
1. PRESENTACIÓN

El presente trabajo de tesis doctoral admite dos objetivos generales. El primero es analizar los factores que influyen en las propiedades estructurales y conformacionales de moléculas covalentes sencillas en el estado electrónico fundamental. El adjetivo “sencillas” refiere al hecho que las moléculas estudiadas contienen unos pocos átomos unidos por enlaces covalentes. El segundo objetivo general contempla el estudio de las propiedades electrónicas de estas especies y de los estados catiónicos derivados de la remoción de electrones tanto de niveles externos de la molécula, como de sus niveles internos o de carozo atómico.

En la actualidad existe un conjunto de modelos que permite predecir estructuras moleculares de compuestos covalentes -geometrías, longitudes y ángulos de enlace, etc.- con cierto éxito [1]. Tal vez el más representativo de este tipo de modelos debido a su sencillez y poder explicativo, sea el denominado modelo de Repulsión de Pares Electrónicos de Capas de Valencia (modelo VSEPR por sus siglas en inglés “Valence Shell Electron Pair Repulsion” [2]). Este modelo asume que la geometría molecular corresponde a una disposición atómica tal que minimiza las repulsiones electrostáticas entre pares libres de electrones y enlaces. Similarmente, a partir de la estructura de Lewis de la molécula y de la aplicación de unas pocas reglas concernientes a la hibridación del átomo central, el modelo conocido como “Enlace de Valencia” permite predecir geometrías moleculares con bastante éxito.

Sin embargo, no existe un modelo que permita predecir la conformación u orientación relativa que adoptarán dos fragmentos alrededor de un enlace simple. Esto es, aunque seamos capaces de pronosticar ángulos, distancias de enlaces y disposiciones geométricas puntuales alrededor del átomo central de una dada molécula, la estructura tridimensional de la misma, y por tanto las propiedades tales como la simetría molecular, el momento dipolar y la reactividad química, no pueden predecirse con certeza mediante la aplicación de modelos sencillos.

Por tanto, para el conocimiento de las propiedades conformacionales se requiere la realización de estudios experimentales mediante la utilización de técnicas acordes a la problemática particular. En años recientes, la mecánica cuántica ha aportado nuevas herramientas que pueden aplicarse con éxito en esta área.

En nuestro grupo de investigación se han estudiado las propiedades estructurales y conformacionales, conjuntamente con las propiedades vibracionales, de moléculas pertenecientes a varias familias químicas de compuestos. Estos estudios han sido documentados en varias tesis doctorales, entre las cuales podemos señalar, de acuerdo con las moléculas estudiadas, aquellas que sistematizan estudios concernientes al grupo $-C(O)S-$ [3-5] $-N=S=O$ [6], $-N=S-X$ [7, 8], $X=P(OR)_3$ ($X=$ calcógeno) [9]. Las herramientas utilizadas en estos desarrollos incluyeron un amplio abanico de técnicas experimentales y de estudios teóricos.

Basado en esta línea de investigación, el presente trabajo de tesis de doctorado tiene como objetivo la síntesis y el estudio de las propiedades estructurales y conformacionales de moléculas covalentes sencillas, en particular, de aquellas que contienen átomos del grupo de los calcógenos (oxígeno y azufre) con electrones ocupando orbitales no enlazantes, o pares libres. Para este estudio se eligieron moléculas de tamaño relativamente pequeño y que estuvieran relacionadas con especies previamente estudiadas, de manera de obtener un perfil sistemático del comportamiento conformacional.

Así, resultó interesante el estudio de la estructura y conformación de moléculas del tipo sulfenilcarbonílicas, de fórmula general $XC(O)SY$, como $CH_3OC(O)SCl$ y $FC(O)SSC(O)CF_3$. En principio, este tipo de moléculas adopta una conformación plana alrededor del enlace $S-C$ con la posibilidad de que se establezca un equilibrio conformacional entre las formas *syn*periplanar (*syn*) y *anti*periplanar (*anti*), dependiendo de la orientación relativa de los enlaces $C=O$ y $S-Y$. La evidencia experimental disponible concuerda con que la forma *syn* corresponde a la conformación preferida en todos los casos estudiados. Resulta también remarcable el hecho que los compuestos del tipo $FC(O)S-$ presentan una contribución importante de la forma *anti*.

Puede observarse que la molécula $FC(O)SSC(O)CF_3$ pertenece a la familia de los disulfuros ($S-S$). Al igual que los peróxidos ($O-O$), estas especies se caracterizan por poseer una geometría del tipo “de libro abierto” o *gauche* alrededor del enlace central disulfuro. Se realizó un estudio de las propiedades estructurales y conformacionales de las especies $FC(O)SSCH_3$ y $FC(O)OOCF_3$.

El grupo trifluorometóxido CF_3O- ofreció la posibilidad de estudiar el efecto que ejercen los pares libres electrónicos del oxígeno sobre el comportamiento

conformacional de un conjunto de moléculas, que incluyó, además del mencionado peróxido FC(O)OOCF_3 , a los derivados ClC(O)OCF_3 , $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$ y CF_3ONF_2 . Este último puso de manifiesto la presencia de efectos estéricos en el grupo $\text{CF}_3\text{O}-$, que motivó la realización de un estudio teórico de la especie modelo FONF_2 .

Para lograr el objetivo propuesto se emplearon diferentes técnicas de análisis, tanto experimentales como teóricas. En primer lugar se sintetizaron los compuestos estudiados, ya sea siguiendo métodos reportados en la literatura o modificándolos. El FC(O)SSC(O)CF_3 fue sintetizado por primera vez durante el desarrollo del presente trabajo de tesis doctoral. No se conocían las estructuras moleculares de ninguna de las moléculas mencionadas. Para la determinación de estas estructuras se empleó una combinación de técnicas experimentales que permitió el conocimiento de la estructura molecular en fase gaseosa y también en forma cristalina, a partir de las medidas de difracción de rayos X a bajas temperaturas para el sólido y de electrones en fase gaseosa. El estudio estructural teórico se llevó a cabo empleando métodos *ab initio* y derivados de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (métodos DFT por sus siglas en inglés Density Functional Theory), a través del estudio de la hypersuperficie de energía potencial de la molécula en cuestión. Una de las técnicas ricas en información acerca de la presencia de diferentes conformaciones es la espectroscopia vibracional. Así, se estudiaron las propiedades vibracionales de las moléculas mediante las espectroscopias infrarroja y Raman por transformada de Fourier. Este estudio se complementó con información derivada de la química cuántica. La información obtenida sirvió de base para medidas de espectros de infrarrojo de las sustancias aisladas en matrices de argón a temperaturas criogénicas. Utilizando un dispositivo de inserción de muestra que permite variar la temperatura de deposición, fue posible identificar bandas del espectro infrarrojo originadas por la presencia de más de una conformación en equilibrio a una temperatura dada. Estos estudios en matrices se complementaron con el estudio de la estabilidad fotoquímica de las sustancias irradiadas con luz UV-Visible.

La aplicación de las distintas técnicas descritas a los compuestos estudiados permitió la obtención de diferentes resultados. Entre los más relevantes pueden mencionarse la determinación experimental y teórica de la estabilidad relativa de las distintas estructuras estables de las especies a través de la evaluación de parámetros

termodinámicos, parámetros geométricos estructurales en ambas fases, gaseosa y cristalina (y su comparación), los números de ondas de los modos normales de vibración (tanto para el confórmero mayoritario como para el menos estable cuando correspondiese) y otras características menos sistematizadas como desplazamientos químicos de espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), espectros UV-Visibles, entre otros.

Se intentó integrar el estudio experimental con un modelo teórico explicativo que de cuenta de las características estructurales y conformacionales observadas. Se eligió el modelo de la mecánica cuántica conocido como donante→ aceptor, a través de cálculos de población utilizando Orbitales Naturales de Enlace (NBO). Esta aproximación corresponde a la visión más “química” de la mecánica cuántica, por cuanto ofrece una descripción orbital en término de enlaces químicos direccionados, orbitales de carozo, de valencia (enlazantes), orbitales antienlazantes y pares libres. El modelo posibilita el análisis de dos efectos electrónicos importantes en la determinación de la estructura y conformación molecular: la resonancia (efecto mesomérico) y la hiperconjugación electrónica (efecto anomérico). Además de otorgar una imagen cualitativa de estos fenómenos, el método NBO permite una evaluación cuantitativa del efecto aludido, otorgando un gran poder explicativo al modelo.

La segunda parte del presente trabajo de tesis está dedicada al estudio de las propiedades electrónicas de especies sulfenilcarbonílicas ($-\text{C}(\text{O})\text{S}-$) tanto de electrones externos como de electrones del carozo atómico.

Se midieron los espectros fotoelectrónicos de las moléculas $\text{FC}(\text{O})\text{S}\text{Cl}$, $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3$ y $\text{FC}(\text{O})\text{SSSC}(\text{O})\text{F}$, en el rango 7,0-21,2 eV (HeI). Las tres moléculas presentan al grupo $\text{FC}(\text{O})\text{S}-$, con la presencia de uno, dos y tres átomos de azufre. Los resultados se interpretaron con ayuda de cálculos químico cuánticos. Se hizo hincapié en el rol que cumple el estado catiónico que resulta de la ionización de un electrón, mediante el estudio teórico de la especie catiónica más estable formada en el proceso de ionización.

El estudio de los niveles electrónicos más internos requiere de la utilización de radiación electromagnética monocromática muy energética a fin de lograr la interacción con los electrones que ocupan estos niveles. En el presente caso se utilizó

como fuente de radiación el acelerador de electrones –sincrotrón– ubicado en la ciudad de Campinas (Brasil).

Se estudiaron los niveles de carozo electrónico de las moléculas FC(O)SCl y ClC(O)SCl . Estas especies corresponden a los representantes más simples de la familia de los sulfenilcarbonilos experimentalmente asequibles. Se obtuvieron espectros de rendimiento total de iones alrededor de los umbrales de ionización de los niveles $2p$ de los átomos de azufre y cloro, así como de niveles $1s$ de los átomos de carbono y oxígeno de ambas especies. Para el caso de la molécula FC(O)SCl se estudió también el nivel $1s$ del átomo de flúor. El rango de energías utilizado en estos estudios estuvo comprendido entre 100 y 1000 eV.

La excitación de electrones internos del carozo atómico mediante la absorción de fotones altamente energéticos, puede conducir a la formación de especies catiónicas altamente cargadas. Por ejemplo, el mecanismo de desexcitación típico que sigue a la absorción fotónica, llamado Decaimiento Auger, conduce a la formación de un ion doblemente cargado. Estos iones son altamente inestables y se fragmentan siguiendo mecanismos específicos. Se estudiaron los mecanismos de fotodisociación de las especies mencionadas utilizando la técnica de espectrometría de masas de tiempo de vuelo en los modos de multi-coincidencia llamados PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence) y PEPPIPICO (Photoelectron Photoion Photoion Coincidence). Estas técnicas permiten conocer los fragmentos iónicos formados en un evento de disociación particular y así estudiar los mecanismos que dan lugar a la aparición de dichos fragmentos.

La organización del trabajo presentado a lo largo de los distintos capítulos es como sigue. Primeramente se desarrolla una introducción a la problemática de los estudios conformacionales y del efecto hiperconjugativo mediante la revisión de la polémica desatada recientemente respecto al origen de la barrera de rotación en la molécula de etano, CH_3CH_3 . En el siguiente capítulo se muestra el desarrollo histórico, terminología y consideraciones teóricas acerca del efecto hiperconjugativo o efecto anomérico, conjuntamente con el delineamiento de las bases teóricas que sustentan el análisis de población de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO).

En el Capítulo 4 se explican sintéticamente las técnicas experimentales empleadas. Los detalles y condiciones experimentales particulares se describen en el estudio de cada uno de los compuestos presentados posteriormente.

Cada compuesto estudiado representa un caso particular con características salientes y propias. Así entre los capítulos 5 y 13 se describe en detalle los estudios que se llevaron a cabo y los resultados obtenidos para cada una de las moléculas analizadas. Dentro de cada capítulo se presentarán las motivaciones que llevaron a elegir la especie en cuestión, como así también una parte introductoria con la descripción del “estado del arte” del conocimiento previo acerca del sistema en estudio. Seguidamente se muestran los resultados experimentales y teóricos obtenidos, finalizando con una conclusión parcial a la luz de los resultados obtenidos.

A continuación se describirá la organización de la segunda parte del trabajo en sus distintos capítulos. En el capítulo 14 se presentará una descripción de los distintos procesos de ionización electrónica y de decaimiento iónico y las bases teóricas que los sustentan, conjuntamente con sus manifestaciones observables desde un punto de vista experimental. En el capítulo 15 se muestra los fundamentos de las técnicas utilizadas y los modelos que sirven a la interpretación de los resultados obtenidos.

En el capítulo 16 se muestra el estudio de los espectros fotoelectrónicos de las especies FC(O)SCl , FC(O)SSCH_3 y FC(O)SSSC(O)F . En los capítulos 17 y 18 se presentan los resultados obtenidos, respectivamente, para las especies FC(O)SCl y ClC(O)SCl , utilizando radiación sincrotrón y técnicas espectroscópicas en modo coincidencia.

Finalmente en el capítulo 19 se analizan comparativamente los resultados obtenidos, intentándose establecer una sistematización de las propiedades estudiadas, así como también la evaluación de los modelos teóricos empleados. Se expone lo que se consideran las proyecciones futuras de estas líneas de trabajo.

A fin de facilitar la lectura de este trabajo de tesis, las referencias bibliográficas consultadas se listan al final de cada capítulo. En unos pocos casos, esta elección metodológica conlleva a la presencia de una misma referencia con distinta numeración en diferentes capítulos.

Asimismo, se han diseñado una serie de Apéndices (capítulo 20) que complementan la información y elementos de análisis de algunos capítulos. Las

referencias a esta parte del trabajo se encuentran a lo largo de los capítulos que así lo requieren.

Algunos de los resultados más relevantes derivados de este trabajo de tesis doctoral han dado origen a una serie de publicaciones en revistas científicas. En el capítulo 21 se listan las referencias completas de estos trabajos.

1.1 Referencias

- [1] Huheey, J. E., *Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity*. Third Edition ed.; Harper & Row: New York, 1983, pp 936.
- [2] Gillespie, R. J., Bond Angles and the Spatial Correlation of Electrons. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, (23), 5978-5983.
- [3] Della Védova, C. O. Estudios espectroscópicos de infrarrojo y Raman en compuestos moleculares. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1983.
- [4] Gobatto, K. I. Estudios estructurales y conformacionales de moléculas en fase gaseosa. Difracción de electrones y cálculos químico-cuánticos. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1997.
- [5] Ulic, S. E. Preparación y propiedades de compuestos moleculares derivados de Elementos Representativos no metálicos. Universidad Nacional de Tucumán, Tucumán, 1991.
- [6] Romano, R. M. Preparación, estudios estructurales y espectroscópicos en compuestos N-sulfinilimínicos (R-NSO). Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1998.
- [7] Álvarez, R. M. S. Estudios estructurales de compuestos sulfonitrogenados. Universidad Nacional de Tucumán, Tucumán, 1997.
- [8] Mora Valdez, M. I. Estudio de compuestos sulfonitrogenados. Universidad Nacional de Tucumán, Tucumán, 2004.
- [9] Mastrantonio, G. E. Compuestos fosforados, relaciones entre estructura y reactividad. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 2004.