudes of vibration for TECS and TEBS, respectively.

The success of the GED refinements can be gauged visually using Figures 3 and 4, where the radial-distribution curves and the theoretical minus experimental difference curves for TECS and TEBS are shown. The lines under the peaks in the radial-distribution curves represent individual interatomic distances, with the relative heights of the sticks proportional to the atomic numbers of the atoms involved and to the multiplicity of that distance and inversely proportional to the magnitude of the distance itself. The success of a refinement can also be quantified from the value of the goodness-of-fit function, R_G. For both TECS and TEBS, these values are low: 0.043 for TECS and 0.044 for TEBS. For TECS, the best fit relates to a composition of 57% conformer II and 43% conformer IV. For TEBS, these compositions were 33% conformer II and 67% of conformer IV. These results are in relatively good agreement with those obtained from the Boltzmann distributions at the experimental temperatures.

Figures 5 and 6 show the $R_G/R_{G(min)}$ variations with respect to the composition of the sample as the amount of each conformer was changed. To quantify the uncertainties associated with these experimental compositions, lines have been drawn through the curves at $R_G/R_{G(min)} = 1.016$, which, from Hamilton's tables,[24] represents a 95% confidence limit. The experimental mixtures for TECS and TEBS are therefore within two standard deviation of the calculated mixtures, albeit in different directions. Of course, there would also be small amounts of the other three conformers so the indicated uncertainties must be underestimates.

For further details of the refinement procedure, the least-squares correlation matrices are given in Tables S7 and S8 (Supporting Information), and the GED atomic coordinates for each conformer of both TECS and TEBS are reported in Tables S9 and S10. Finally, the molecular scattering intensities curves are shown in Figures S2 and S3.

Vibrational Study. The IR spectra of the gas and liquid phases and the Raman spectrum of the liquid phase have been recorded for TECS and TEBS and are shown in Figures 7 and 8, respectively. As explained in previous sections, two different basis sets have been used for the vibrational analyses, in conjunction with the B3LYP functional. The calculated geometries at these levels (reported in Tables S3 and S4) are close to those determined by experiment for both compounds (see Table 3) and, therefore, no empirical corrections have been made to the calculated geometries.

The vibrational frequencies calculated theoretically at the B3LYP level with the 6-31G* and DZP+diff basis sets have been fitted to the observed IR and Raman frequencies by means of a root-mean-squares procedure following the SQMFF methodology.[19−21] As explained in Computational Details, the scaling factors associated with the force constants, expressed in the set of natural coordinates defined for the TECS and TEBS molecules, were refined in order to reproduce the experimental frequencies, giving theoretical support to our proposal of vibrational assignment.

For the vibrational study, conformer IV has been used as a reference, since it is predicted to be the main conformer for both TECS and TEBS. The refined scaling factors obtained for this conformer were then transferred to the other four conformers, in order to predict their vibrational spectra. Using the scaled frequencies calculated for the two main conformers, we found it possible to explain almost all of the experimental features observed in the vibrational spectra. Some exceptions, which take into consideration conformers III and V, which are also predicted to be present in the sample in reasonable amounts, will be explained below. The scaled frequencies for the two main conformers at both levels of calculation, the experimental frequencies with their relative intensities, the proposed vibrational assignment, and the main terms of the PED are reported in Tables 4 and 5 for TECS and TEBS, respectively.

For clarity, and unless otherwise stated, throughout this discussion, we will refer to the B3LYP/DZP+diff results and the experimental bands observed in the IR spectra of the liquid phase. The latter can be justified by the small differences observed between the experimental gas and liquid frequencies and by the higher number of bands observed in the liquid phase, including those from Raman. Additionally, this strategy has given good results in previous studies with related systems.[3−6] The discussion below will concentrate on the parts of the vibrational spectra that cannot be explained if we consider only the presence of the main conformer. For the rest of the vibrational spectra, the scaled frequencies for the different conformers are almost identical. Complete vibrational assignments of the whole spectra have been accomplished for TECS and TEBS, as shown in Tables 4 and 5, respectively.

Triethylchlorosilane. The first evidence of the presence of different conformers of TECS, even in the liquid phase, is the weak polarized band observed at 305 cm^{-1} in the Raman spectrum. That band, which cannot be assigned to conformer IV, is thus assigned to conformer II. This, in agreement with the results of the scaling, gives two normal modes at 300 and 308 cm^{-1} (both belonging to the A′ irreducible representation of the C_s symmetry group) describing the scissoring of the SiC_3 group. Moreover, a very weak band at 395 cm^{-1} in the Raman spectrum cannot be assigned to any of the main conformers but can be assigned as the scissoring of the SiC_3 group in

TABLE 5: Experimental and Calculated Frequencies (in cm^{-1}) of TEBS[a]

theoretical/scaled B3LYP							
conformer II		conformer IV		experimental[b]			
6-31G*	DZP+diff	6-31G*	DZP+diff	IR gas	IR liquid	Raman liquid	P.E.D.[c]
48 A″	47 A″	53	54				τ_{SiC}
57 A′	60 A′	59	61				
80 A″	77 A″	75	72				
87 A′	85 A′	92	89				$\delta^{a}_{SiC3}+\rho_{SiC3}+sc_{SiC3}$
119 A′	114 A′	110	108				ρ_{SiC3} (sc_{SiC3})
122 A″	129 A″	127	132				δ^{s}_{SiC3}
155 A′	151 A′	151	147				$\delta^{a}_{SiC3}+\rho_{SiC3}$
157 A″	155 A″	154	155				
222 A″	219 A″	221	220				τ_{CC} (sc_{SiC3})
234 A′	231 A′	235	230				τ_{CC}
238 A″	232 A″	240	237				
262 A′	264 A′	252	253			259 w	$\nu_{SiBr}+sc_{SiC3}$
300 A′	302 A′	301	303			305 w	$sc_{SiC3}+\nu_{SiBr}$
356 A″	359 A″	368	368		368 m	368 m	$sc_{SiC3}+\nu_{SiBr}$
413 A′	409 A′	418	418		415 s	413 m	ν_{SiBr}
					450 w		**ν_{SiBr} (III)**
		585	586	594 m,br	586 m	586 m	ν_{SiC}
599 A′	**598 A′**				**599 m**	**596 m**	
634 A″	634 A″	634	636				$\rho_{CH2}+\nu_{SiC}$
681 A″	680 A″	674	672				
705 A′	704 A′	699	700	700 s	697 vs	699 vw	
724 A″	**721 A″**				**713 sh**		**ρ_{CH2}**
		729	729	735 vs,br	730 vs	731 vw	$\nu_{SiC}+\rho_{CH2}$
742 A′	741 A′	743	743		742 vs		
933 A″	937 A″	937	942	945 sh	946 w		$\rho_{CH3}+tw_{CH2}$
		940	944				
952 A″	955 A″	958	962		962 m		ρ_{CH3}
957 A′	960 A′	969	969				
965 A′	969 A′						
971 A″	972 A″	973	975	975 m	977 m	974 vw,p	$\nu_{CC}+\rho_{CH3}$
972 A′	978 A′	978	980				
1011 A′	1011 A′	1007	1007	1008 s	1006 s	1005 vw,p	
1014 A″	1013 A″						
1027 A′	1036 A′	1020	1020	1015 s	1022 s	1024 vw,p	
		1030	1028				
1236 A″	1233 A″	1245	1237	1241 s	1238 s	1236 vw	tw_{CH2}
1240 A″	1235 A″	1247	1239				
1242 A′	1243 A′	1247	1244				
1253 A′	1259 A′	1254	1257		1261 sh		wa_{CH2}
1255 A″	1260 A″	1256	1258				
1259 A′	1264 A′	1261	1263				
1384 A′	1382 A′	1380	1379	1381 w	1380 w	1381 vw	δ^{s}_{CH3}
1386 A″	1383 A″	1381	1380				
1386 A′	1384 A′	1382	1381				
1416 A″	1411 A″	1401	1405	1414 m	1412 m	1412 w,dp	sc_{CH2}
1422 A′	1418 A′	1416	1412				
1427 A′	1421 A′	1423	1419				
1455 A′	1454 A′	1454	1453	1465 br	1457 s	1462 w,dp	δ^{as}_{CH3}
1458 A″	1456 A″	1457	1455				
1460 A′	1458 A′	1457	1456				
1460 A″	1459 A″	1460	1458				
1462 A′	1460 A′	1460	1459				
1464 A″	1461 A″	1462	1461				
2871 A′	2868 A′	2871	2868	2889 vs	2878 vs	2879 vs,p	ν^{s}_{CH2}
2874 A′	2871 A′	2874	2871				
2881 A″	2876 A″	2884	2879				ν^{s}_{CH3}
2884 A′	2880 A′	2887	2882				
2885 A′	2881 A′	2888	2883				
2897 A″	2896 A″	2895	2893				ν^{a}_{CH2}
2914 A′	2913 A′	2911	2912	2925 s			
2917 A′	2917 A′	2916	2917				
2928 A″	2928 A″	2923	2924				
2939 A′	2941 A′	2937	2938		2938 vs	2937 s,p	ν^{a}_{CH3}
2941 A″	2941 A″	2939	2940				
2942 A′	2942 A′	2940	2941				
2948 A″	2947 A″	2947	2946				
2955 A″	2954 A″	2953	2952	2968 vs	2960 vs	2960 s,p	
2955 A′	2955 A′	2954	2953				

[a] Calculations were performed at the B3LYP level using the 6-31G* and DZP+diff basis sets for the three main conformers. The symmetry of each mode in conformer II is shown next to its calculated values. For conformer IV, all modes have A symmetry. The main terms of the PED for each mode are also shown. Bands that demonstrate the presence of different conformers are shown in bold. [b] Abbreviations used: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, p = polarized, dp = depolarized, pp = partially polarized. [c] Abbreviations and Greek symbols (in order of appearance): τ = torsion, δ = deformation, ρ = rocking, sc = scissoring, ν = stretching, tw = twisting, wa = wagging. The superscripts a and s denote asymmetric and symmetric, respectively.

TABLE 6: Scaling Factors Obtained for Both Triethylsilyl Derivatives

scaling factor	B3LYP/6-31G*			B3LYP/DZP+diff		
	TECS	TEBS	average	TECS	TEBS	average
SiC	1.031	1.022	1.026	1.019	1.016	1.017
CC	0.942	0.956	0.949	0.962	0.966	0.964
CH (=CH_2)	0.906	0.905	0.905	0.910	0.908	0.909
CH (—CH_3)	0.897	0.897	0.897	0.903	0.901	0.902
CH_2 sc.	0.916	0.913	0.914	0.959	0.957	0.958
SiC_3 sc.	1.064	1.064	1.064	1.071	1.107	1.089
CH_2 rock	0.947	0.951	0.949	0.963	0.970	0.966
CH_2 wag	0.937	0.936	0.936	0.982	0.985	0.984
CH_2 tw.	0.925	0.951	0.938	0.982	0.975	0.978
sym. CH_3 def.	0.924	0.925	0.924	0.963	0.963	0.963
asym. CH_3 def.	0.899	0.899	0.899	0.946	0.942	0.944
CH_3 rock	0.973	0.957	0.965	0.975	0.982	0.979
sym. SiC_3 def.	0.768	0.768[a]	0.768	0.894	0.894[a]	0.894
asym. SiC_3 def.	0.965	0.965[a]	0.965	0.907	0.907[a]	0.907
SiC_3 rock	0.736	0.736[a]	0.736	0.714	0.714[a]	0.714
SiC torsion	1.000	1.000	1.000[b]	1.000	1.000	1.000[b]
CC torsion	0.905	0.905[a]	0.905	0.995	0.995[a]	0.995

[a] These values were transferred from TECS, since there were no experimental bands for this region in the TEBS spectra. [b] Not refined because of the lack of experimental data.

conformer V, which agrees with the value calculated after the scaling of the force fields, that is, 400 cm^{-1}.

In the spectral region where the Si—Cl stretch appears, three bands are observed where only one would have been expected if there were just one conformer present. These bands appear at 461 cm^{-1}, 478 cm^{-1}, and 497 cm^{-1}. The first is assigned as the SiCl stretching in conformer V (calculated at 457 cm^{-1}). The second band is assigned to conformers II and IV, for which the calculated values are very close to one another and close to the observed value, 478 cm^{-1} (A′) in conformer II and 476 cm^{-1} in conformer IV. The third band in that region is assigned to conformer III, for which the SiCl stretching normal mode is calculated to be at 502 cm^{-1}.

At 606 cm^{-1}, there is one strong band, which cannot be assigned to the main conformer. It is, therefore, assigned to conformer II in accordance with the calculated value for its SiC stretching normal mode, that is, 607 cm^{-1} (A′). Similarly, the shoulder observed at 686 cm^{-1} in the IR spectrum of the liquid is assigned to conformer II, which corresponds to a normal mode calculated at 680 cm^{-1} with contributions from the CH_2 rocking and the SiC stretching vibrations.

Finally, another shoulder at 719 cm^{-1} in the IR spectrum of the liquid (724 cm^{-1} in the gas), which cannot be assigned to the main conformer, is assigned to the CH_2 rocking mode of conformer II, in agreement with its calculated value of 722 cm^{-1} (A″). As can be seen in Table 4, where the whole assignment is shown, the remaining bands can be assigned to conformer IV, and in the majority of the cases the scaled frequencies for the two main conformers are calculated to be very close.

Triethylbromosilane. In TEBS, the first evidence of the presence of more than one conformer is the weak band observed in the IR spectrum of the liquid phase at 450 cm^{-1}, which is assigned to the SiBr stretching normal mode of conformer III, in agreement with its calculated value, 451 cm^{-1}. This assignment is similar to that of the SiCl stretching mode in TECS, in which the band appearing in that region at a higher frequency was also assigned to conformer III. At higher frequencies, we observed two bands where only one was expected. The first, at 586 cm^{-1}, is assigned to the SiC stretching normal mode of conformer IV (calculated at 586 cm^{-1}), whereas the other band, observed at 599 cm^{-1}, is assigned to the SiC stretch of conformer II, in accordance with its calculated value, 598 cm^{-1} (A′). This assignment also agrees with that for TECS.

The last band that cannot be assigned to the main conformer is the shoulder at 713 cm^{-1}. Once again, the proposed assignment is similar to that in TECS. The band has been assigned to conformer II, in accordance with the calculated value for the CH_2 rocking in this conformer, that is, 721 cm^{-1} (A″). In Table 5, the results for the whole vibrational assignment are shown and, as can be seen, the scaled frequencies for the two main conformers have very similar values and are in good agreement with the experimental bands.

In Table 6, the scaling factors obtained after the refinement procedure for TECS and TEBS, at the two levels employed, are reported. The values for TECS and TEBS are in good accordance, and so it is possible to average them, obtaining a set of parameters for each basis set.

Conclusions

It has been demonstrated that five different conformers represent minima on the PES of the title molecules. Theoretical analyses of the gas phase populations in terms of the Boltzmann distribution using ΔG values calculated using the B3LYP and MP2 methods with the 6-31G*, DZP+diff, and aug-cc-pVDZ basis sets indicated that conformer II (C_s) and conformer IV (C_1) account for around 70% of the sample composition.

The structures of TECS and TEBS have been determined experimentally by GED. For each, a model involving the two main conformers was used for the refinement of the experimental data. For TECS, the lowest R_G value was for a composition of 57% of conformer II and 43% of conformer IV, and for TEBS, the best fit represented 33% of conformer II and 67% of conformer IV, which are in good agreement with the results from the theoretical calculations.

The vibrational spectra of both TECS and TEBS have been completely assigned, following similar patterns in both compounds. The proposed assignment includes bands that could only be explained by considering the presence of more than one conformer. Although the majority of the bands could be explained by taking into account only the contributions from conformers II and IV, assignments of some bands used the scaled frequencies predicted for the remaining conformers, specifically, conformers III and V. Additionally, the use of the SQMFF methodology has allowed us to obtain two sets of scaling factors, one for each basis set used for the vibrational assignment. These parameters could, in the future, be transferred to other more reactive or unstable alkylsilane derivatives, such as silicon alkoxides or silanols, which take part in sol—gel processes of industrial interest, in order to predict their vibrational spectra. These data could be used in the monitoring of these processes, for which IR and Raman techniques have proved themselves to be very powerful tools.

Acknowledgment. M.M. thanks Fundación Ramón Areces for funding a Ph.D. studentship supporting this work. M.M., F.P.U., F.M., and J.J.L.G. acknowledge Prof. Tom Sundius for allowing us to use MOLVIB and also acknowledge Francisco Hermoso for his help in recording the spectra. D.A.W. is currently funded by the EPSRC, who also fund the electron diffraction research (Grant EP/C513649). Financial support from the MEC-FEDER Spanish project (CTQ2006-11306/BQU) and the Andalusian Government (FQM-173) is gratefully acknowledged by M.M.G., F.P.U., F.M., and J.J.L.G.

Supporting Information Available: Detailed information is available on the electron diffraction experiment (Table S1),

the natural-coordinate system employed (Table S2 and Figure S1), bond lengths, angles and torsions calculated at the MP2 and B3LYP levels (Tables S3 and S4), amplitudes of vibration from the GED experiment (Tables S5 and S6), correlation matrices from the least-squares refinements (Tables S7 and S8), coordinates from the GED structures (Tables S9 and S10), and molecular scattering intensity curves (Figures S2 and S3). This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

References and Notes

(1) Kunai, A.; Oshita, J. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 3, and references therein. Denmark, S. E.; Ober, M. H. *Aldrichim. Acta* **2003**, *36*, 75, and references therein. Herzog, U. In *Chemistry of Organic Silicon Compounds;* Rappoport, Z, Apeloig, Y., Eds.; John Wiley and Sons: Chichester, U.K., 2001; Vol. 3, pp 469−489, and references therein.

(2) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing;* Academic Press: San Diego, CA, 1989.

(3) Montejo, M.; Partal, F.; Márquez, F.; Ignatyev, I. S.; López González, J. J. *Spectrochim. Acta A* **2005**, *62*, 293.

(4) Montejo, M.; Partal, F.; Márquez, F.; Ignatyev, I. S.; López González, J. J. *J. Mol. Struct.* **2005**, *331*, 744.

(5) Montejo, M.; Partal, F.; Márquez, F.; López González, J. J. *Spectrochim. Acta A* **2005**, *62*, 1058.

(6) Montejo, M.; Hinchley, S. L.; Ben Altabef, A.; Robertson, H. E.; Partal, F.; Rankin, D. W. H.; López González, J. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 477.

(7) Dernova, V. S. Main parameters of Raman lines and infrared absorption bands in vibrational spectra of triethylchlorosilane. *Spektroskopich. Svoistva Soedin. Elementov IV B Gruppy;* Saratov, U.S.S.R., 1981; pp 10−14.

(8) Ryskin, Ya. I.; Voronkov, M. G. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1959**, *24*, 3816.

(9) Volkov, V. F.; Vyshinskii, N. N.; Rudnevskii, N. K. *Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Fiz.* **1962**, *26*, 1282.

(10) Huntley, C. M.; Laurenson, G. S.; Rankin, D. W. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 954.

(11) Hinchley, S. L.; Robertson, H. E.; Borisenko, K. B.; Turner, A. R.; Johnston, B. F.; Rankin, D. W. H.; Ahmadian, M.; Jones, J. N.; Cowley, A. H. *Dalton Trans.* **2004**, 2469.

(12) Fleischer, H.; Wann, D. A.; Hinchley, S. L.; Borisenko, K. B.; Lewis, J. R.; Mawhorter, R. J.; Robertson, H. E.; Rankin, D. W. H. *Dalton Trans.* **2005**, 3221.

(13) Ross, A. W.; Fink, M.; Hilderbrandt, R. In *International Tables for Crystallography;* Wilson, A. J. C., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1992; Vol. C, p 245.

(14) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

(15) Hehre, W. J.; Random, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory;* Wiley: New York, 1986.

(16) Ignatyev, I. S.; Partal, F.; López González, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11644.

(17) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007. Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *90*, 6796.

(18) Sipachev, V. A. *J. Mol. Struct.* (*THEOCHEM*) **1985**, *121*, 143.

(19) Fogarasi, G.; Pulay, P. In *Vibrational Spectra and Structure;* Durig, J. R., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1985; Vol. 14, p 125.

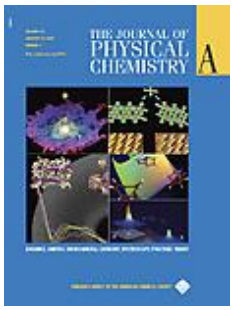
(20) Rauhut, G.; Pulay, P. *J. Phys. Chem. A* **1995**, *99*, 3093.

(21) Fogarasi, G.; Zhou, X.; Taylor, P. W.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8191.

(22) Sundius, T. *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 321. Sundius, T. *Vib. Spectrosc.* **2002**, *29*, 89.

(23) Brain, P. T.; Morrison, C. A.; Parsons, S.; Rankin, D. W. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4589. Blake, A. J.; Brain, P. T.; McNab, H.; Miller, J.; Morrison, C. A.; Parsons, S.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E.; Smart, B. A. *J. Phys. Chem. A* **1996**, *100*, 12280. Mitzel, N. W.; Rankin, D. W. H. *Dalton Trans.* **2003**, 3650.

(24) Hamilton, W. C. *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 502.



Triethylsilanol: Molecular Conformations and Role of the Hydrogen Bonding Oligomerization in its Vibrational Spectra

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, J.J. López González,

Journal of Physical Chemistry A 112 (**2008**) 1545

J. Phys. Chem. A **2008,** *112,* 1545−1551 **1545**

Triethylsilanol: Molecular Conformations and Role of the Hydrogen-Bonding Oligomerization in Its Vibrational Spectra

Manuel Montejo, Francisco Partal Ureña, Fernando Márquez, and Juan Jesús López González*

Physical and Analytical Chemistry Department, University of Jaèn, Campus Las Lagunillas, E-23071 Jaèn, Spain

Received: October 23, 2007; In Final Form: November 22, 2007

We report a theoretical study of the molecular structure of the triethylsilanol molecule and a thorough conformational analysis of the species following the Boltzmann's distribution law. The vibrational spectra of the title molecule have been assigned by means of the combined use of experimental data obtained from IR and Raman spectra and theoretical DFT calculations with the subsequent implementation of the SQMFF methodology. The role of hydrogen bonding in the shifting of the vibrational bands of the silanol group in the spectra of the liquid phase is discussed using a model of triethylsilanol dimer.

Introduction

Silanols are known to be intermediates in the sol−gel processes of organosilicon compounds to obtain oxidic materials of industrial interest such as fibers, glasses, monodispersing powders, etc.[1] Two different types of reactions take place during the sol−gel processes of organosilicon compounds; hence, in the first stage, the precursors (silicon alkoxides) hydrolyze giving silanols that, in the second stage, condense into oxidic networks.[1] Given that the mechanism and kinetics of the reaction strongly influence the properties of the final products, the monitoring of these processes is an important issue of study and different experimental techniques are nowadays being used for this task. Among them, IR and Raman spectroscopies have been extensively used.[2] Specifically, the appearance and disappearance during the two stages of the process of the vibrational bands of the silanol group could be indicative of the reaction progress and its mechanism. Hence, the study of the vibrational spectra of molecular systems containing the silanol group could be of interest.

The simplest model containing the SiOH group, the silanol molecule, H_3SiOH, has been theoretically studied in many works,[3] including the effect of hydrogen-bonding oligomerization in its vibrational spectrum.[4] Additionally, systems with bulky alkyl substituents, which are stable, have been used to obtain experimental information about the silanol group.[5] Nevertheless, the assignment of the SiOH group frequencies has been controversial in this type of molecule given that these normal modes are usually mixed with vibrations of the alkyl moiety. For that reason, use of theoretical methods for calculation of the vibrational spectra of these compounds and, specifically, implementation of the SQMFF (scaled quantum mechanics force field) methodology[6] can be helpful for a better understanding of the experimental features.

Previous works of our group have dealt with the study of the vibrational spectra of several trialkylsilyl derivatives.[7] These works have allowed us to obtain sets of scaling factors useful for estimation of the vibrational spectra of the alkyl moiety (i.e., methyl and ethyl groups) of silyl derivatives.

* To whom correspondence should be addressed. Phone: +34953212754. Fax: +34953212940. E-mail: jjlopez@ujaen.es.

In order to continue our study, the vibrational spectra of triethylsilanol have been studied in the present work aiming to obtain spectral information on the silanol group vibrations. This species has been selected for two main reasons: it is relatively stable to processes of self-condensation, which facilitates obtaining experimental data, and its moderate molecular size, which makes it appropriate for theoretical studies.

There are several previous works concerning the vibrational spectra of triethylsilanol. During the 1950s, Ryskin et al.[8] recorded the IR and Raman spectra of several ethylsilyl species (including triethylsilanol) and their deuterated derivatives in a series of works in which the first attempts of assignment of the vibrational spectra for these species were reported. Later, Kriegsmann et al.[9] recorded the IR and Raman spectra of several alkyl and aryl silanols in liquid phase and solved in CS_2 and CCl_4. In addition to the vibrational assignment, these studies were focused on analysis of the effect of the alkyl chain, the concentration of the corresponding silanol, and the nature of the solvent on hydrogen bonding by means of analysis of the displacement of the OH vibrations.

More recently, Carteret[10] thoroughly revised the characteristic vibrations of the silanol group present in several alkylsilanols and models of silica surfaces, combining both experimental information and DFT calculations.

Despite the number of previous papers dealing with the vibrational spectra of triethylsilanol, its molecular structure has been studied neither experimentally nor theoretically until now. For this reason, our first task is to study theoretically the molecular and electronic structure of triethylsilanol, including a thorough conformational analysis based on the Boltzmann populations. Our second goal is to perform a complete assignment of the vibrational spectra of triethylsilanol combining experiment and theory on the basis of DFT calculations and implementation of the SQMFF methodology.[6] This scheme will allow us to obtain scale factors for the SiOH group that may be used for theoretical estimation of the position of its characteristic vibrational bands in the intermediate species generated during the sol−gel processes. Finally, we aim to discuss the hydrogen bonding in such species by analyzing the experimental shifts of the vibrational bands of the SiOH group in the vibrational

10.1021/jp710237k CCC: $40.75 © 2008 American Chemical Society
Published on Web 01/30/2008

spectra of the liquid phase using for this task a theoretical triethylsilanol dimer as a model for computational calculations.

Experimental Details

Thriethylsilanol samples (≥98%) were purchased from Sigma-Aldrich. IR spectra of the liquid and gas phases were recorded in the 390−4000 cm^{-1} range using a FT-IR Bruker Vector 22 spectrophotometer, equipped with a Globar source and a DTGS detector, using standard cells for liquid and gas (10 cm path length) with CsI windows. The spectra were obtained with a resolution of 1 cm^{-1}.

The Raman spectrum of the liquid phase was recorded with a Bruker RF100/S FT-Raman spectrometer, equipped with a Nd:YAG laser (excitation line 1064 nm, 600 mW of laser power) and a cooled Ge detector at liquid nitrogen temperature, using a standard liquid cell. The spectra were again recorded with a resolution of 1 cm^{-1}.

Computational Details

All molecular orbital and DFT calculations reported were performed using the Gaussian 03 program package.[11] Geometry optimizations and frequency calculations for the different conformers were carried out using the MP2 and B3LYP methods in conjunction with two basis sets, namely, Pople's standard split 6-31G* basis set and the augmented correlation-consistent double-ζ basis set of Dunning (aug-cc-pVDZ). Each stationary point obtained was characterized by the vibrational frequencies computation at the same level of theory

The force fields obtained in Cartesian coordinates at the B3LYP/6-31G* level were transformed into natural valence coordinates in order to implement the SQMFF methodology.[6] Then, we transferred to triethylsilanol the scale factors obtained in a previous work for the triethylsilyl moiety.[7a] The scale factors associated with the force constants of the natural coordinates defining the vibrations of the −SiOH group were refined, taking 1.000 as a starting value, by a root-mean-squares fitting of the theoretical frequencies to those observed experimentally. The lack of experimental data prevented refinement of the scale factor associated with the torsion of the SiO bond.

The force field transformations into natural valence coordinates, refinement of the scale factors, and normal-mode analysis were performed using the MOLVIB program.[12]

Natural bond orbital (NBO)[13] calculations were carried out using the NBO 3.1 program[14] as implemented in Gaussian 03.

Results and Discusion

Theoretical Conformational Analysis. The search for the conformers of triethylsilanol was performed by rotating the three ethyl groups that can adopt either gauche (g) or anti (a) orientations with respect to the Si−O bond (as stated in ref 7a, which concerns two related triethylsilyl derivatives, namely, triethylchloro- and triethylbromosilane, TECS and TEBS, respectively). The presence of eclipsed conformations was discounted. The −OH group adopts an anti position with respect to the Si−C bonds. Twelve different conformers have been identified as minima at the potential-energy surface of triethylsilanol.

The relative differences (in kJ mol^{-1}) between the Gibbs free energies (Δ*G*) for all 12 conformers of triethylsilanol calculated using MP2 and B3LYP methods with 6-31G* and aug-cc-pVDZ basis sets are reported in Table 1.

Theoretical calculations yield very low energy differences (ca. 1 kJ mol^{-1}) among six conformers, namely, I, III, IV, VII, VIII, and IX. These differences are slightly higher (up to 5 kJ mol^{-1}) for the remaining conformers, i.e., II, V, VI, X, XI, and XII. However, B3LYP and MP2 methods calculate different conformers to be the global minimum of the system (those called I and IV, respectively).

TABLE 1: Relative Gibbs Free Energies (Δ*G*, in kJ mol^{-1}) of the 12 Conformers Defined for Triethylsilanol Calculated with the B3LYP and MP2 Methods and the 6-31G* and aug-cc-pVDZ Basis Sets

	B3LYP		MP2	
conformer	6-31G*	aug-cc-pVDZ	6-31G*	aug-cc-pVDZ
I	0.00	0.00	0.45	1.27
II	3.57	3.03	5.04	8.52
III	0.54	0.05	0.80	0.70
IV	0.10	0.28	0.00	0.00
V	4.21	3.36	3.46	3.39
VI	3.42	3.48	3.72	3.15
VII	0.87	0.75	1.13	0.79
VIII	0.75	0.63	1.28	1.12
IX	0.16	0.51	1.11	1.12
X	0.76	1.44	4.89	5.19
XI	1.85	2.59	5.26	5.48
XII	2.17	1.27	5.04	5.42

TABLE 2: Theoretical Boltzmann Populations (%) for Each of the 12 Conformers of Triethylsilanol at 298 K

	B3LYP		MP2	
conformer	6-31G*	aug-cc-pVDZ	6-31G*	aug-cc-pVDZ
I	14.2	14.3	16.5	12.3
II	3.3	4.2	2.6	0.7
III	5.7	7.0	7.2	7.7
IV	13.6	12.8	19.8	20.5
V	2.6	3.7	4.9	5.2
VI	3.6	3.5	4.4	5.7
VII	10.0	10.5	12.6	14.9
VIII	10.5	11.0	11.8	13.0
IX	13.3	11.6	12.7	13.0
X	10.5	8.0	2.7	2.5
XI	6.7	5.0	2.4	2.2
XII	5.9	8.5	2.6	2.3

We used the Boltzmann distribution equation in order to obtain information about the relative abundance of each conformer in the gas phase and take into account the relative multiplicities of the conformers based on their symmetry.

At both B3LYP and MP2 levels only five conformers, namely, I, IV, VII, VIII, and IX, were found to have populations above 10% as shown in Table 2. The sum of their populations amounts to ca. 70% of the sample composition in the gas phase. Populations for conformers II, III, V, VI, X, XI, and XII (Figure 1S of the Supporting Information) are sensibly smaller.

The molecular representation and atom numbering of the five main conformers found for triethylsilanol are shown in Figure 1. Remarkably, all conformers are related with the main conformers found for the triethylhalo derivatives previously studied.[7a] Conformers VII, VIII, and IX (all of C_1 symmetry) are related with the main calculated conformer in TECS and TEBS that has also C_1 symmetry (*ag*+*g*+), with the −OH group in the anti position with respect to the three ethyl groups. Moreover, conformer IV (C_1 symmetry) is related with the C_s (*ag*-*g*+) conformer of TECS and TEBS, with the −OH group oriented in the anti position with respect to the SiC bond of one of the gauche ethyl groups. Finally, conformer I (C_1) is related to the C_3 (*g*+*g*+*g*+) conformer of TECS and TEBS.

Theoretical Molecular Structure. To the best of our knowledge, this is the first report of the molecular structure of the title compound from either a theoretical or an experimental point of view. The main geometrical parameters obtained

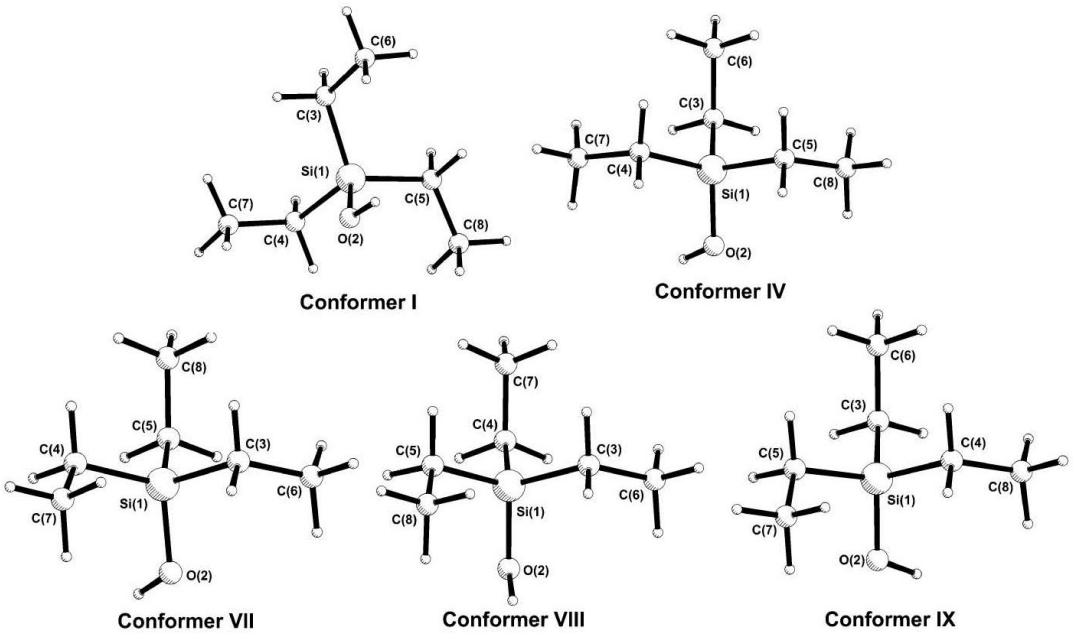


Figure 1. Molecular representation and atom numbering of the five main conformers of triethylsilanol.

TABLE 3: Comparison of the Main Geometrical Parameters Calculated for the Five Main Conformers of Triethylsilanol at the MP2/aug-cc-pVDZ Level (Distances in Angstroms, Angles in Degrees)

	MP2/aug-cc-pVDZ				
parameters	I	IV	VII	VIII	IX
rSiO	1.718	1.716	1.717	1.716	1.716
rOH	0.966	0.966	0.966	0.966	0.966
rSiC$_3$	1.895	1.896	1.887	1.896	1.896
rSiC$_4$	1.886	1.894	1.895	1.886	1.896
rSiC$_5$	1.895	1.887	1.894	1.895	1.886
rC$_3$C$_6$	1.542	1.543	1.542	1.542	1.542
rC$_4$C$_7$	1.542	1.542	1.543	1.543	1.543
rC$_5$C$_8$	1.542	1.542	1.542	1.542	1.543
∠SiOH	115.4	115.3	115.3	115.4	115.5
∠C$_3$SiO	109.7	109.9	103.4	109.8	110.1
∠C$_4$SiO	103.3	110.5	110.6	104.3	110.5
∠C$_5$SiO	110.1	104.2	110.3	110.6	103.8
∠C$_3$SiC$_4$	111.8	109.5	110.8	110.7	109.2
∠C$_4$SiC$_5$	111.7	111.4	110.3	111.5	111.9
∠C$_5$SiC$_3$	110.0	111.1	111.3	109.8	111.3
∠C$_6$C$_3$Si	113.4	112.6	113.2	113.2	113.5
∠C$_7$C$_4$Si	113.4	113.5	113.0	113.1	113.1
∠C$_8$C$_5$Si	113.8	113.4	113.4	113.7	113.4

theoretically at the MP2/aug-cc-pVDZ level for the five main conformers of triethylsilanol are reported in Table 3. The reliability of the theoretical structures calculated with this method for this type of molecule was proven in ref 7a.

We found low differences among the calculated geometrical parameters when comparing the results for the different conformers. However, within each conformer the calculated SiC bond distances and CSiO angles are affected by their relative position with respect to the OH group. As a result, the SiC bond in the anti position with respect to the OH group is predicted to be ca. 0.010 Å shorter than the other two SiC bond lengths. Additionally, the CSiO bond angles involving the shorter SiC bond are calculated to be ca. 6° smaller than the other two.

TABLE 4: NBO Electronic Populations (in au) of the Lone Pair Orbitals of the Oxygen Atom and the σ and σ^* Orbitals of the SiC Bonds in Triethylsilanol Calculated at the MP2/aug-cc-pVDZ Level

	electronic population (au)				
orbital	I	IV	VII	VIII	IX
LP(1)	1.9779	1.9781	1.9779	1.9779	1.9776
LP(2)	1.9588	1.9583	1.9585	1.9584	1.9589
σSiC$_3$	1.9618	1.9603	1.9604	1.9609	1.9606
σSiC$_4$	1.9612	1.9617	1.9613	1.9605	1.9614
σSiC$_5$	1.9614	1.9615	1.9618	1.9614	1.9612
σ^*SiC$_3$	0.0479	0.0494	0.0404	0.0514	0.0525
σ^*SiC$_4$	0.0366	0.0499	0.0473	0.0365	0.0476
σ^*SiC$_5$	0.0484	0.0375	0.0491	0.0493	0.0368

The influence of the hyperconjugative effects in the calculated geometries was analyzed with the help of NBO analysis carried out for their respective electronic structures.

In Table 4 the electron populations of the lone pairs of the oxygen atoms and the σ and σ^* orbitals of the SiC bond are reported. The occupation of the antibonding orbital of the SiC bond placed in the anti position with respect to the OH bond (see Figure 1) is appreciably lower than in the other two SiC bonds. Since high populations in the antibonding orbitals lead to a weakening and lengthening of the bonds, these mentioned differences may explain the variation in the calculated equilibrium distances for the same type of bond within one molecule.

As shown in Table 5 for the five conformers the interaction between the LP(2) of the oxygen atom and the σ^*SiC orbitals was found to be weaker in the case of the shorter SiC bond. Moreover, the presence of a stabilizing interaction between the σ^* orbital of the OH bond and the σ orbital of the SiC bond in the anti position may explain the contraction of this CSiO angle.

Vibrational Study. The IR spectra of the gas and liquid phases and the Raman spectrum of the liquid phase of triethylsilanol are shown in Figure 2.

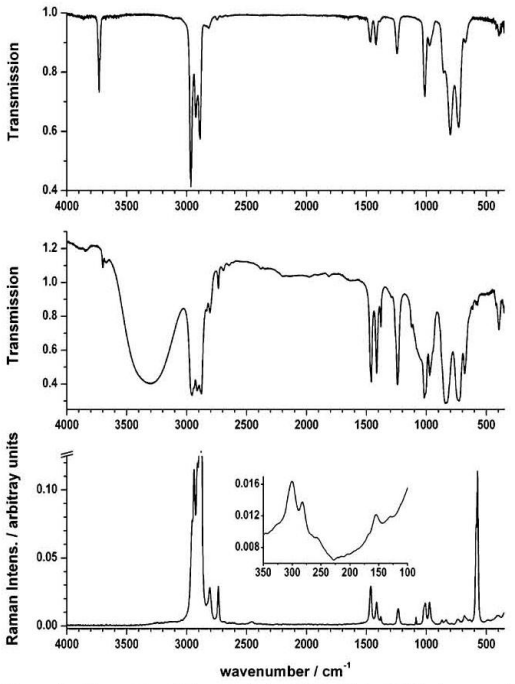


Figure 2. IR spectra of the gas (up) and liquid (middle) phases and Raman spectrum of the liquid phase (bottom) of triethylsilanol.

TABLE 5: Magnitude (in kJ mol^{-1}) of the Interactions between the Two Lone Pair Orbitals of the Oxygen Atom and the σ^* Orbitals of the SiC Bonds and between the Bonding SiC Orbital and the Antibonding OH Orbital in Triethylsilanol Calculated at the MP2/aug-cc-pVDZ Level

	$E^{(2)}$ (kJ mol^{-1})				
interaction	I	IV	VII	VIII	IX
LP(1) → σ^*SiC_3	7.32	14.43	15.77	9.16	6.57
LP(1) → σ^*SiC_4	16.28	2.22	10.84	16.15	9.04
LP(1) → σ^*SiC_5	7.45	13.85	4.73	6.19	16.15
LP(2) → σ^*SiC_3	36.07	22.01		32.89	38.74
LP(2) → σ^*SiC_4		47.36	31.25		34.52
LP(2) → σ^*SiC_5	36.90	4.60	42.09	40.33	
σSiC_3 → σ^*OH			6.36		
σSiC_4 → σ^*OH	6.32			6.49	
σSiC_5 → σ^*OH		5.90			6.28

The widely used B3LYP/6-31G* method, whose performance for this sort of molecule has been previously discussed,[7] was chosen for vibrational analysis. Thus, the scale factors for the triethylsilyl moiety obtained with this method in a previous work[7a] were transferred to the five main conformers of triethylsilanol.

Additionally, the normal-mode frequencies of the SiOH group predicted theoretically for conformer I were fitted to the bands observed in the IR spectrum of the gas phase by means of a root-mean-squares procedure following the SQMFF methodology.[6] The normal modes characteristic of the silanol group are as follows: the torsion around the SiO bond, the bending of the SiOH bond, and the stretching of the SiO and OH bonds.

The scale factors obtained for the vibrations of the silanol group, reported in Table 6, were later transferred to conformers IV, VII, VIII, and IX. The scaled frequencies for the five main conformers of triethylsilanol, the experimental frequencies of

TABLE 6: Sets of Averaged Scale Factors for the Triethyl Moiety Transferred to Triethylsilanol (Taken From Ref 7a)[a]

scale factor	B3LYP/6-31G*
SiC st.	1.026
CC st.	0.949
CH st. (=CH_2)	0.905
CH st. (CH_3)	0.897
CH_2 sc.	0.914
SiC_3 sc.	1.064
CH_2 rock.	0.949
CH_2 wag.	0.936
CH_2 tw.	0.938
Sym.CH_3 def.	0.924
asym.CH_3 def.	0.899
CH_3 rock.	0.965
sym.SiC_3 def.	0.768
asym. SiC_3 def.	0.965
SiC_3 rock.	0.736
SiC torsion	1.000
CC torsion	0.905
OH st.	**0.961**
SiO st.	**0.916**
SiOH def.	**0.914**
SiO torsion	**1.000**

[a] At the end of the table and in bold, the scale factors for the silanol group vibrations obtained in the present work are also reported.

the bands associated to fundamentals with their relative intensities, the proposed vibrational assignment, and the main terms of the PED are reported in Table 7.

Following this scheme we can explain experimental features observed in the IR spectrum of the gas phase in accordance with previous authors.[9] Specifically, the normal modes associated with the silanol group were assigned in accordance with previous works[8−10] as follows: the band appearing at 3730 cm^{-1} is assigned to the stretching of the isolated OH bond, the band appearing at 855 cm^{-1} is assigned to the SiOH valence angle deformation, and the band observed at 801 cm^{-1} is assigned to the SiO bond stretching. The torsion of the SiO bond, calculated at ca. 200 cm^{-1} with the B3LYP/6-31G* method, is not observed.

Moreover, the experimental profile of the IR spectrum of the gas phase is also in reasonable good agreement with the conformationally averaged IR spectrum calculated with the B3LYP/aug-cc-pVDZ method (Figure 2S) that we plotted taking into account the weighted contibutions according to their Boltzmann populations of the 12 conformers of triethylsilanol.

In contrast with the IR spectrum of the gas phase, the vibrational spectra of the liquid phase (IR and Raman) present a more complex band shape (Figure 2) due to formation of hydrogen bonds. Despite this, the normal modes of the triethylsilyl moiety are accurately reproduced (Table 7). Moreover, taking into consideration more than one conformer, we assigned some spectral features observed only in the spectra of the liquid phase. This is the case of the SiC stretching and of some low-frequency vibrations (see Table 7).

Nevertheless, the vibrational bands involving the SiOH group, which will be discussed below, appear considerably shifted due to the effect of hydrogen bonding. In order to explain the experimental features observed and analyze the influence of hydrogen bonding on the vibrational band positions of triethylsilanol, a dimer, designed from two units of the conformer I, was optimized at the B3LYP/aug-cc-pVDZ level (Figure 3). The strength of the hydrogen bonding in the dimer is demonstrated using the NBO methodology, which detected two stabilizing interactions ($E^{(2)}$ = 32.34 and 15.40 kJ mol^{-1}, respectively) from the lone pairs of the donor oxygen to the

TABLE 7. Experimentally Observed Bands (with Relative Intensities) and Scaled Frequencies (in cm^{-1}) at the B3LYP/6-31G* Level for the Five Main Conformers of Triethylsilanol, Including the Proposed Assignments and the Main Terms of the PED for Each Mode (All the Normal Modes Have *A* Symmetry)

scaled B3LYP/6-31G*					experimental[a]			
I	IV	VII	VIII	IX	IR gas	IR liquid	Raman liquid	assignment[b,c]
43	39	43	43	39				τSiC
58	51	59	53	54				
64	79	68	69	67				
114	100	104	107	104				$\delta^{as}SiC_3$ ($scSiC_3$)
118	153	134	133	133			154 vw	
144	133	141	140	144				$\delta^{s}SiC_3$
169	162	167	170	168				$\rho SiC_3 + \tau CC$
175		181	176	173				
	175							τSiO (τCC)
197	196	197	197	192				
227	221	221	220	219				$\tau CC + scSiC_3$
243	238	242	246	244				$\tau CC + \rho SiC_3$
253	262	255	253	251				
270							281 vw	$\delta^{s}SiC_3 + \tau CC$
	296	298	292	297			300 vw	$scSiC_3 + \delta^{as}SiC_3$
	327	330	334	331				$scSiC_3 + \delta^{s}SiC_3$
375	369							$scSiC_3$
384		392	394	387	392 w	394 m	397 vw	
561		562	562	561		571 w	572 s	νSiC
	573					583 w	584 m, sh	
						614 vw		τSiO (oligomers)[d]
640	631	635	630	634			636 vw	ρCH_2 (νSiC)
648	669	664	665	663				
686	679	675	676	678	674 w	679 s	683 vw	
713		717	713	721			711 vw	νSiC
	718							ρCH_2
725	732	734	740	736	734 s	727 vs	740 vw	$\nu SiC + \rho CH_2$
799	805	806	807	805	801 s			νSiO (δSiOH)
						826 vs	835 br,w	νSiO (oligomers)[d]
						841 vs		
855	855	852	856	854	855 m, sh			δSiOH (νSiO)
							870 vw	δSiOH (oligomers)[c]
941	933	938	938	938		944 w, sh		twCH2 + ρCH_3
949		947	941	944				
	950							$\rho CH_3 + waCH_2$
	958							
953		959	960	959				$\rho CH_3 + waCH_2 + \nu$CC
	965							$twCH_2 + \rho CH_3 + \nu$CC
	968							
967		966	966	964				$\nu CC + \rho CH_3$
970	972	969	969	970				
975		976	974	976	974 w	971 s	974 w	$\nu CC + twCH_2 + \rho CH_3$
1009	1008	1012	1010	1011		1005 vs	1009 w	$\nu CC + \rho CH_3$
	1014	1019	1018	1015	1012 s	1017 vs	1017 w, sh	
1024								
1027	1030	1027	1025	1026				
						1121 s		δSiOH (oligomers)[d]
						1081 sh	1086 w	
						1046 sh		
1240	1239	1239	1238	1240	1244 m	1240 s	1234 w	$twCH_2 + \rho CH_3$
1242	1241	1243	1240	1242				
1249	1246	1245	1245	1246				
1253	1256	1256	1255	1256				$waCH_2$
1260	1259	1258	1257	1257				
1263	1262	1263	1263	1263				
1385	1383	1384	1384	1384		1379 m	1381 m	δ^{s} CH_3
1385	1385	1386	1386	1385				
1386	1386	1386	1388	1387				
1420	1418	1421	1421	1420	1419 m	1415 s	1416 w	sc CH_2
1422	1425	1423	1424	1423				
1424	1427	1426	1427	1426				
1456	1455	1457	1456	1455	1468 m	1459 vs	1463 w	δ^{as} CH_3
1458	1457	1458	1457	1458				
1459	1460	1459	1459	1459				
1461	1461	1461	1460	1462				
1462	1463	1462	1464	1463				
1464	1464	1464	1464	1464				
2866	2872	2865	2868	2671	2887 vs	28 77 vs	879 vs, p	ν^{s} CH_2
2874	2874	2869	2874	2875				
2876	2877	2877	2887	2876				
2874	2875	2879	2875	2874				ν^{s} CH_3
2881	2879	2880	2878	2879				
2882	2881	2881	2880	2881				
2897	2907	2897	2898	2906	2923 vs	2912 vs	2910 vs, p	ν^{s} CH_2
2910	2909	2908	2908	2909				
2912	2911	2912	2917	2911				
2930	2931	2934	2931	2930				ν^{as} CH_3
2935	2934	2935	2935	2934				
2937	2935	2936	2936	2935		2943 sh	2937 vs, p	
2940	2938	2944	2939	2938				
2949	2943	2949	2942	2943				
2956	2955	2955	2948	2956	2964 vs	2954 vs	2952 sh, p	
						3308 vs, br		νOH (network)[d]
						3671 vw		νOH (oligomers)[d]
						3700 vw		
3730	3732	3729	3729	3731	3730 s			νOH (isolated)[d]

[a] Abreviations: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, sh = shoulder, br = broad, p = polarized, dp = depolarized. [b] Only shown contributions higher than 10%. [c] Symbols used: ν = stretching, δ = deformation, ρ = rocking, τ = torsion, sc = scissoring, tw = twisting, wa = wagging. Superscripts "s" and "as" denote symmetric and asymmetric motions. [d] See text for explanation.

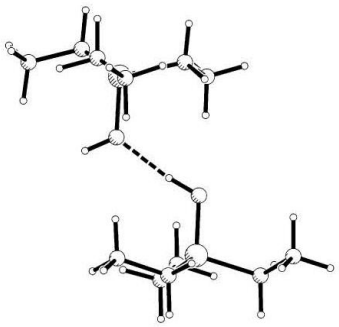


Figure 3. Molecular representation of the dimer of triethylsilanol modeled from two units of conformer I.

antibonding σ^*OH orbital of the acceptor unit. The optimized Cartesian coordinates of the dimer and the vibrational frequencies calculated at the above-mentioned level are collected in Tables 1S and 2S of the Supporting Information.

As shown in Table 7, the calculated frequency for the torsion around the SiO bond in the triethylsilanol monomer, at ca. 195 cm^{-1}, has no correspondence with any of the observed bands in the vibrational spectra. As for the dimer, the torsional motion suffers a blue shift of ca. 400 cm^{-1}, being calculated at 609 cm^{-1}. A very weak band at 614 cm^{-1} is also observed in the IR spectrum of the liquid phase, as shown in Table 7, which is not present in the IR spectrum of the gas phase. Our assignment of this band to τSiO is also supported by the results of Ignatyev et al.[5e] that predicted a blue shift for this frequency in the trimethylsilanol case. Additionally, in a previous work, Ignatyev et al.[4] reported that the out-of-plane deformation of the H$\cdots$OH angle in the silanol molecule dimer appeared at 620 cm^{-1}. This result is also in accordance with our observations in triethylsilanol.

The stretching mode of the SiO bond appears as a strong band at 801 cm^{-1} in the IR spectrum of the gas phase. Nevertheless, in the vibrational spectra of the liquid phase, this band is considerably shifted. Previous authors (ref 10 and references therein) stated that the slight strengthening of the SiO bond as a consequence of formation of the hydrogen-bond network produces an increase of ca. 20−40 cm^{-1} in the frequency of the νSiO normal mode. We observed two strong bands in the IR spectrum of the liquid phase, at 826 and 841 cm^{-1}, and a broad band centered at 835 cm^{-1} in the Raman spectrum. The frequency of the stretching of hydrogen-bonded SiO is predicted with the B3LYP/aug-cc-pVDZ method at 840 cm^{-1}, i.e., 32 cm^{-1} shifted from its theoretical value in the case of the monomer I. This value agrees with the experimental observation of one vibrational band at 841 cm^{-1} in the IR spectrum of the liquid phase. As for the 826 cm^{-1} band, we think that its presence may be indicative of formation of hydrogen-bonded oligomers of different size, an assumption that may be reinforced by the results reported in refs 4 and 5e dealing with the vibrational spectra of cyclic oligomers of the silanol molecule. In these systems, the νSiO normal modes of the different SiO bonds are predicted to lie within a range of ca. 40, 30, and 20 cm^{-1} in the case of the dimer, trimer, and tetramer, respectively. Therefore, the experimental splitting of 15 cm^{-1} observed for triethylsilanol may be indicative of formation of cyclic H-bonded oligomers of the species.

The next normal mode of the silanol group in this study is the SiOH deformation. In the IR spectrum of the gas phase, this normal mode is assigned to a band appearing at 855 cm^{-1}. Nevertheless, this band was not observed in either the IR spectrum of the liquid phase or the Raman spectrum. In the theoretical vibrational spectrum of the model dimer, two modes, with the largest contribution of the SiOH stretching coordinate, are located at 893 and 1077 cm^{-1} (in addition to them, some other modes have a certain contribution of this coordinate). The complex profile of the IR spectrum in this region makes it difficult to identify the first of them in the liquid phase, although a weak band at 870 cm^{-1} (not assigned to any of the normal modes of the monomer) is observed in the Raman spectrum that may be tentatively assigned to the SiOH deformation of one of the groups involved in the hydrogen bond. The second normal mode with the 1077 cm^{-1} frequency has a clear correspondence with the band observed in both the Raman and IR spectra of the liquid phase at 1086 cm^{-1}. Nonetheless, two more bands are observed in that region of the IR spectra of the liquid phase, specifically at 1121 and 1046 cm^{-1}. These bands may be assigned, as in the case of the νSiO mode, to different H-bonded oligomers of the species in the sample. In any case, our proposed assignment is in agreement with the results by Ignatyev et al.[5e] for trimethylsilanol that attributed an observed band at 1074 cm^{-1} to deformation of the SiOH bond angle in H-bonded oligomers.

Finally, as for the OH bond stretching normal mode we observe three bands in the IR spectrum of the liquid phase: the strong and broad band of the hydrogen-bonded network centered at 3308 cm^{-1} and two smaller absorption peaks at 3671 and 3700 cm^{-1}. In contrast, only one band was observed in the IR spectrum of the gas phase at 3730 cm^{-1} assigned to the isolated OH group stretching. The results obtained from the theoretical calculation of the vibrational spectrum of the triethylsilanol dimer state that a slight difference exists between the calculated frequencies for the OH stretching in the monomer, 3871 cm^{-1}, and the dimer, i.e., 3864 cm^{-1}. This difference is sensibly smaller than the experimentally observed red shift that this band suffers in the liquid phase (ca. 30 cm^{-1}) but, in addition to the appearance of one more band at 3671 cm^{-1}, may evidence the existence of isolated H-bonded oligomers of moderate size in the liquid phase.

Conclusions

(1) It has been demonstrated that 12 different conformers represent minima at the potential-energy surface of the triethylsilanol molecule using the B3LYP and MP2 methods with the 6-31G* and aug-cc-pVDZ basis sets. Theoretical estimations of the gas-phase populations in terms of Boltzmann's distribution law, applying the calculated ΔG values, stated that only five of the stable conformers would be in a percentage higher than 10%.

(2) Within each conformer, the hyperconjugative effects can explain the shortening of the SiC bond in the anti position with respect to the OH bond and the smaller OSiC bond angle in that position, comparing with the other two ethyl groups in the molecule.

(3) The assignment of the complete vibrational spectrum of triethylsilanol has been carried out using experimental data from newly recorded IR (of the liquid and gas phases) and Raman (of the liquid phase) spectra of the species and the theoretical spectra predicted at the B3LYP/6-31G* level for five main conformers with implementation of the force fields scaling.

(4) Use of the SQMFF methodology allowed us to obtain scale factors for the vibrations of the SiOH group, i.e., 0.961 for the OH stretching normal mode, 0.916 for the SiO stretching normal mode, and 0.914 for the SiOH valence angle normal mode.

(5) The effect of hydrogen bonding on the frequencies of the vibrational bands of the silanol group in the liquid phase have been analyzed using a dimer built from two units of conformer I, optimized at the B3LYP/aug-cc-pVDZ level with the following results: (a) the torsional SiO normal mode suffers a blue shift of ca. 400 cm^{-1}, (b) the stretching of the SiO bond is blue shifted by ca. 40 cm^{-1} in the spectra of liquid phase with respect to the IR spectrum of the gas phase, and (c) the deformation of the SiOH bond angle appears ca. 200 cm^{-1} higher in the liquid phase than in the gas phase.

(6) The presence of oligomers of relatively large size in the liquid phase was proposed. This conclusion is based on the observed shifts of the vibrational bands of the silanol group.

Acknowledgment. M. Montejo thanks Fundación Ramón Areces for a Ph.D. studentship supporting this work. The authors thank Francisco Hermoso and Marina Gómez for their help in recording spectra and Tom Sundius for allowing the use of MOLVIB. Financial support from the MEC-FEDER Spanish project (CTQ2006-11306/BQU) and Andalusian Government (FQM-173) is gratefully acknowledged.

Supporting Information Available: Cartesian coordinates, molecular representation, IR spectrum. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

References and Notes

(1) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: San Diego, CA, 1989.

(2) (a) Santos, J. C.; Reis, M. M.; Machado, R. A. F.; Bolzan, A.; Sayer, C.; Giudici, R.; Araujo, P. H. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 7282. (b) Lee, Y. T.; Jen, H. H. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *342*, 39. (c) Li, Y. S.; Le, K. *Spectrochim. Acta A* **2004**, *60*, 927. (d) Li, Y. S.; Wright, P. B.; Puritt, R.; Tran, T. *Spectrochim Acta A* **2004**, *60*, 2759. (e) Sassi, Z.; Bureau, J. C.; Bakkali, A. *Vib. Spectrosc.* **2002**, *28*, 299. (f) Urlaub, R.; Posset, U.; Thull, R. *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *265*, 276. (g) Riegel, B.; Plittersdorf, S.; Kiefer, W.; Hūsing N.; Schubert, U. *J. Mol. Struct.* **1997**, *410−411*, 157. (h) Afifi, M. S.; Mohamed, T. A. *Al-Azhar Bull. Sci.* **1997**, *8*, 63. (i) Capozzi, C. A.; Pye, L. D.; Condrate, R. A. *Mater. Lett.* **1992**, *15*, 130.

(3) (a) Raghavachari, K.; Chandrasekhar, J.; Frisch, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3779. (b) Sauer, J.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2575. (c) Hill, J. R.; Sauer, J. *Mol. Phys.* **1991**, *73*, 335. (d) Nicholas, J. B.; Winans, R. E.; Harrison, R. J.; Iton, L. E.; Curtiss, L. A.; Hopfinger, A. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10247. (e) Darling, C. L.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8207. (f) Stave, M. S.; Nicholas, J. B. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9630. (g) Bleiber, A.; Sauer, J. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 243. (h) Nicholas, J. B.; Feyereisen, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8031. (i) Koput, J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10017. (j) Tielens, F.; DeProft, F.; Geerlings, P. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, *542*, 227. (k) Partal, F.; López González, J. J.; Márquez, F. *J. Mol. Spectrosc.* **2005**, *223*, 203.

(4) Ignatyev, I. S.; Partal, F.; López González, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11644.

(5) (a) Peuker, K.; Lazarev, A. N. *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R.* **1968**, *4*, 1716. (b) Rouviere, J.; Tabacik, V.; Fleury, G. *Spectrochim. Acta A* **1973**, *29*, 229. (c) Kriegsmann, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *294*, 113. (d) Bueno, W. A. *Spectrochim. Acta A* **1980**, *36*, 1059. (e) Ignatyev, I. S.; Partal, F.; López González, J. J.; Sundius, T. *Spectrochim. Acta A* **2004**, *60*, 1169.

(6) (a) Rauhut, G.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093. (b) Fogarasi, G.; Zhou, X.; Taylor, P. W.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8191. (c) Fogarasi, G.; Pulay, P. Ab initio calculations of force fields and vibrational spectra. In *Vibrational Spectra and Structure*; Durig, J. R., Ed.; Elsevier: New York, 1985; Vol 14.

(7) (a) Montejo, M.; Wann, D. A.; Partal, F.; Márquez, F.; Rankin, D. W. H.; López González, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2870. (b) Montejo, M.; Hinchley, S. L.; Ben Altabef, A.; Robertson, H. E.; Partal, F.; Rankin, D. W. H.; López González, J. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 477. (c) Montejo, M.; Partal, F.; Márquez, F.; Ignatyev, I. S.; López González, J. J. *Spectrochim. Acta A* **2005**, *62*, 293. (d) Montejo, M.; Partal, F.; Márquez, F.; López González, J. J. *Spectrochim. Acta A* **2005**, *62*, 1058. (e) Montejo, M.; Partal, F.; Márquez, F.; Ignatyev, I. S.; López González, J. J. *J. Mol. Struct.* **2005**, *331*, 744.

(8) (a) Ryskin, Ya. I.; Voronkov, M. G. *Zhur. Fiz. Khim.* **1956**, *30*, 2275. (b) Ryskin, Ya. I. *Opt. Spektrosk.* **1958**, *4*, 532. (c) Ryskin, Ya. I.; Voronkov, M. G.; Shabarova, Z. I. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1959**, *1019*. (d) Ryskin, Ya. I.; Voronkov, M. G. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1959**, *24*, 3816.

(9) (a) Licht, K.; Kriegsmann, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *323*, 190. (b) Licht, K.; Kriegsmann, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *323*, 239. (c) Nillius, O.; Kriegsmann, H. *Spectrochim. Acta A* **1970**, *26*, 121.

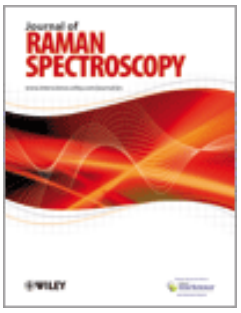
(10) Carteret, C. *Spectrochim. Acta A* **2006**, *64*, 670.

(11) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

(12) (a) Sundius, T. *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 321. (b) Sundius, T. *Vib. Spectrosc.* **2002**, *29*, 89.

(13) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

(14) Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *NBO*, v. 3.1; Madison, WI, 1988.



Raman and IR spectra of the unstable ionic species potassium trimethylsilanolate:

The role of the counterion in its theoretical interpretation

M. Montejo, F. Partal, F. Márquez, A. Marchal, J.J. López González

Journal of Raman Spectroscopy 39 (**2008**) 460.

JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY
J. Raman Spectrosc. 2008; **39**: 460–467
Published online 14 November 2007 in Wiley InterScience
(www.interscience.wiley.com) DOI: 10.1002/jrs.1856

JRS

Raman and IR spectra of the unstable ionic species potassium trimethylsilanolate: The role of the counterion in its theoretical interpretation

Manuel Montejo,[1] Francisco Partal Ureña,[1] Fernando Márquez,[1] Antonio Marchal Ingraín[2] and Juan Jesús López González[1]*

[1] Physical and Analytical Chemistry Department, University of Jaén, Campus Las Lagunillas, Ed. B-3, E-23071 Jaén, Spain
[2] Inorganic and Organic Chemistry Department, University of Jaén, Campus Las Lagunillas Ed. B-3, E-23071 Jaén, Spain

Received 12 April 2007; Accepted 15 September 2007

We have accomplished a reliable assignment of the vibrational spectra of the ionic species potassium trimethylsilanolate, which is unstable towards hydrolysis and self-condensation, by means of the combined use of experimental data and theoretical density functional theory (DFT) calculations. We report the first record of the Raman spectrum of the pure solid. Additionally, we have newly recorded its IR spectrum in Nujol mull and for the first time in Fluorolube mull, completing the experimental data available in the literature about this chemical species. Further, in order to discuss the convenience of including the counterion in the model used for the quantum-mechanical calculations of its vibrational spectra, we have compared the performance of three different theoretical models, namely, the isolated trimethylsilanolate anion, a theoretical monomer of potassium trimethylsilanolate and a simplified ionic cluster model based on its crystalline structure. Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

KEYWORDS: potassium trimethylsilanolate; Raman spectroscopy; infrared spectroscopy; scaled quantum mechanics force field; ionic species

INTRODUCTION

Metallic alkylsilanolates have attracted the attention of several disciplines, as material science and catalysis, owing to their potential applicability to the preparation of inorganic materials.[1–8] Moreover, alkylsilanolates are intermediates of sol–gel processes of organometallic compounds of industrial relevance, for the obtaining of materials with improved properties.[9] IR and Raman spectroscopies jointly with NMR spectroscopy are the main tools for the monitoring of these processes,[10–17] and thus a deep knowledge of the vibrational spectra of reagents, intermediates, and products participating in them would be desirable.

However, due to the strong tendency of alkylsilanolates to react with atmospheric water (hydrolysis) and to self-condensation, the obtaining of experimental spectral information for these compounds is difficult, and the number of works dealing with their vibrational spectra are scarce in the literature. An overview reveals the existence of only two studies dealing with the vibrational spectra of potassium trimethylsilanolate. Thus, in 1952, Tatlock and Rochow[18] described the preparation of several silanols and their alkaline salts. The mixture of metallic potassium and trimethylsilanol in anhydrous ether led to the obtaining of small cubic crystals of the salt. In this work, the first IR spectrum of the title species in the range 1200–600 cm^{-1} was also reported.

In 1964, Schmidbaur *et al.*[19] newly recorded the IR spectrum of the potassium trimethylsilanolate salt in Nujol mull in the same spectral range, and attempted a first assignment of the vibrational spectrum of this chemical species. In a latter work, also in 1964, Schmidbaur[20] reported the IR spectra in Nujol mulls of several related chemical species, with molecular formula $M^1[M^2(OSiR_3)_4]$ (with M^1 = Li, Na, K, M^2 = Al, Ga and R = CH_3), obtaining some additional, but likewise incomplete, spectral information of the trimethylsilanolate moiety.

Thus, the first goal of this work is to revise and to complete extensively the experimental spectroscopic information of potassium trimethylsilanolate (Fig. 1). For this task, we have recorded for the first time, the Raman spectrum of the pure solid and the IR spectrum of samples of this species in Fluorolube mull,

*Correspondence to: Juan Jesús López González, Campus Las Lagunillas, Ed. B-3, Office 123, E-23071, Jaén, Spain.
E-mail: jjlopez@ujaen.es

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

JRS

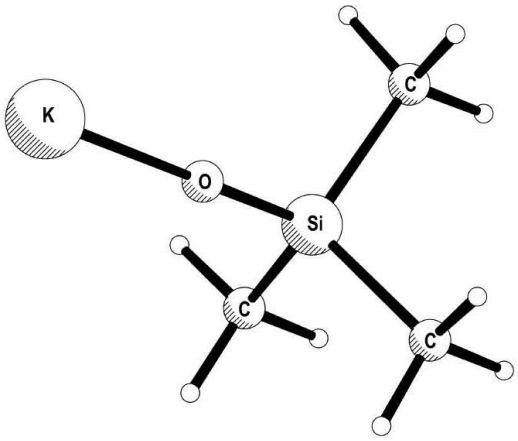


Figure 1. Molecular representation of a theoretical monomer of potassium trimethylsilanolate.

and obtained new records of its IR spectrum in Nujol mull.

Moreover, theoretical calculations at the density functional theory (DFT) level were carried out in order to accomplish a complete analysis of the vibrational spectrum of potassium trimethylsilanolate. Therefore, bearing in mind recent works that have pointed out the convenience of including the counterion in the theoretical models used for a correct calculation of the vibrational spectra of charged species,[21,22] our second task is to compare the results from three different models: the isolated trimethylsilanolate anion, a theoretical monomer of potassium trimethylsilanolate, and a simplified ionic cluster model based on the potassium trimethylsilanolate tetramers previously described as the structural unit of the solid by means of X-ray diffraction.[23,24] The validity of the latter model and its ability to reproduce the experimental structure of the trimethylsilanolate group is thoroughly discussed in a previous work.[25]

Finally, the scaled quantum mechanics force field (SQMFF) methodology[26–28] was also implemented (only for the isolated anion and the monomer) to propose a reliable assignment of the vibrational spectra to the normal modes of potassium trimethylsilanolate in the range 3000–150 cm^{-1}.

EXPERIMENTAL

Samples of potassium trimethylsilanolate (98%, purchased from ABCR GmHb) were further purified by recrystallization using anhydrous ether as solvent and handled under Ar atmosphere to avoid hydrolysis and self-condensation processes. Additionally, as a previous step to the spectral acquisition, these purified samples were frozen in liquid nitrogen.

The Raman spectrum of the pure solid in the 3100–150 cm^{-1} region (Fig. 2), was recorded with an FT-Raman Bruker RF100/S spectrometer equipped with an Nd : YAG laser (λ =1064 nm) and a Ge detector cooled to liquid nitrogen temperature.

The IR spectra from 3100 to 600 cm^{-1} were recorded in a FT-IR Bruker Vector 22 spectrophotometer equipped with CsI optics, a global source and a deuterated triglycine sulphate (DTGS) detector, at room pressure and temperature. The spectral records of the samples were made in Fluorolube and Nujol mulls. This first allowed the observation of the spectral region from 3000 to ~2800 cm^{-1}, (Fig. 3(A)). The vibrational spectrum of the species in Nujol mull, which has been used for the study of the 1300–600 cm^{-1} region, is shown in Fig. 3(B) along with the vibrational spectrum of pure Nujol recorded by us in the same conditions (exception made of the thinner spacer used) for comparison.

All the spectra were recorded with a resolution of 1 cm^{-1} and 100 scans.

COMPUTATIONAL DETAILS

The vibrational spectra of the isolated anion, the potassium trimethylsilanolate monomer, and the simplified ionic cluster model were calculated with the DFT/B3LYP method and the 6-31G* and 6-31+G* basis sets using the GAUSSIAN 03 program package.[29] The optimized structures of all the three models (the theoretical monomer is shown in Fig. 1 while the isolated anion and the cluster model are represented in Fig. 4) were reported elsewhere.[25]

The DFT-calculated force fields for the anion and the monomer were transformed into an appropriate system of the so-called natural coordinates (Table 1), as required for the use of the SQMFF methodology.[26–28] The scale factors associated with the force constants in terms of the natural coordinates defined in the case of the monomer, and the isolated anions were refined from their starting

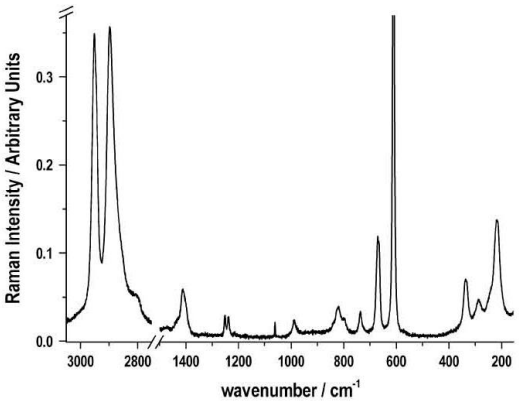


Figure 2. Raman spectrum of potassium trimethylsilanolate.

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

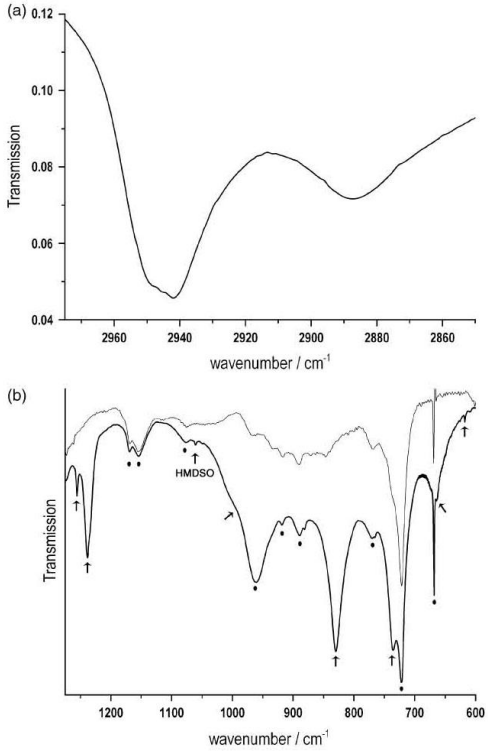


Figure 3. A, upper: 2970–2850 cm^{-1} region of the IR spectrum of potassium trimethylsilanolate in Fluorolube mull; and B, lower: 1260–600 cm^{-1} region of the IR spectrum of potassium trimethylsilanolate in Nujol mull (in black) compared with the same region of the IR spectrum of pure Nujol (in gray). Solvent bands are marked with dots.

values, i.e. 1.000, using a least squares procedure, in order to reproduce the experimental frequencies from their B3LYP/6-31+G* initial theoretical values. Further, for the potassium trimethylsilanolate monomer, the B3LYP/6-31G* force field was also scaled with the set of scale factors previously obtained by our group from the study of a family of related compounds.[30–34] In both cases, the scale factors associated with the normal coordinates in which the counterion participates have remained unscaled. These tasks were accomplished using the program MOLVIB.[35,36]

RESULTS AND DISCUSSION

Theoretical and experimental data

According to its C_{3v} molecular geometry, the 36 vibrational normal modes of the trimethylsilanolate anion are arranged by symmetry species as follows: $8A_1 + 4A_2 + 12E$. For the potassium trimethylsilanolate monomer and the ionic cluster, all the normal modes belong to the unique irreducible representation (A) of their symmetry point group C_1.

Table 1. Natural coordinates as defined for trimethylsilanolate anion[a]

Number	Description[b]	Definition[c]
1–3	ν SiC	R_{1-3}
4–12	ν CH	r_{4-12}
13	ν SiO	R_{13}
14–16	$\delta^s CH_3$	$6^{-1/2}(\alpha_{1,4,7} + \alpha_{2,5,8} + \alpha_{3,6,9} - \beta_{1,4,7} - \beta_{2,5,8} - \beta_{3,6,9})$
17–19	$\delta^{as} CH_3$	$6^{-1/2}(2\alpha_{1,4,7} - \alpha_{2,5,8} - \alpha_{3,6,9})$
20–22	$\delta^{as} CH_3$	$2^{-1/2}(\alpha_{2,5,8} - \alpha_{3,6,9})$
23–25	ρCH_3	$6^{-1/2}(2\beta_{1,4,7} - \beta_{2,5,8} - \beta_{3,6,9})$
26–28	ρCH_3	$2^{-1/2}(\beta_{2,5,8} - \beta_{3,6,9})$
29	$\delta^s SiC_3$	$6^{-1/2}(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 - \phi_1 - \phi_2 - \phi_3,)$
30	$\delta^{as} SiC_3$	$6^{-1/2}(2\theta_1 - \theta_2 - \theta_3,)$
31	$\delta^{as} SiC_3$	$2^{-1/2}(\theta_2 - \theta_3)$
32	ρSiC_3	$6^{-1/2}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$
33	ρSiC_3	$2^{-1/2}(\phi_2 - \phi_3)$
34–36	τ SiC	$9^{-1}(\tau_{1,10,19} + \tau_{2,11,20} + \tau_{3,12,21} + \tau_{4,13,22} + \tau_{5,14,23} + +\tau_{6,15,24} + \tau_{7,16,25} + \tau_{8,17,26} + \tau_{9,18,27})$

[a] For the potassium trimethylsilanolate monomer model three extra coordinates were defined, namely, the stretching of the OK bond and the deformations of the SiOK group in the two directions perpendicular to the SiOK lineal angle.
[b] Symbols used: ν, stretching; δ, deformation (superscripts 's' and 'as' denote symmetric and asymmetric); ρ, rocking; τ, torsion.
[c] Symbols used: r, bond stretching; α, bending HCH; β, bending HCSi; θ, bending CSiC; ϕ, bending CSiO; τ, bending HCSiO dihedral angle.

We have considered the observed vibrational bands from the Raman spectrum of the potassium trimethylsilanolate in solid phase as reference for the scaling and later refinement of the scale factors of the force constants. This is because the Raman spectrum is free of Nujol and Fluorolube bands[37] (that can occur in the IR spectra) and moreover, it is possible to work with a wider spectral range (3100–150 cm^{-1}). Henceforth, we will refer to them throughout this discussion.

The results of the whole vibrational assignment are collected in Table 2, where the scaled wavenumbers for the isolated anion and the monomer of potassium trimethylsilanolate, and the unscaled wavenumbers for the trimethylsilanolate moiety of the ionic cluster model are reported, along with the observed bands in the Raman and IR spectra recorded in the present work and the main terms of the potential energy distribution matrix (PEDM) for each normal mode.

Vibrational assignment

For clarity, the vibrational assignment is discussed dividing the mid-IR spectral region into several zones.

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

JRS

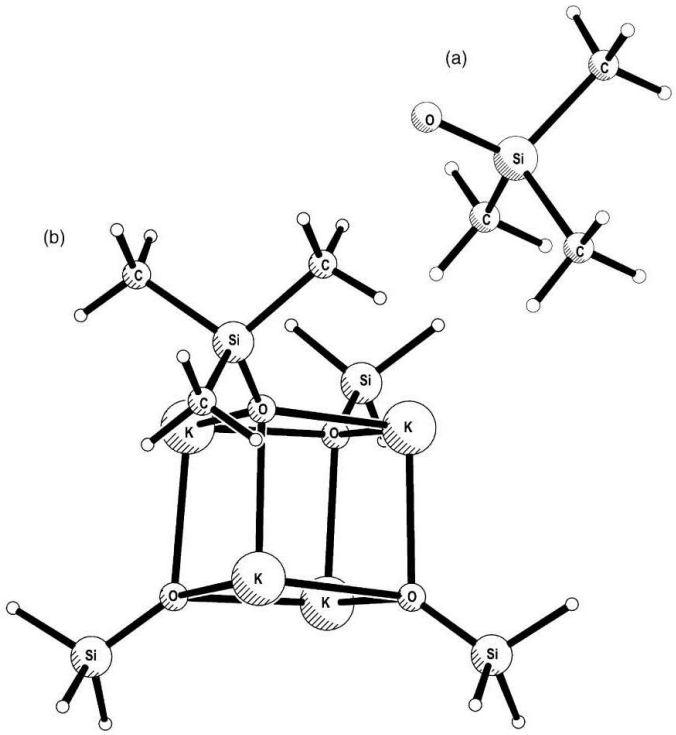


Figure 4. Molecular representation of the trimethylsilanolate anion (A, upper) and a theoretical simplified ionic cluster model constructed from the experimental structure of potassium trimethylsilanolate (B, lower).

C–H stretchings region

The use of Fluorolube has allowed us to make the first proposal of assignment for the spectral bands in this region.

We observed two vibrational bands in the Raman spectrum of the solid, i.e. at 2951 cm^{-1} and 2897 cm^{-1} (2942 cm^{-1} and 2887 cm^{-1} in the IR spectrum in Fluorolube mull). We have assigned them to the asymmetric and symmetric CH stretching normal modes respectively, as indicated in Table 2, obtaining a good correlation among the values calculated using both the isolated anion and the monomer approximation. Additionally, we have obtained reasonable values for the refined scale factors associated with these normal modes, which are reported in Table 3.

Methyl group deformations region

The record of the Raman spectrum has allowed us to firstly observe and assign the bands for the asymmetric methyl deformation normal modes. These modes are masked in the IR spectrum, as in previous works,[18–20] due to the intense Nujol absorptions around 1400 cm^{-1}.

In agreement with their calculated values, we have assigned the two vibrational bands appearing in the Raman spectrum of the solid, namely at 1430 cm^{-1} (sh) and 1410 cm^{-1}, to the asymmetric methyl deformations motions, as reported in Table 2.

Once again, a good correlation is found between the scaled frequencies obtained for both the isolated anion and the monomer, and reasonable values for the scale factors are calculated after its refining at B3LYP/6-31+G* level.

Only one band from the symmetric methyl deformations spectral region is reported in the literature,[19,20] at 1250 cm^{-1}. Nevertheless, in the present work, two vibrational bands have been observed in the Raman of the solid, at 1251 and 1237 cm^{-1}, and in the IR (Nujol mull), at 1256 and 1238 cm^{-1}. Those observed bands have been assigned to the two normal modes predicted by the theory to appear in this region as reported in Table 2.

Si–O bond stretching region

In the Raman spectrum of the solid, we have observed only two bands at 1061 and 988 cm^{-1} in this region. Nonetheless, this zone presents a complex shape in the IR spectrum where several peaks are observed around 1000 cm^{-1}; i.e. in addition to small absorptions of Nujol (at 919, 890, and 881 cm^{-1}), we have observed a peak at 1061 cm^{-1} and a broad band centered at 961 cm^{-1} with a shoulder at 986 cm^{-1}. As seen in

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

Table 2. Scaled B3LYP/6-31G* wavenumbers (in cm^{-1}) for the monomer of potassium trimethylsilanolate, scaled B3LYP/6-31+G* frequencies for the same monomer, and the isolated anion [$OSiMe_3^-$] and unscaled B3LYP/6-31+G* frequencies for the simplified ionic cluster used in the present work along with the bands observed experimentally and its assignment

B3LYP/6-31+G* (unscaled)	B3LYP/6-31+G* (scaled)		B3LYP/6-31G* (scaled)[c]	Experiment[d]		
Ionic cluster[a,b]	$KOSiMe_3$	$[OSiMe_3]^-$	$KOSiMe_3$	Solid Raman	Solid IR[e]	Assignment[f,g]
3090	2957	2963 (E)	2942	2951 vs	2942*	$\nu^{as}CH_3$
3086	2955		2939			
3085	2955	2961 (A_1)	2939			
3079	2952	2954 (A_2)	2937			
3075	2951	2947 (E)	2936			
3074	2951		2936			
3016	2895	2895 (A_1)	2875	2897 vs	2887*	$\nu^{s}CH_3$
3012	2891	2888 (E)	2871			
3011	2890		2871			
1503	1426	1428 (A_1)	1429	1430 sh		$\delta^{as}CH_3$
1498	1415	1413 (E)	1420	1410 m		
1498	1415		1420			
1487	1407	1408 (E)	1412			
1486	1407		1412			
1485	1402	1400 (A_2)	1410			
1315	1247	1247 (A_1)	1242	1251 w	1256 w	$\delta^{s}CH_3$
1305	1239	1239 (E)	1234	1237 w	1238 m	
1304	1239		1234			
					1169 vw	Nujol
					1154 vw	
				1061 w	1061 vw	HMDSO[h]
985	988	990 (A_1)	1058	988 w	986 sh	ν SiO
					961 m	Nujol
					918 vw	
					890 vw	
					881 vw	
857	827		817			
		822(E)		818 m		
					830 s	ρCH_3 (ν SiC_3)
856	827		817			
835	817	803 (A_1)	812	801 sh		
					770 vw	Nujol
759	735		726			
		738 (E)		736 w	736 s	$\rho CH_3 + \nu SiC_3$
756	735		726			
					720 s	Nujol
656	659		650	670 m	668 m	
		654 (E)				ν $SiC_3 + \rho CH_3$
653	657		649	666 m	664 vw	
615	622	627 (A_2)	624			ρCH_3
584	617	618 (A_1)	608	611 vs	618 vw	ν SiC_3
326	308					
			323	337 m		ν OK
324						
	293		300			
		288 (E)		287 w		ρSiC_3
	292		300			

(*continued overleaf*)

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

DOI: 10.1002/jrs

Table 2. (*Continued*)

B3LYP/6-31+G* (unscaled)	B3LYP/6-31+G* (scaled)		B3LYP/6-31G* (scaled)[c]	Experiment[d]		
Ionic cluster[a,b]	$KOSiMe_3$	$[OSiMe_3]^-$	$KOSiMe_3$	Solid Raman	Solid IR[e]	Assignment[f,g]
	191	227(A_1)	200	220 m		$\delta^s SiC_3$
	188		188			
		184 (E)				$\delta^{as} SiC_3$
	184		187			
	164		164			
		154 (E)				τ SiC
	158		163			
	135	124 (A_2)	144			
	31		39			δ SiOK
	31		38			

[a] Stoichiometry $K_4[(OSiMe_3)(OSiH_3)_3]$.
[b] Only shown modes belonging to the trimethylsilanolate moiety.
[c] The scale factors used are shown in Table 3.
[d] Abbreviations: vs, very strong; s, strong; m, medium; w, weak; vw, very weak; sh, shoulder; br, broad.
[e] All bands from the IR spectrum were recorded in Nujol mull, except those marked with * that were recorded in Fluorolube mull.
[f] Only shown contributions higher than 10%.
[g] Symbols used: ν, stretching; δ, deformation; ρ, rocking; τ, torsion. Superscripts 's' and 'as' denote symmetric and asymmetric motions.
[h] HMDSO = hexamethyldisiloxane.

Fig. 3(B), pure Nujol presents some weak absorption peaks around 960 cm^{-1}, whose intensity is somehow enhanced in the spectrum of potassium trimethylsilanolate in Nujol mull. This may be due to the use of different spacers for the recording of each spectrum and to the mixed contribution of the proper band of Nujol and the 986 cm^{-1} band, which as will be explained below, is considered to be a fundamental vibrational band of the sample.

In this way, two bands appear simultaneously in both spectra (IR and Raman), i.e. those at 1061 and 988 cm^{-1}. The first has been described[38] as the asymmetric Si–O–Si stretching of hexamethyldisiloxane (HMDSO), which is a very common impurity in these types of samples, formed from the condensation of two trimethylsilyl fragments in presence of atmospheric water. This reaction can occur even during the recording of the spectra and, hence, is not easy to avoid.

Therefore, we have assigned the band at 988 cm^{-1} to the SiO stretching normal mode, in agreement with previous authors,[19,20] who assigned the SiO bond stretching to a band around 970 cm^{-1} in the IR of the solid in Nujol mull. As theoretical calculations concern, we have obtained a surprisingly low and possibly erroneous value of the scale factor associated with the SiO stretching natural coordinate from the isolated anion model, i.e. 0.837 (Table 3). Nevertheless, the value of this parameter is more reasonable (0.930) when the counterion is taken into account in the potassium trimethylsilanolate monomer model. At B3LYP/6-31G* level, the scale factor transferred from trimethylmethoxysilane,[33] i.e. 1.030, did not succeed in reproducing the experimental value.

Table 3. Refined values of scale factors obtained in the present work for the trimethylsilanolate group (B3LYP/6-31+G*) along with those transferred from related molecules to the potassium trimethylsilanolate monomer (B3LYP/6-31G*)[a]

	B3LYP/6-31+G*[b]		B3LYP 6-31G*
	$KOSiMe_3$	$[OSiMe_3]^-$	Ref. (30–34)[c]
ν SiO	0.930	0.837	1.030
ν SiC	1.132	1.275	1.069
ν CH	0.920	0.934	0.905
$\delta^{as} CH_3$	0.899	0.901	0.893
$\delta^s CH_3$	0.912	0.953	0.886
ρCH_3	0.885	0.938	0.859
$\delta^{as} SiC_3$	1.000	1.000	1.000
$\delta^s SiC_3$	1.000	1.000	1.000
ρSiC_3	1.000	1.000	1.000
τ SiC	1.000	1.000	1.000

[a] Symbols used: ν, stretching; δ, deformation; ρ, rocking; τ, torsion. Superscripts 's' and 'as' denote symmetric and asymmetric motions.
[b] Obtained in the present work.
[c] The scale factors associated with $\delta^{as} SiC_3$, $\delta^s SiC_3$, ρSiC_3 and τ SiC motions were fixed to 1.000.

Remarkably, the B3LYP/6-31+G* calculation over the ionic cluster (without scaling) yields a value of 985 cm^{-1} for the SiO stretching normal mode of the trimethylsilanolate group, that is very close to the experimental value.

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

From these results, it seems to be clear that taking into account the counterion in the model lead to a sensible improvement of the calculated value of the SiO stretching normal mode wavenumber compared to the observed experimental value.

CH_3 rockings and SiC bond stretchings region

For clarity, this spectral zone is divided into two subregions, i.e. between 840 and 700 cm^{-1} and between 700 and 600 cm^{-1}.

In the Raman spectrum, we have observed three vibrational bands in the first subregion, namely at 818, 801, and 736 cm^{-1}. The first of them may be located under the contour of the intense band at 830 cm^{-1} appearing in the IR spectrum mixed with an absorption band of Nujol at 840 cm^{-1}. The third band observed in the Raman spectrum appears at 736 cm^{-1} in the IR, in a region where two more bands are observed due to the use of Nujol, i.e. at 770 and 720 cm^{-1}.

In accordance with the results of the scaling of the calculated force field, we have assigned these bands to the rocking normal modes of the methyl groups (with certain contributions of the SiC and SiO stretching normal modes), as reported in Table 2.

Three vibrational bands are observed in the Raman spectrum between 700 and 600 cm^{-1}, i.e. at 670, 666, and 611 cm^{-1} that have their corresponding vibrational bands in the IR spectrum at 668, 664, and 618 cm^{-1}. As shown in Table 2, we assigned those bands to the SiC stretching fundamental normal modes, reaching an acceptable agreement between theory and experiment.

Remarkably, from the isolated anion model, the refined scale factor associated with the SiC stretching force constant reaches an excessively high and possibly erroneous value of 1.275, contrasting with potassium trimethylsilanolate monomer model, from which this parameter reaches a more reasonable value of 1.132. Additionally, the unscaled B3LYP/6-31+G* values calculated for the SiC stretching normal modes within the simplified ionic cluster model are reasonably close to the experimental frequencies (Table 2).

We conclude that in this case, as occurred with the SiO stretching mode, the introduction in the theoretical model of the counterion improves the calculated values of the SiC stretching normal modes.

Skeletal motions region

The scale factors related with the force constants associated with the natural coordinates involved in the description of the normal modes appearing in this region remained fixed to 1.000, within the SQMFF methodology.

The first band observed in this region appears at 336 cm^{-1}. In the case of the potassium trimethylsilanolate monomer, B3LYP/6-31+G* calculation predicts the presence of a band at 308 cm^{-1}, described as the OK stretching band. A couple of bands are also calculated at 326 and 324 cm^{-1} describing the same motion from the ionic cluster model (Table 2). In contrast, no vibrational bands are predicted in this region above 300 cm^{-1} from the isolated trimethylsilanolate anion model, evidencing the convenience of including the potassium cation in the model to achieve a good description of the spectral features.

At lower wavenumbers, we have observed and assigned two bands, at 287 and 220 cm^{-1} respectively, to the rocking and the symmetric deformation of the SiC_3 group, as reported in Table 2.

CONCLUSIONS

1. The new records of the IR spectrum of potassium trimethylsilanolate in Nujol mull and the first records of its Raman spectrum and IR spectrum in Fluorolube mull, have allowed us to complete the experimental data available in the literature for this chemical species.[18–20]
2. We have extensively completed and revised the vibrational assignment for the species, including the first proposal of assignment of the regions around 3000 cm^{-1} (CH bond stretchings), 1400 cm^{-1} (asymmetric methyl deformations), and below 350 cm^{-1} (skeletal motions).
3. Theoretical calculations at B3LYP/6-31+G* and B3LYP/6-31G* levels and the latter use of the SQMFF methodology have demonstrated that the inclusion of the counterion in the theoretical models meanly improve the results of the vibrational assignment:
   a. More reasonable values of the scale factors associated with the SiO and SiC stretching normal modes are obtained when the theoretical monomer of potassium trimethylsilanolate is implemented, compared to the results obtained using the isolated trimethylsilanolate anion.
   b. Accurate theoretical values of the SiO and SiC stretching normal modes are calculated at the B3LYP/6-31+G* (without scaling) using a simplified ionic cluster model[25] based on the experimental structure of potassium trimethylsilanolate.[23,24]
   c. The vibrational band appearing at 335 cm^{-1} in the Raman spectrum (assigned to νOK) is reproduced by both the monomer and the ionic cluster models, while no vibrational bands are predicted in this region when the trimethylsilanolate anion model is implemented.

Acknowledgements

M. Montejo is grateful to Fundación Ramón Areces for a PhD grant supporting this work. Financial support from MEC-FEDER Spanish project (CTQ2006-11306/BQU) and Andalusian government (FQM-173) is gratefully acknowledged. The authors thank F. Hermoso his help in the recording of the spectra and Prof. Tom Sundius (University of Helsinki) for allowing us the use of the program MOLVIB.

REFERENCES

1. Elvidge BR, Arndt S, Spaniol TP, Okuda J. *Dalton Trans.* 2006; **20**: 890.

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.

2. Roy A, Polarz S, Rabe S, Rellinghaus B, Zähres H, Kruis FE, Driess M. *Chem. Eur. J.* 2004; **10**: 1565.
3. Merz K, Block S, Schoenen R, Driess M. *Dalton Trans.* 2003; **17**: 3365.
4. Lerner HW, Scholz S, Bolte M. *Organometallics* 2002; **21**: 3827.
5. Driess M, Merz K, Rell S. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000; **12**: 2517.
6. Schütte S, Freire-Erdbrügger C, Klingebiel U, Sheldrick GM. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 1993; **78**: 75.
7. Fuentes GR, Coan PS, Streib WE, Caulton KG. *Polyhedron* 1991; **10**: 2371.
8. McGeary MJ, Folting K, Streib WE, Huffman JC, Caulton KG. *Polyhedron* 1991; **10**: 2699.
9. Brinker CJ, Scherer GW. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Academic Press: New York, 1990.
10. Lee YT, Jen HH. *J. Non-Cryst. Solids* 2004; **342**: 39.
11. Li YS, Le K. *Spectrochim. Acta A* 2004; **60**: 927.
12. Li YS, Wright PB, Puritt R, Tran T. *Spectrochim Acta A* 2004; **60**: 2759.
13. Sassi Z, Bureau JC, Bakkali A. *Vib. Spectrosc.* 2002; **28**: 299.
14. Urlaub R, Posset U, Thull R. *J. Non-Cryst. Solids* 2000; **265**: 276.
15. Riegel B, Plittersdorf S, Kiefer W, Hüsing N, Schubert U. *J. Mol. Struct.* 1997; **410–411**: 157.
16. Afifi MS, Mohamed TA. *Al-Azhar Bull. Sci.* 1997; **8**: 63.
17. Capozzi CA, Pye LD, Condrate RA. *Mater. Lett.* 1992; **15**: 130.
18. Tatlock WS, Rochow EG. *J. Org. Chem.* 1952; **17**: 1555.
19. Schmidbaur H, Perez-García JA, Arnold HS. *Z. anorgan. und allgem. Chem.* 1964; **328**: 105.
20. Schmidbaur H. *Chem. Ber.* 1964; **97**: 459.
21. Meziani-Tani M, Lagant P, Semmoud A, Vergoten G. *J. Phys. Chem. A* 2006; **110**: 11359.
22. Keresztury G, Itsván K, Sundius T. *J. Phys. Chem. A* 2005; **109**: 7938.
23. Pauer F, Sheldrick GM. *Acta Cryst. C* 1993; **49**: 1283.
24. Weiss E, Hoffmann K, Grüztmacher H-F. *Chem. Ber.* 1970; **103**: 1190.
25. Montejo M, Cruz Cabeza AJ, Partal Ureña F, Márquez F, López González JJ. *J. Phys. Chem. A* 2007; **111**: 2629.
26. Rauhut G, Pulay P. *J. Phys. Chem.* 1995; **99**: 3093.
27. Fogarasi G, Zhou X, Taylor PW, Pulay P. *J. Am. Chem. Soc.* 1992; **114**: 8191.
28. Fogarasi G, Pulay P. *Ab Initio Calculations of Force Fields and Vibrational Spectra; Vibrational Spectra and Structure*. Elsevier: Amsterdam, 1985; vol. 14.
29. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery Jr. JA, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA. *Gaussian 03*, Revision C.01, Gaussian Inc.: Wallingford, 2004.
30. Montejo M, Hinchley SL, Ben Altabef A, Robertson HE, Partal F, Rankin DWH, López González JJ. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006; **8**: 477.
31. Montejo M, Partal F, Márquez F, Ignatyev IS, López González JJ. *Spectrochim. Acta, Part A* 2005; **62**: 293.
32. Montejo M, Partal F, Márquez F, López González JJ. *Spectrochim. Acta, Part A* 2005; **62**: 1058.
33. Montejo M, Partal F, Márquez F, Ignatyev IS, López González JJ. *J. Mol. Struct.* 2005; **331**: 744.
34. Ignatyev IS, Montejo M, Partal F, López González JJ. *Chem. Phys. Lett.* 2005; **412**: 359.
35. Sundius T. *J. Mol. Struct.* 1990; **218**: 321.
36. Sundius T. *Vib. Spectrosc.* 2002; **1–2**: 2989.
37. Willis HA, van der Maas JH, Miller RGJ. *Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, 1987; 68.
38. Lazarev AL, Ignatyev IS, Tenisheva TF. *The Chemistry of Molecules Containing SiO Bonds*. Nauka Publishers: St. Petersburg, 1980.

Copyright © 2007 John Wiley & Sons, Ltd.