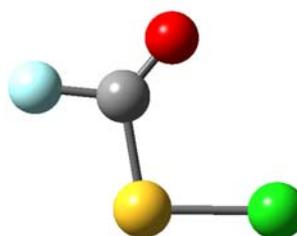
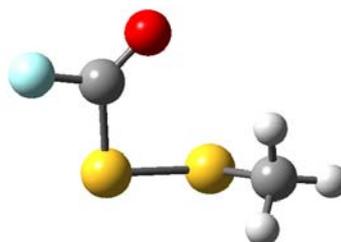


## 16. ELECTRONES DE VALENCIA

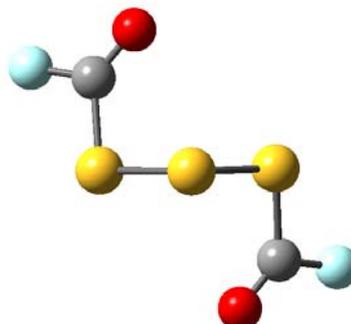
**Cloruro de  
fluorocarbonilsulfenilo**  
**FC(O)SCI**



**Disulfuro de metilo y  
fluorocarbonilo**  
**FC(O)SSCH<sub>3</sub>**



**Trisulfuro de  
bis(fluorocarbonilo)**  
**FC(O)SSSC(O)F**





## 16.1 Motivación

A fin de encarar el estudio de las propiedades electrónicas de valencia de compuestos sulfenilcarbonílicos, se eligió un grupo de tres sustancias pertenecientes a esta familia y se midieron sus espectros fotoelectrónicos. Estas sustancias son cloruro de fluorocarbonilsulfenilo  $\text{FC(O)SCl}$ , disulfuro de metilo y fluorocarbonilo  $\text{FC(O)SSCH}_3$  y trisulfuro de bis(fluorocarbonilo),  $\text{FC(O)SSSC(O)F}$ . Como puede apreciarse, se trata de un grupo de sustancias del tipo fluorocarbonilo (que contienen al grupo  $\text{FC(O)-}$ ), unido en cada caso a uno, dos y tres átomos de azufre, respectivamente. Se espera de esta forma lograr una primera sistematización de resultados, que permita establecer comparaciones entre las moléculas y facilitar la interpretación de los espectros.

## 16.2 Introducción

Los estudios relacionados con la configuración electrónica de valencia de compuestos conteniendo el grupo sulfenilcarbonilo  $-\text{C(O)S}-$  reportados en la literatura son muy escasos y limitados sólo a las primeras dos energías de ionización. El compuesto más estudiado es el ácido tioacético  $\text{CH}_3\text{C(O)SH}$  [1, 2], para el cual se reportaron valores de energías de ionización cercanas a 10,0 eV. El éster etílico derivado de este ácido,  $\text{CH}_3\text{C(O)SCH}_2\text{CH}_3$  [2] también fue estudiado a efectos de investigar el papel del sustituyente en el ordenamiento de los orbitales más externos. Sin embargo no existe un estudio sistemático respecto a las propiedades electrónicas de compuestos  $-\text{C(O)S}-$ . Tomando como base los resultados reportados en sustancias similares, especialmente de la familia de los ácidos  $\text{RC(O)OH}$  y ésteres  $\text{RC(O)OR}'$  [3, 4], a partir de la medida de espectros electrónicos de compuestos relacionados y la asignación de las bandas, es posible el planteamiento de hipótesis de trabajo respecto a las propiedades electrónicas (ordenamiento orbital, efecto de sustituyentes) y su correlación con otras propiedades moleculares [5].

### 16.3 Experimental

El FC(O)SCL fue sintetizado a partir del método descrito por Haas mediante la reacción entre ClC(O)SCL (Aldrich, 95%) y SbF<sub>3</sub> en presencia de SbCl<sub>5</sub> [6]. El FC(O)SSCH<sub>3</sub> se sintetizó mediante la reacción entre FC(O)SCL y CH<sub>3</sub>SH, mientras que FC(O)SSSC(O)F se obtuvo mediante reacción entre FC(O)SCL y H<sub>2</sub>S a alta presión, de acuerdo al método reportado por Della Védova y Haas [7, 8]. Las sustancias se purificaron mediante destilaciones fraccionadas utilizando el método “trampa a trampa”.

Se midieron los espectros fotoelectrónicos en fase gaseosa de las especies FC(O)SCL, FC(O)SSCH<sub>3</sub> y FC(O)SSSC(O)F con un equipo Perkin-Elmer PS 16 que utiliza como fuente de radiación una lámpara de helio de 21,2 eV de energía (HeI). Para la calibración se utilizaron los picos correspondientes a las transiciones 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub> de argón y xenón, con una resolución de 0,2 eV. Se acepta en general que la técnica estándar de espectroscopía fotoelectrónica aplicada a compuestos que contienen átomos de azufre, sólo es capaz de brindar información confiable respecto a energías de ionización verticales, dadas por los valores máximos de las señales electrónicas. A partir de estas medidas no es posible obtener las energías de ionización adiabáticas, debido al bajo factor de Franck-Condon que muestran en general dichas moléculas cerca de los bordes de absorción.<sup>1</sup>

### 16.4 Cálculos químico cuánticos

Se realizaron e interpretaron cálculos químico cuánticos a fin de obtener información acerca de la estructura electrónica de las moléculas en estudio, especialmente aquella relacionada con la energía y la naturaleza de los orbitales moleculares más externos. Haciendo uso del Teorema de Koopmans<sup>1</sup> [9] es posible obtener las energías asociadas con cada uno de los orbitales moleculares de una molécula. Se utilizaron los resultados provenientes de la aplicación del método de cálculo HF/6-31+G\*. Los resultados obtenidos a partir de la aproximación MP2 con

---

<sup>1</sup> En el Apéndice III se describe sucintamente las aproximaciones de Franck-Condon, el Teorema de Koopmans y el método OVGf.

igual conjunto de funciones bases conduce a resultados similares a los obtenidos con el método anterior.

Se calcularon las energías de ionización verticales y las fuerzas del oscilador (pole strength) según la aproximación mecánico cuántica de propagadores de funciones<sup>1</sup>. Para esto se utilizó el método conocido como cálculo de las funciones de Green para los orbitales más externos, en su opción restringida, disponible en el programa de cálculo Gaussian 98 ((R)OVGF, (Restricted) Outer Valence Green's Function). Estos cálculos son costosos desde el punto de vista computacional, por lo que se realizó un estudio preliminar para la especie más simple, FC(O)SCl. Los resultados obtenidos para las energías orbitales al nivel OVFG no mostraron una dependencia importante con el conjunto de funciones base utilizado (6-31G, 6-31+G\* y 6-311+G\*), al menos al nivel de resolución de los espectros experimentales disponibles. Así, la metodología de cálculo adoptada consistió en la optimización de geometría y cálculo de frecuencias para la conformación más estable utilizando los métodos HF, B3LYP y MP2 y el conjunto de funciones base 6-31+G\*. Posteriormente se obtuvieron las energías orbitales utilizando la combinación de métodos OVGF/6-31G//HF/6-31+G\*, esto es, se optimizó la geometría al nivel HF/6-31+G\* y se calcularon las energías orbitales utilizando el método de las funciones de Green al nivel OVGF/6-31G. Se consiguió de esta manera una relación óptima entre bondad de los resultados y tiempo de cálculo requerido con capacidad de los recursos computacionales disponibles.

## 16.5 Estructura molecular y conformación

La energía de los orbitales moleculares depende de la estructura de la molécula. En el caso de orbitales de valencia, su ordenamiento relativo se encuentra especialmente influenciado por la conformación molecular. En los albores de la Teoría de orbitales moleculares, Walsh demostró que la estructura y conformación molecular tienen un rol decisivo en la energía de los distintos orbitales moleculares y por tanto en la interpretación de los espectros fotoelectrónicos [10, 11]. Otra propiedad molecular que afecta la forma del espectro fotoelectrónico es la simetría de los orbitales moleculares. Como se mencionó, la sección eficaz de ionización depende de la simetría molecular. Así, el estudio del equilibrio conformacional adquiere

relevancia a fin de conocer la estructura de la forma más estable de la especie en estudio.

Respecto a este último punto debe hacerse la siguiente aclaración: se espera que; debido a la diferencia de energía electrónica existente entre dos (o más) conformaciones estables, conformeros diferentes presenten energías de ionización también diferentes. Por tanto, un espectro fotoelectrónico debería mostrar, en principio, señales provenientes de la ionización de todas las conformaciones estables, con intensidades proporcionales a las abundancias relativas entre dichas formas. De forma aproximada, una diferencia de energía ( $\Delta G^0$ ) entre dos conformaciones del orden de una (1) kcal mol<sup>-1</sup> representa una contribución de la forma menos estable del 18 %. Asimismo, la ionización de electrones de valencia requiere de energías del orden de 10 eV, y la resolución espectral de los espectrofotómetros de uso común es del orden de la décima de eV. Si se tiene en cuenta la equivalencia entre unidades 1 kcal mol<sup>-1</sup>  $\equiv$  0,04336 eV, se desprende que no será posible detectar la ocurrencia del equilibrio conformacional utilizando espectroscopia fotoelectrónica.<sup>2</sup>

El conocimiento acerca de las propiedades estructurales de las moléculas elegidas para este estudio era disímil en cada caso. En un extremo, las propiedades estructurales y conformacionales de FC(O)SCI fueron estudiadas en gran detalle por nuestro grupo de investigación. Los primeros resultados obtenidos se relacionaron con las propiedades vibracionales de la molécula y fueron parte de la tesis de doctorado del Dr. Della Védova [12]. Los primeros trabajos reportados utilizando técnicas espectroscópicas propusieron la presencia de dos conformaciones estables a temperatura ambiente, llamadas syn y anti dependiendo de la orientación mutua de los enlaces C=O y S-Cl [13]. Los resultados provenientes de medidas de difracción de electrones en fase gaseosa mostraron que la diferencia de energía libre entre la forma más estable syn y el conformero anti es de 1,2(3) kcal mol<sup>-1</sup> [14]. Este valor está de acuerdo con el deducido de medidas de infrarrojo en matrices de gases nobles a temperaturas criogénicas de 1,4 kcal mol<sup>-1</sup>. La estructura obtenida para el FC(O)SCI en estado cristalino [15] es similar a la obtenida en la fase gaseosa [14].

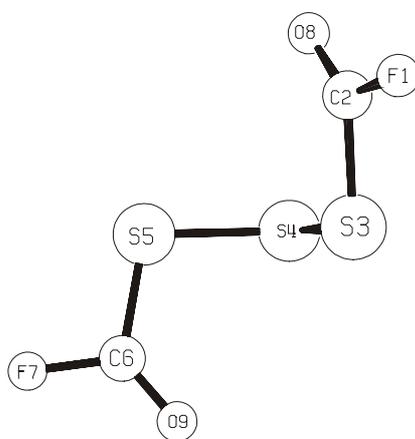
Como se mencionó en el capítulo 6 de esta tesis de doctorado, la estructura molecular de FC(O)SSCH<sub>3</sub> se dedujo a partir medidas de espectroscopia de

---

<sup>2</sup> Los cálculos químico cuánticos llevados a cabo al nivel OVGF/6-31+G\* predicen una diferencia de 0,03 eV para la primer energía de ionización entre los conformeros syn y anti de FC(O)SCI.

microondas [16]. Los resultados obtenidos de los espectros de IR de la sustancia en fase gaseosa y aislada en matrices de argón a temperaturas criogénicas no resultaron unívocos a la hora de dilucidar la presencia de distintos conformeros para esta molécula [17]. En el marco de esta tesis de doctorado, el estudio llevado a cabo utilizando herramientas de la mecánica cuántica arrojó un valor de  $\Delta E^0 = E^0_{\text{anti}} - E^0_{\text{syn}} = 2,03 \text{ kcal mol}^{-1}$  (CCSD(T)/6-311++G\*\*) por lo que se espera una concentración relativa a temperatura ambiente cercana al 3 % para la forma menos estable.

En el otro extremo, la especie FC(O)SSSC(O)F resultó ser la menos estudiada. En efecto, solamente se encuentran reportados en la literatura los espectros infrarrojo de la sustancia en fase gaseosa y en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas y el espectro Raman de líquido, conjuntamente con una asignación tentativa de las bandas [18]. A partir del análisis vibracional se propuso que el conformero más estable tiene una conformación trans de los grupos  $-\text{C}(\text{O})\text{F}$  respecto al plano  $-\text{SSS}-$ , con ambos enlaces  $\text{C}=\text{O}$  orientados en posición synperiplanar respecto a los enlaces  $\text{S}-\text{S}$ , llamada  $T_{\text{S-S}}$ . A fin de arrojar más luz acerca de las propiedades conformacionales, se realizó un estudio utilizando una serie de métodos provenientes de la química computacional. En concordancia con los resultados provenientes del análisis vibracional, los cálculos químico cuánticos predicen que la conformación más estable corresponde a la forma  $T_{\text{S-S}}$  con simetría molecular  $C_2$ . El modelo molecular deducido a partir de cálculos químico cuánticos para este conformero se muestra en la Figura 16.1. Recientemente se reportó que el trióxido análogamente sustituido, el FC(O)OOOC(O)F, presenta una estructura similar [19].

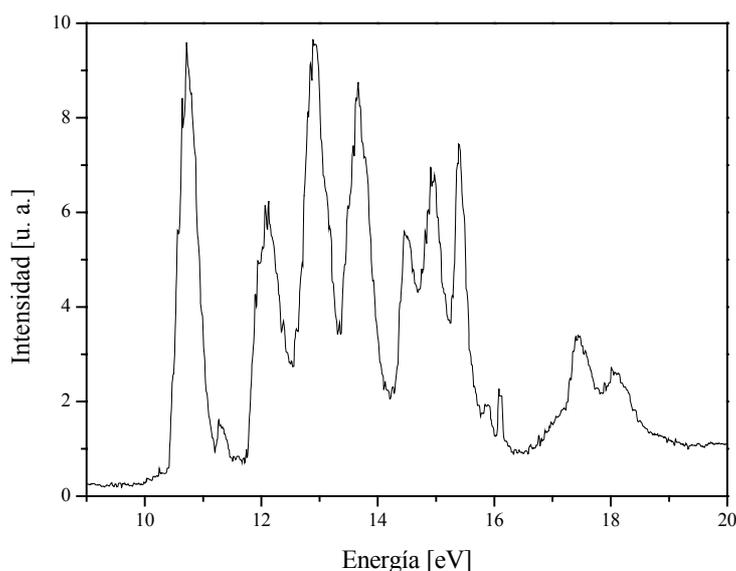


**Figura 16.1.** Modelo molecular del conformero  $T_{\text{S-S}}$  FC(O)SSSC(O)F derivado de cálculos químico cuánticos al nivel HF/6-31+G\*

La conformación  $T_{S-A}$  de  $FC(O)SSSC(O)F$ , en la cual el enlace  $C=O$  de uno de los grupos  $-C(O)F$  se encuentra en posición anti respecto al enlace  $S-S$ , se encuentra a  $1,95 \text{ kcal mol}^{-1}$  (HF/6-31+G\*) por encima del conformero más estable. El análisis conformacional y estructural completo de  $FC(O)SSSC(O)F$  utilizando una serie de métodos químico cuánticos se muestran en detalle en el Apéndice IV.

## 16.6 Espectro fotoelectrónico de $FC(O)SCI$

El espectro fotoelectrónico de  $FC(O)SCI$  en estado gaseoso se muestra en la Figura 16.2. La posición de las bandas y las correspondientes energías de ionización obtenidas según los métodos de cálculo HF y OVGF se muestran en la Tabla 16.1, junto a la asignación de las transiciones observadas.



**Figura 16.2.** Espectro fotoelectrónico de  $FC(O)SCI$  en fase gaseosa

La estructura plana de  $FC(O)SCI$  en su estado electrónico fundamental, perteneciente al grupo de simetría  $C_s$ , permite una clasificación de los orbitales moleculares de acuerdo a su simetría. Así, se identifican orbitales en-el-plano ( $A'$ ) y orbitales fuera-del-plano ( $A''$ ), también representados como orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ , respectivamente.

**Tabla 16.1.** Energías de ionización (EI) experimentales (eV) y calculadas *via* Teorema de Koopmans ( $-\varepsilon_j$ ) (HF/6-31+G\*) y el método de los funcionales de Green (ROVGF/6-31G) (eV), conjuntamente con la asignación de bandas propuestas para *syn* FC(O)SCI

Valor Experimental EI [eV]	HF/6-31+G* ( $-\varepsilon_j$ ) <sup>c</sup> [eV]	ROVGF/6-31G <sup>a,b</sup> IE [eV] <sup>c</sup>	Asignación
18,1	21,0		$\pi^+_{\text{FCO}}$ ( $1p\pi_{\text{F}}$ )
17,5	20,4		$\sigma_{\text{C-F}}$
15,4	17,6	15,6 (0,90)	$1p\sigma_{\text{F}}$
14,9	16,3	14,9 (0,89)	$\pi^-_{\text{FCO}}$ ( $\pi_{\text{C=O}}$ )
14,5	15,2	14,5 (0,92)	$1p\sigma_{\text{S}}$
13,7	14,4	13,6 (0,91)	$1p\sigma_{\text{Cl}}$
12,9	14,1	12,8 (0,91)	$1p\pi_{\text{Cl}}$
12,1	13,2	11,8 (0,92)	$1p\sigma_{\text{O}}$
10,7	11,7	10,3 (0,93)	$1p\pi_{\text{S}}$

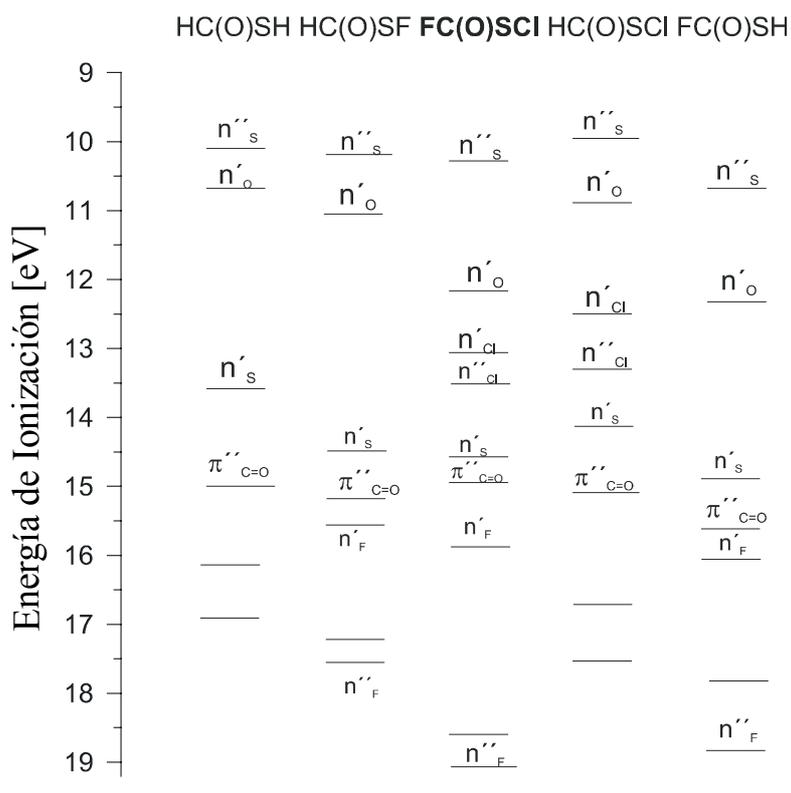
<sup>a</sup> En paréntesis se da el valor de fuerza del oscilador (Pole strength) calculado, <sup>b</sup> geometría calculada al nivel de aproximación HF/6-31+G\*, <sup>c</sup>  $\varepsilon_j$  energía SCF del orbital j-ésimo.

Como puede observarse en la Tabla 16.1, los valores de energías de ionización obtenidos mediante el Teorema de Koopmans al nivel HF/6-31+G\* resultan en una descripción cuantitativa pobre del espectro fotoelectrónico experimental. No obstante, los valores de energía de ionización obtenidos utilizando el método de las funciones de Green, mediante la aproximación ROVGF/6-31G muestran un acuerdo aceptable con los valores experimentales, especialmente para las primeras energías de ionización.

La primer banda localizada a 10,7 eV puede asignarse como debida a un proceso de ionización de un orbital no enlazante con simetría  $\pi$ , localizado en el átomo de azufre. El valor reportado para la primera energía de ionización del sulfuro más simple H<sub>2</sub>S es 10,43 eV [20, 21]. La sustitución en el H<sub>2</sub>S de los átomos de hidrógeno por grupos más electronegativos conduce a un aumento en los valores de energía de ionización de sulfuros sustituidos, mientras que el reemplazo por grupos dadores de electrones produce el efecto contrario. Por ejemplo, el valor reportado para la energía de ionización de CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> es 8,67 eV [22], mientras que el valor reportado para CF<sub>3</sub>SH es 11,35 eV [23]. Para especies sustituidas con un sustituyente dador de electrones y un átomo relativamente electronegativo como por ejemplo el cloro tiende a compensar los efectos, por ejemplo, para CH<sub>3</sub>SCI el valor de la energía de

ionización es de 9,2(1) [23]. El valor obtenido para el FC(O)SCI es coincidente al reportado para la molécula de CF<sub>3</sub>SCI, de 10,7(1) eV [23]. Sin embargo, a diferencia de las moléculas mencionadas, FC(O)SCI presenta una geometría molecular plana. Se conoce que esta característica influye en la estabilización de los orbitales no enlazantes de simetría  $\pi$ , debido especialmente a efectos de deslocalización electrónica [4]. En el caso de FC(O)SCI, el análisis de cálculos de población electrónica mostró que existe una mezcla de los orbitales más externos con igual simetría, puntualmente el par libre del átomo de azufre, los orbitales involucrados en el enlace carbonílico y los pares libres del átomo de flúor.

Con fines comparativos se calcularon las energías de ionización para tres moléculas modelos relacionadas con el FC(O)SCI, como son HC(O)SCI, HC(O)SF y FC(O)SH, como así también para el compuesto sulfenilcarbonílico más sencillo, HC(O)SH utilizando la aproximación ROVGF/6-31+G\*. La representación esquemática de estos resultados puede verse en la Figura 16.3.



**Figura 16.3.** Representación esquemática de las energías de los orbitales más externos de las especies FC(O)SCI y HC(O)SH y los compuestos modelos HC(O)SF, HC(O)SCI y FC(O)SH, calculadas utilizando la aproximación ROVGF/6-31+G\*

Los resultados provenientes de la mecánica cuántica mostraron una variación pequeña para el valor de la primer energía de ionización asignado a la ionización de electrones no enlazantes localizados en el átomo de azufre con simetría  $\pi$ . Más aún, a pesar de la diferencia de electronegatividad de los átomos sustituyentes, el orbital HOMO corresponde en todos los casos al par libre  $\pi$  formalmente localizado en el átomo de azufre, con valores calculados en el rango de 9,8 a 10,7 eV. De manera similar, los valores obtenidos para la energía de ionización de electrones formalmente localizados en orbitales  $\pi_{C=O}$  de las especies  $XC(O)SY$  anteriores fueron muy similares.

La banda que aparece en el espectro fotoelectrónico de  $FC(O)SCl$  a 12,1 eV se asigna como originada por un proceso de ionización que involucra a un orbital no enlazante del átomo de oxígeno, llamado  $lp\sigma_O$ . Para el caso de moléculas similares, como fluro de formilo y fluoruro de acetilo, las bandas correspondientes fueron reportadas a valores de 11,3 y 12,6 eV, respectivamente [24]. En la Figura 16.3 también puede observarse que para moléculas del tipo  $XC(O)SY$  el valor de la energía de ionización para el orbital en-el-plano  $lp\sigma_O$  tiene una fuerte dependencia con el sustituyente X, a diferencia de lo observado para el caso de orbitales de simetría  $\pi$ .

Estos resultados están de acuerdo con el espectro fotoelectrónico reportado para el ácido tioacético y el de su derivado el éster etílico, que mostraron la presencia de dos señales 10,06 y 10,30 eV ( $CH_3C(O)SH$ ) y 9,44 y 9,65 eV ( $CH_3C(O)SCH_2CH_3$ ), asignadas, respectivamente, a la ionización pares libres de electrones del átomo de azufre ( $\pi$ ) y del oxígeno del enlace carbonílico [2].

Las dos bandas que aparecen a mayores energías, centradas en 12,9 y 13,6 eV se originan por la presencia del átomo de cloro y provienen de procesos de ionización de los orbitales no enlazantes  $lp\sigma_{Cl}$  y  $lp\pi_{Cl}$ , esto es de orbitales en-el-plano y fuera-del-plano molecular, respectivamente. Nuevamente, el análisis de los orbitales moleculares predice una contribución electrónica para este último orbital proveniente de los átomos de azufre y oxígeno. La banda localizada en 14,5 eV es asignada al orbital no enlazante del átomo de azufre orientado en-el-plano,  $lp\sigma_S$ .

Las bandas que aparecen en la región de energías más altas, entre 15 y 19 eV tienen origen en transiciones que involucra al grupo  $-C(O)F$ . Klapstein [4, 24] reportó que en los espectros fotoelectrónicos de las sustancias fluoruro de formilo y fluoruro de propino, la naturaleza plana de las moléculas en su estado fundamental, permite

una interacción entre los orbitales de simetría  $\pi$  del enlace carbonílico  $\pi_{C=O}$  y el par libre del átomo de flúor  $lp_{\pi_F}$ . Esta interacción resulta en un solapamiento efectivo de los orbitales y puede considerarse la formación de dos nuevos orbitales, uno correspondiente a la combinación antisimétrica de los orbitales, definida como  $\pi^-_{FCO}$  y otro correspondiente a la combinación simétrica, definido como  $\pi^+_{FCO}$ . De esta forma se explica la diferencia de energía existente entre el orbitales no enlazante de simetría  $\sigma$  y el correspondiente orbital no enlazante de simetría  $\pi$  formalmente localizados en el átomo de flúor para las sustancias mencionadas. Las bandas del espectro fotoelectrónico de  $FC(O)SCl$  ubicadas a 14,9 eV y 18,1 eV se asignaron respectivamente a la ionización de electrones originalmente ocupando los orbitales  $\pi^+_{FCO}$  y  $\pi^-_{FCO}$ .

Para el caso de  $FC(O)SCl$ , puede asignarse la banda localizada a 15,4 eV a la ionización de electrones localizados en el orbital par libre en-el-plano del átomo de flúor  $lp_{\sigma_F}$ . Esta asignación se basó en la comparación con la banda del espectro fotoelectrónico correspondiente a la ionización del electrón equivalente en  $HCCC(O)F$ , con valores de energía de ionización de 15,4 eV. Otra característica que comparten estas transiciones es la de ser bandas sensiblemente angostas, simétricas y no poseer atisbo alguno de estructura vibracional, características de un orbital molecular netamente no enlazante.

Finalmente, con la asistencia de cálculos químico cuánticos, la banda que aparece en el extremo de mayores energías del espectro fotoelectrónico se asignó a la ionización de electrones localizados en un orbital de enlace  $\sigma_{C-F}$ .

## 16.7 El radical catión $FC(O)SCl^+$

Se realizaron posteriores cálculos al nivel UMP2/6-31+G\* de manera de estudiar la naturaleza del catión formado en el proceso de primera ionización. Los resultados obtenidos para el estado fundamental del radical catión  $FC(O)SCl^+$  muestran que si bien existe una fracción importante de carga localizada en el átomo de azufre, la carga atómica está deslocalizada sobre toda la molécula, con variaciones importantes para los átomos de cloro y flúor, como puede verse en la Tabla 16.2.

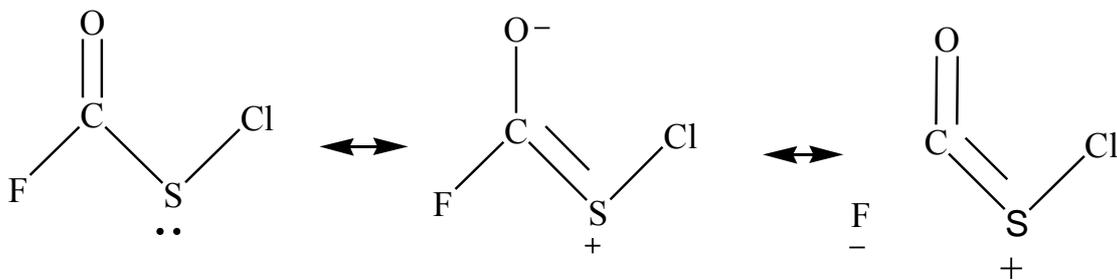
**Tabla 16.2.** Cargas atómicas de Mulliken para la molécula neutra y la forma radical catiónica de FC(O)SCl calculadas al nivel UMP2/6-31+G\*

	Átomo					CAT <sup>a</sup>
	F	C	S	O	Cl	
FC(O)SCl	-0,33	0,49	0,28	-0,38	-0,06	0
FC(O)SCl <sup>•+</sup>	-0,22	0,51	0,74	-0,22	0,19	+1
$\Delta q^{(b)}$	0,11	0,02	0,46	0,16	0,25	+1

<sup>a</sup>Carga atómica total. <sup>b</sup> $\Delta q = q_{(FC(O)SCl^{•+})} - q_{(FC(O)SCl)}$

En el marco de un estudio de los espectros de masa de especies sulfenilcarbonílicas [25], se estudió con anterioridad la geometría más estable del radical-catión FC(O)SCl<sup>•+</sup>. La geometría molecular  $C_s$  y la orientación syn de los enlaces C=O y S–Cl son retenidas luego de la ionización de FC(O)SCl.

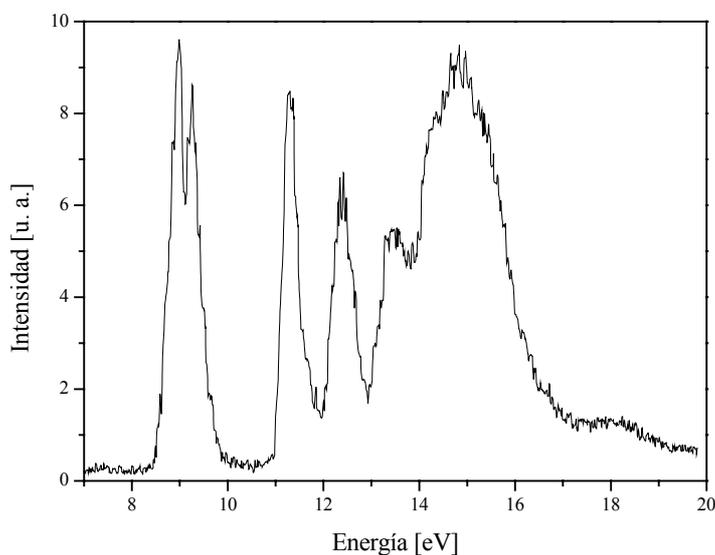
El valor obtenido para la energía de ionización adiabática utilizando el método UMP2/6-31+G\* fue 10,3 eV. Los resultados de los cálculos vibracionales para FC(O)SCl<sup>•+</sup> mostraron cambios en los valores de frecuencias de estiramientos  $\nu(C=O)$  y  $\nu(C-F)$  que se desplazan 567 y 102  $cm^{-1}$  hacia mayores valores de números de onda respecto a la forma neutra, respectivamente. Por otro lado, el modo de estiramiento  $\nu(S-C)$  se desplaza 439  $cm^{-1}$  en sentido inverso, esto es, hacia menores números de onda. Estos cambios pueden comprenderse si se tiene en cuenta que la eyección de un electrón de simetría  $\pi$  de la molécula de FC(O)SCl impide la contribución de estructuras resonantes mostradas en la Figura 16.4. La ruptura de efectos de resonancia refuerza de esta manera los enlaces del extremo FC(O)– mientras que debilita al enlace C–S.



**Figura 16.4.** Representación esquemática de las formas resonantes originadas por la deslocalización del par libre de simetría  $\pi$  de FC(O)SCl

## 16.8 Espectro fotoelectrónico de FC(O)SSCH<sub>3</sub>

El espectro fotoelectrónico de FC(O)SSCH<sub>3</sub> se muestra en la Figura 16.5 y las energías de ionización que se derivan del mismo se presentan en la Tabla 16.3.



**Figura 16.5.** Espectro fotoelectrónico de FC(O)SSCH<sub>3</sub> en fase gaseosa

**Tabla 16.3.** Energías de ionización (EI) experimentales (eV) y calculadas *via* el Teorema de Koopmans ( $-\epsilon_j$ ) (HF/6-31+G\*) y con el método de los funcionales de Green (ROVGF/6-31G) (eV), conjuntamente con la asignación de bandas propuestas para *syn* FC(O)SSCH<sub>3</sub>

Valor experimental EI [eV]	HF/6-31+G* ( $-\epsilon_j$ ) <sup>c</sup> [eV]	ROVGF/6-31G <sup>a,b</sup> IE [eV] <sup>c</sup>	Asignación
	19,8	17,5 (0,87)	
	17,3	15,4 (0,90)	
	16,9	15,6 (0,91)	
	16,6	15,0 (0,91)	
	15,8	14,4 (0,89)	
13,5	14,9	13,7 (0,91)	
12,4	13,6	12,1 (0,91)	$1p\sigma_S$
11,3	13,0	11,7 (0,92)	$1p\sigma_O$
9,3	11,2	10,1 (0,92)	$1p\pi_S$ (-C(O)F)
9,0	10,5	9,5 (0,92)	$1p\pi_S$ (-CH <sub>3</sub> )

<sup>a</sup> En paréntesis se da el valor de fuerza del oscilador (Pole strength) calculado, <sup>b</sup> Geometría calculada al nivel de aproximación HF/6-31+G\*, <sup>c</sup>  $\epsilon_j$  energía SCF del orbital j-ésimo.

La banda del espectro fotoelectrónico localizada a menor energía muestra un desdoblamiento, con valores máximos a 9,0 y 9,3 eV. Se encuentra reportado un desdoblamiento similar para el caso del disulfuro más simple, HSSH, como así también en otros compuestos similares tales como los disulfuros simétricamente sustituidos  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  y  $(\text{CH}_3)_3\text{CSSC}(\text{CH}_3)_3$ . Este desdoblamiento se explica generalmente mediante los mencionados diagramas de Walsh [26], los cuales dan cuenta de la interacción entre los pares libres de los átomos de azufre adyacentes y su dependencia con la variación del ángulo diedro alrededor del enlace disulfuro [27]. Mientras en el estado neutro fundamental de disulfuros simétricamente sustituidos los orbitales no enlazantes de los átomos de azufre, correspondiente a orbitales HOMO, son degenerados, luego de la ionización esta degeneración se rompe debido al cambio en la geometría del catión, dando origen al desdoblamiento observado en los espectros fotoelectrónicos. Esta explicación, si bien tiene la ventaja de ser cualitativa y pictóricamente satisfactoria, no es apropiada para disulfuros asimétricamente sustituidos, para los cuales no se puede asegurar *a priori* una degeneración de los pares libres de los átomos de azufre para la posición de equilibrio del ángulo diedro.

Para el caso de  $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3$ , los cálculos teóricos explican este desdoblamiento como una diferencia energética entre los pares libres del azufre, debido a la distinta naturaleza de los sustituyentes unidos a cada uno de ellos. El grupo metilo,  $-\text{CH}_3$ , es un grupo dador de electrones, mientras que, como se observó en el espectro de  $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ , el grupo  $\text{FC}(\text{O})\text{S}-$ , con una simetría local plana, resulta en una estabilización sustancial del par de electrones del átomo de azufre con simetría  $\pi$  o fuera-del-plano. De esta manera, la banda a menor energías se asignó a la ionización de electrones localizados en un orbital no enlazante de simetría  $\pi$  (en la representación canónica) del átomo de azufre unido al grupo  $-\text{CH}_3$ , mientras que la banda ubicada a 9,3 eV se asignó a una transición similar, pero para el átomo de azufre sustituido por el grupo  $\text{FC}(\text{O})-$ . Se realizó un análisis de cargas atómicas para  $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3$  en sus estados neutro y radical catiónico fundamental utilizando el método UMP2/6-31+G\*. Como puede observarse en la Tabla 16.4, el proceso de ionización significa un incremento muy significativo en la carga atómica que soporta el átomo de azufre unido al grupo metilo.

**Tabla 16.4.** Cargas atómicas de Mulliken para la molécula neutra y la forma radical catiónica de FC(O)SSCH<sub>3</sub> calculadas al nivel UMP2/6-31+G\*

	Átomo <sup>b</sup>							CAT <sup>c</sup>
	F	C <sub>2</sub>	O	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	H <sup>d</sup>	
FC(O)SSCH <sub>3</sub>	-0,34	0,45	-0,41	0,21	0,12	-0,76	0,24	0
FC(O)SSCH <sub>3</sub> <sup>•+</sup>	-0,25	0,50	-0,30	0,35	0,61	-0,84	0,31	+1
Δq <sup>(c)</sup>	0,09	0,05	0,11	0,14	0,49	-0,08	0,07	+1

<sup>a</sup>Carga atómica total. <sup>b</sup> para la numeración de los átomos ver Figura 16.8, <sup>c</sup> Δq= q<sub>(FC(O)SSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>)</sub> - q<sub>(FC(O)SSCH<sub>3</sub>)</sub>, <sup>d</sup> valor promedio.

Utilizando el método de cálculo UMP2/6-31+G\* se obtuvo un valor de energía de ionización adiabática de 9,0 eV. Los valores reportados para disulfuros sencillos, como CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> y CF<sub>3</sub>SSCF<sub>3</sub> son 8,7 y 10,6 eV, respectivamente [28, 29], demostrando la enorme influencia que ejercen los grupos sustituyentes en el azufre.

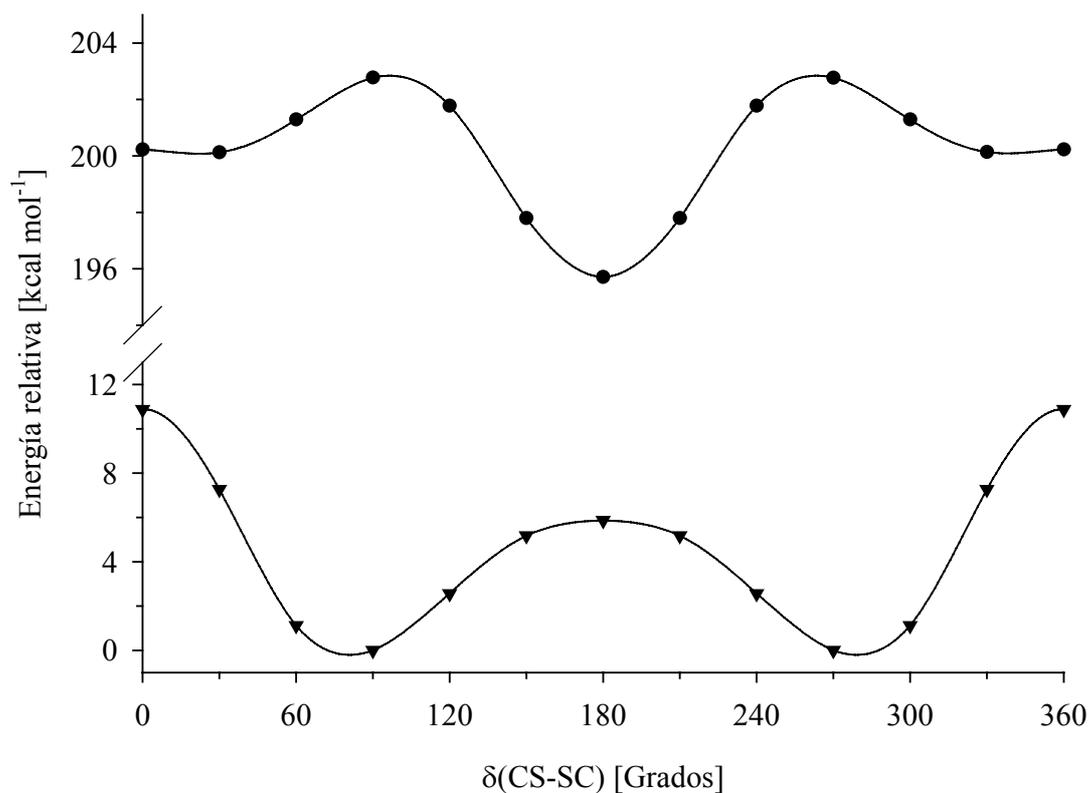
Una banda intensa centrada en 11,3 eV se asigna a la ionización de electrones provenientes de un orbital del tipo par libre del átomo de oxígeno carbonílico lpσ<sub>O</sub>, mientras que una cuarta banda ubicada a 12,4 eV se asigna a la ionización de un orbital de similar tipo pero centrado en uno de los átomos de azufre. La zona del espectro fotoelectrónico comprendida entre 13 y 16 eV mostró la presencia de una banda ancha y poco resuelta, debida a transiciones que involucran a electrones de enlace del grupo metilo.

## 16.9 El radical catión FC(O)SSCH<sub>3</sub><sup>•+</sup>

Como se mencionó anteriormente, el número y forma de las bandas que aparecen en un espectro fotoelectrónico dependen de la naturaleza del ión formado en el proceso de ionización. Se conoce desde hace tiempo que compuestos que en su estado fundamental presentan estructuras del tipo gauche, generalmente moléculas que poseen átomos adyacentes conteniendo pares libres, muestran un espectro fotoelectrónico con características salientes, debido a un cambio drástico en sus geometrías moleculares cuando se pasa del estado fundamental al estado iónico cargado positivamente. Como se comentó más arriba, los diagramas de Walsh constituyeron una herramienta importante utilizada en los albores de la teoría de

orbitales moleculares para dar una explicación del desdoblamiento observado en la banda de menor energía del espectro fotoelectrónico de varias moléculas, en particular de disulfuros simétricamente sustituidos.

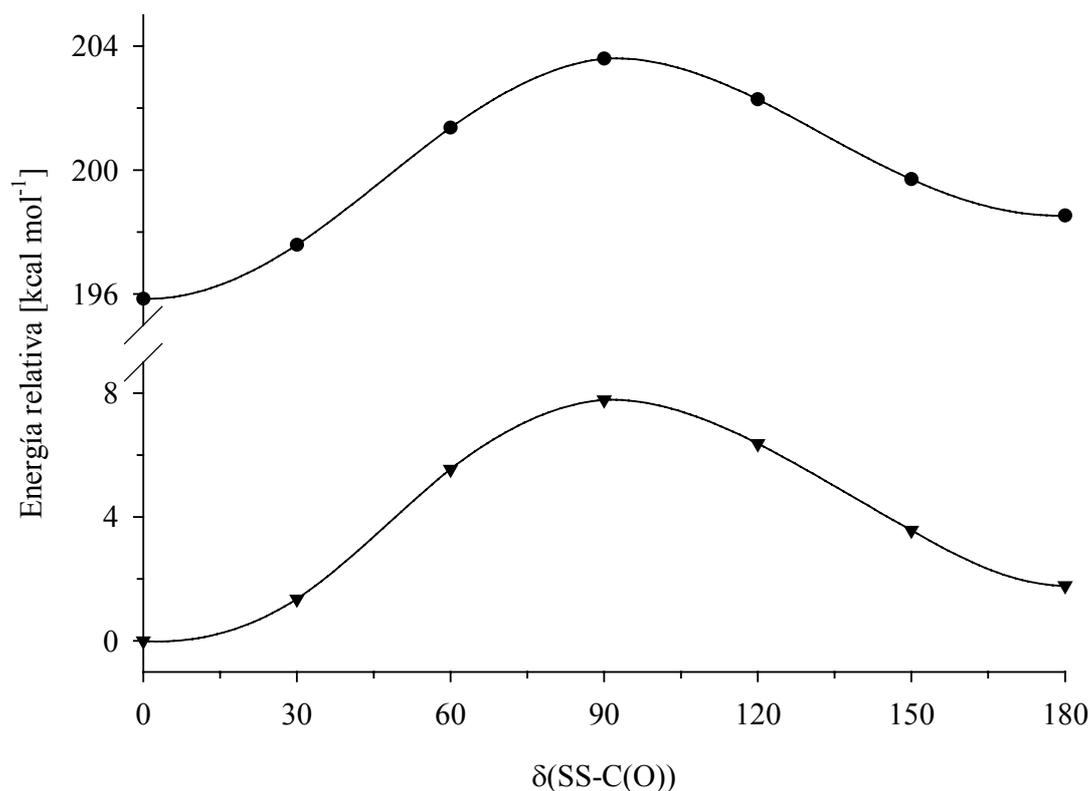
Con el fin de conocer las características estructurales de la forma cargada de  $\text{FC(O)SSCH}_3$  se realizaron cálculos químico cuánticos utilizando una serie de métodos de la química computacional que incluyó el uso de las aproximaciones (U)HF, (U)B3PW91 y (U)MP2 en su variante irrestricta (U), utilizando conjuntos de funciones bases hasta el nivel 6-311++G\*\*. La curva de energía potencial obtenida para la variación del ángulo diedro alrededor del enlace disulfuro  $\delta(\text{CS-SC})$  se muestra en la Figura 16.6. Con fines comparativos, en la misma figura se muestra también la curva análoga que se obtuvo para la molécula neutra (Capítulo 6 de esta tesis de doctorado). Si bien la curva de energía potencial es simétrica respecto al valor  $\delta(\text{CS-SC})=180^\circ$  se muestra la variación total de la misma con fines gráficos.



**Figura 16.6.** Curva de energía potencial de  $\text{FC(O)SSCH}_3^+$  (—●—) en función de la variación del ángulo diedro  $\delta(\text{CS-SC})$  calculada con la aproximación UHF/6-31+G\*. Se muestra la curva análoga obtenida para la forma neutra (—▼—)

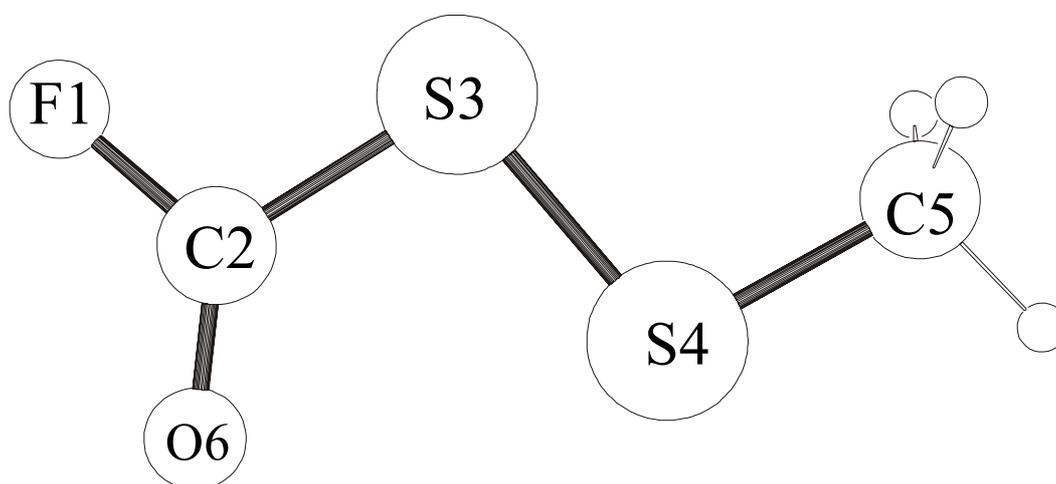
En contraste con la forma neutra, que mostró mínimos a valores cercanos de  $\delta(\text{CS}-\text{SC})$  de  $83^\circ$  y  $-83^\circ$  (formas enantioméricas),  $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$  posee un mínimo absoluto en su curva de energía potencial alrededor del ángulo diedro  $\delta(\text{CS}-\text{SC})=180^\circ$ . La zona de la curva de energía potencial alrededor de valores de  $\delta(\text{CS}-\text{SC})$  cercanos a  $0^\circ$ , resultó chata, con un mínimo poco pronunciado localizado a valores de  $\delta(\text{CS}-\text{SC})$  de aproximadamente  $20^\circ$ .

Por otro lado, las curva de energía potencial obtenida para la variación del ángulo diedro  $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))$  para  $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$  mostró un comportamiento similar al observado para la forma neutra. El mínimo de energías corresponde a una conformación *syn*,  $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))=0^\circ$ , con un segundo conformero estable correspondiente a la conformación *anti*,  $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))=180^\circ$ . La curva obtenida se muestra en la Figura 16.7.



**Figura 16.7.** Curva de energía potencial de  $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$  (—●—) en función de la variación del ángulo diedro  $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))$  calculada con la aproximación UHF/6-31+G\*. Se muestra la curva análoga obtenida para la forma neutra (—▼—)

Resulta de esta manera que dependiendo de los valores de ángulos diedros alrededor de los enlaces S–S y S–C(sp<sup>2</sup>), el radical catión FC(O)SSCH<sub>3</sub><sup>+</sup> puede presentarse en 4 conformaciones estables diferentes, llamadas syn-syn, syn-anti, anti-syn y anti-anti, dependiendo de la orientación relativa de los pares de enlaces S–S/C=O y C(sp<sup>2</sup>)–S/C(sp<sup>3</sup>)–S, respectivamente. La representación esquemática de estas formas se muestra en el Apéndice IV. La forma más estable correspondió al conformero syn-anti, esto es, en el proceso de ionización se retiene la conformación syn del enlace carbonilo respecto del enlace disulfuro, pero en el catión-radical los átomos del esqueleto molecular adoptan una estructura plana, con simetría molecular C<sub>s</sub> y una orientación anti alrededor del enlace disulfuro. Una representación esquemática de esta forma se muestra en la Figura 16.8.



**Figura 16.8.** Modelo molecular para el conformero syn-anti del radical catión FC(O)SSCH<sub>3</sub><sup>+</sup> (simetría molecular C<sub>s</sub>) calculado al nivel UHF/6-31+G\*

Tomando las estructuras iniciales que resultaron mínimos para el cálculo HF/6-31+G\* se realizaron cálculos de optimización de geometría y de frecuencias normales de vibración utilizando otros métodos de cálculo (B3PW91 y MP2) y conjuntos de funciones bases más extendidas (6-31++G\*\* y 6-311++G\*\*). Las energías relativas obtenidas para las cuatro formas que resultaron ser mínimos en la superficie de energía potencial del FC(O)SSCH<sub>3</sub><sup>+</sup> se muestran en la Tabla 16.5.

**Tabla 16.5.** Energías relativas calculadas para las distintas conformaciones de  $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$  utilizando diversos métodos de aproximación teórica

	UHF		UB3PW91		UMP2	
	6-31++G**	6-311++G**	6-31++G**	6-311++G**	6-31++G**	6-311++G**
<b>syn-anti</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>anti-anti</b>	2,57	2,45	1,60	1,56	2,00	2,02
<b>syn-syn</b>	4,38	4,35	3,92	3,86	4,43	4,30
<b>anti-syn</b>	8,32	8,08	6,50	6,21	6,52	6,27

Tomando en consideración la energía electrónica calculada para la forma más estable syn-anti de  $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$ , se derivó un valor de energía de ionización adiabática de 9,1 eV para el método de cálculo UB3PW91 y 9,0 eV para el método UMP2 con la base 6-311++G\*\*, mientras que utilizando el nivel de aproximación UHF/6-311++G\*\* el valor obtenido fue algo menor a los anteriores alcanzando un valor de 8,5 eV.

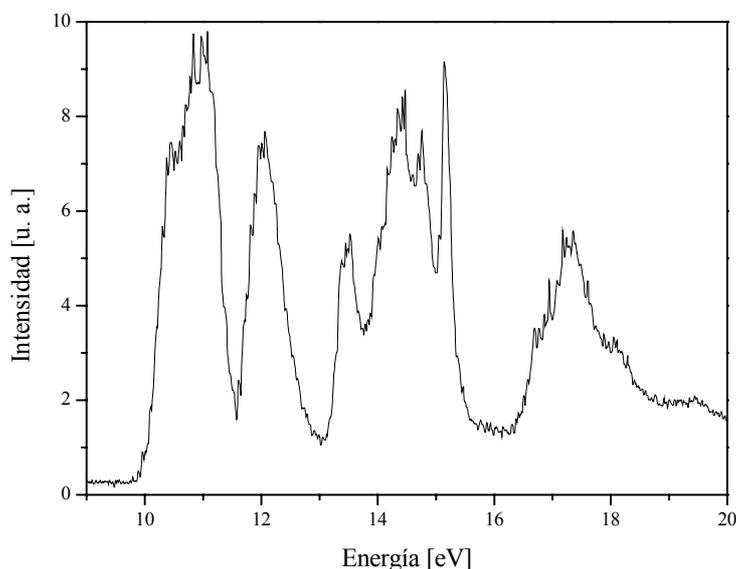
El valor para la energía de ionización vertical obtenida de la medida de espectro fotoelectrónico fue de 9,0 eV. Se estimó un valor teórico para esta magnitud mediante el cálculo de la energía electrónica de la forma radical cationica para la geometría correspondiente a la forma estable en la curva de energía potencial para la forma neutra. Se simula de esta manera un proceso del tipo Frank-Condon o una transición vertical. Los valores de energía de ionización vertical obtenidas para los métodos UB3PW91 y UMP2, utilizando el conjunto base 6-311++G\*\* fueron 9,8 y 9,6 eV, respectivamente.

Además del cambio dramático en el valor del ángulo diedro  $\delta(\text{CS}-\text{SC})$  cuando se pasa de la forma neutra de  $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3$  a la forma cargada, los cálculos químico cuánticos mostraron diferencias en algunas distancias y ángulos de enlace. Así, los enlaces S-S y C-F muestran un acortamiento de cerca de 0,04 Å y 0,05 Å respectivamente, mientras que el enlace S-C(sp<sup>3</sup>) resulta ser 0,08 Å más largo en el  $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$ . Por su parte, los ángulos de enlace S-S-C(sp<sup>3</sup>) y S-C=O exhiben menores valores; entre 5 y 6 grados, en la forma cargada, respecto de la forma neutra. En el Apéndice IV se muestran los parámetros geométricos calculados para las formas radical cationicas de  $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$  utilizando distintos métodos de aproximación teórica (UHF, UB3PW91 y UMP2 con el conjunto de funciones base 6-311++G\*\*). Los cambios mencionados en la geometría molecular traen aparejados cambios en los

modos normales de vibración. Los desplazamientos más importantes en los valores de frecuencias vibracionales calculadas entre las formas neutra y cargada de  $\text{FC(O)SSCH}_3$  corresponden a los modos de estiramiento  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{C-F})$  y  $\nu(\text{S-S})$ . Estos modos se encuentran desplazados hacia mayores valores de frecuencia en el espectro vibracional calculado para  $\text{FC(O)SSCH}_3^{++}$ , en concordancia con las diferencias observadas en las respectivas distancias de enlace. En el Apéndice IV se muestran los resultados provenientes del cálculo de frecuencias (UHF y UB3PW91 con el conjunto de funciones base 6-311++G\*\*) para la forma syn-anti  $\text{FC(O)SSCH}_3^{++}$ .

### 16.10 Espectro fotoelectrónico de $\text{FC(O)SSSC(O)F}$

El espectro fotoelectrónico de  $\text{FC(O)SSSC(O)F}$  se presenta en la Figura 16.9, mientras que en la Tabla 16.6 se muestran los valores de las energías de ionización experimentales, como así también aquellos obtenidos mediante cálculos químico cuánticos a los niveles HF/6-31+G\* y ROVGF/6-31G.



**Figura 16.9.** Espectro fotoelectrónico de  $\text{FC(O)SSSC(O)F}$  en fase gaseosa

La simetría  $C_2$  que presenta la conformación más estable de la molécula de  $\text{FC(O)SSSC(O)F}$  permite clasificar los orbitales moleculares como orbitales

simétricos (A) o antisimétricos (B) con respecto al eje de simetría  $C_2$ . En la Tabla 16.6 se muestra la asignación propuesta para las bandas observadas en el espectro fotoelectrónico siguiendo esta clasificación.

**Tabla 16.6.** Energías de ionización (EI) experimentales (eV) y calculadas *via* el Teorema de Koopmans ( $-\epsilon_j$ ) (HF/6-31+G\*) y con el método de los funcionales de Green (ROVGF/6-31G) (eV), conjuntamente con la asignación de bandas propuestas para *syn* FC(O)SSSC(O)F

Experimental EI [eV]	HF/6-31+G* ( $-\epsilon_j$ ) <sup>c</sup> [eV]	ROVGF/6-31G <sup>a,b</sup> EI [eV] <sup>c</sup>	Asignación
17,3			
16,9	18,0	15,6 (0,89)	
15,1	17,5	15,1 (0,89)	lp <sup>A</sup> <sub>F</sub>
14,8	16,6	14,8 (0,88)	$\pi_{C=O}$
	16,5	14,8 (0,88)	
14,4	15,7	14,3 (0,90)	lp <sup>B</sup> <sub>F</sub>
13,5	15,0	13,5 (0,90)	lp <sup>A</sup> <sub>S</sub>
12,1	14,2	12,3 (0,90)	lp <sup>B</sup> <sub>O</sub>
	13,9	12,1 (0,90)	lp <sup>A</sup> <sub>O</sub>
11,0	12,0	10,7 (0,92)	lp <sup>A</sup> <sub>S4</sub>
10,8	12,1	10,6 (0,92)	lp <sup>B</sup> <sub>S</sub>
10,5	12,1	10,5 (0,92)	lp <sup>B</sup> <sub>S4</sub>

<sup>a</sup> En paréntesis se da el valor de fuerza del oscilador (Pole strength) calculado, <sup>b</sup> Geometría calculada al nivel de aproximación HF/6-31+G\*, <sup>c</sup>  $\epsilon_j$  energía SCF del orbital j-ésimo.

La primer señal observada en el espectro fotoelectrónico de FC(O)SSSC(O)F corresponde a una banda ancha que abarca la zona del espectro comprendida entre aproximadamente 10,0 y 11,6 eV. Teniendo en cuenta la resolución utilizadas para las medidas, esta banda puede separarse en otras tres centradas a 10,4, 10,8 y 11,1 eV. De acuerdo con el análisis de población orbital, las primeras dos bandas están relacionadas con orbitales de simetría B, mientras que la tercera de ellas se asignó a un orbital de simetría A. Los tres orbitales correspondientes están localizados principalmente sobre los átomos de azufre. El método de cálculo ROVGF/6-31G predice la existencia de tres bandas con energías de ionización muy cercanas: 10,5; 10,6 y 10,7 eV. Se realizó un análisis de población de carga de Mulliken para las especies neutra y cargada, cuyos resultados se muestran en la Tabla 16.7.

**Tabla 16.7.** Cargas atómicas de Mülliken para la molécula neutra y la forma radical catiónica de FC(O)SSSC(O)F calculadas al nivel UMP2/6-31+G\*

	Átomo <sup>b</sup>									CAT <sup>c</sup>
	F <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	O <sub>8</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	F <sub>7</sub>	C <sub>6</sub>	O <sub>9</sub>	
FC(O)SSSC(O)F	-0,30	0,43	-0,37	0,23	0,02	0,23	-0,30	0,43	-0,37	0
FC(O)SSSC(O)F <sup>•+</sup>	-0,25	0,48	-0,33	0,35	0,38	0,39	-0,25	0,49	-0,26	+1
$\Delta q$ <sup>b</sup>	0,05	0,05	0,04	0,12	0,36	0,16	0,05	0,06	0,11	+1

<sup>a</sup>Carga atómica total. <sup>b</sup>Para la numeración de los átomos ver Figura 16.10 <sup>c</sup> $\Delta q = q_{(\text{FC(O)SSSC(O)F}^{\bullet+})} - q_{(\text{FC(O)SSSC(O)F})}$

Como puede observarse, luego de la primera ionización de FC(O)SSSC(O)F se produce un notable incremento de la carga soportada por el átomo de azufre central del grupo trisulfuro –SSS–. Los valores para las energías de ionización más bajas reportados para trisulfuros relacionados muestran acuerdo con los resultados obtenidos. Por ejemplo, para CH<sub>3</sub>SSSCH<sub>3</sub> se reportaron los siguientes valores de energías de ionización adiabáticas 8,7; 9,1 y 11,1 eV, mientras que para el derivado perfluorado CF<sub>3</sub>SSSCF<sub>3</sub>, los valores reportados fueron 10,2; 12,8 y 13,5 eV [30]. En primer lugar, es importante notar la presencia de tres bandas en la zona de baja energía para compuestos conteniendo el grupo –SSS–. Otra característica saliente es el efecto que ejercen los grupos enlazados a los átomos de azufre extremos. Se observa que grupos dadores o donantes de electrones, como el metilo, provocan una disminución notable del valor de energía de ionización de los electrones pares libres localizados sobre los átomos de azufre.

El análisis de compuestos del tipo RSSSR simétricamente sustituidos debe dar cuenta de la equivalencia entre los átomos de azufre unidos al grupo R. Para el caso de FC(O)SSSC(O)F, esta equivalencia podría ser la responsable de la alta intensidad observada en el espectro fotoelectrónico de la banda centrada en 10,8 eV, asignada a la ionización de electrones  $lp_s^B$  de los átomos de azufre S–C(O)F.

Debido a la simetría molecular de FC(O)SSSC(O)F y su similitud con el FC(O)SCL, la asignación de las bandas del espectro fotoelectrónico del FC(O)SSSC(O)F resultó relativamente sencilla. La banda ancha centrada en 12,1 eV es asignada, con ayuda de los cálculos químico cuánticos, como debida a la ionización de electrones provenientes de los orbitales no enlazantes centrados en los átomos de

oxígeno del enlace carbonilo, con una contribución importante de orbitales atómicos del tipo 3p de los átomos de azufre terminales del enlace –SSS–. Los cálculos ROVGF/6-31G predicen la existencia de dos transiciones de similar intensidad a 12,1 y 12,3 eV, correspondientes a orbitales de simetría A y B, respectivamente.

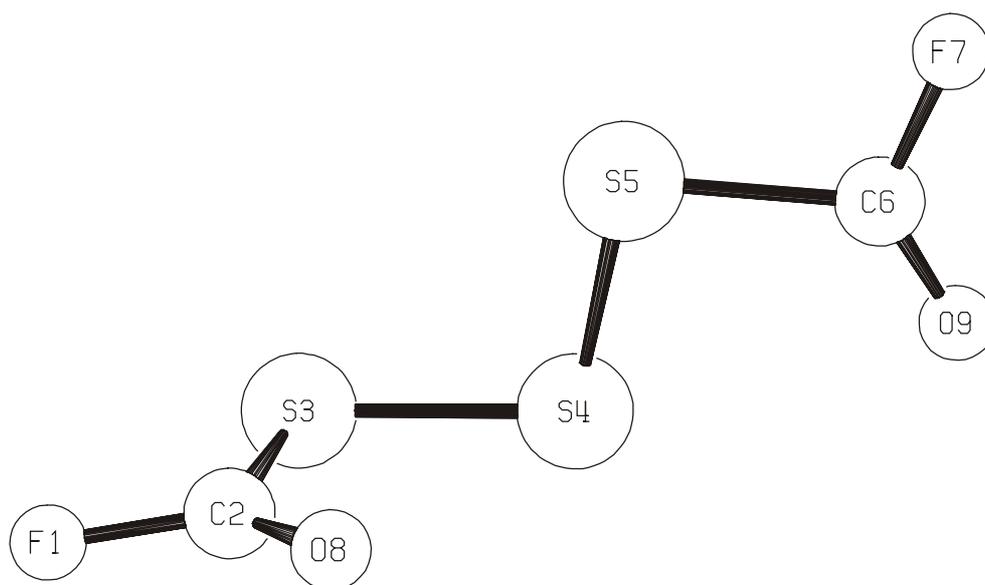
La zona del espectro fotoelectrónico comprendida entre 13 y 16 eV es dominada por una serie de transiciones que no pueden resolverse de una manera clara, pudiendo, no obstante, distinguirse 4 bandas. La primera de ellas, localizada a 13,5 eV se corresponde con una banda predicha a 13,5 eV mediante la aproximación de las funciones de Green, y se asigna a una ionización del orbital  $lp^A_S$  de los átomos de azufre unidos al grupo –C(O)F. La siguiente banda, a 14,4 eV es asignada a la ionización de electrones pares libres que ocupan un orbital de simetría B centrado en los átomos de flúor del grupo fluorocarbonilo. La siguiente banda del espectro fotoelectrónico a 14,8 eV puede deberse a la ionización de electrones localizados en los orbitales enlazantes de tipo  $\pi$  del enlace carbonilo. Los cálculos químico cuánticos predicen dos bandas muy cercanas, a 14,8 y 14,8 eV para los enlaces carbonilos, debido a posibles desviaciones de la simetría molecular  $C_2$  que resulta de la optimización molecular. Finalmente se observó una banda muy estrecha centrada en 15,1 eV que es asignada a un orbital del tipo  $lp^A_F$ , esto es, un par libre centrado en el átomo de flúor. Es importante recordar que la banda correspondiente de FC(O)SCL apareció en el fotoelectrónico como una señal muy estrecha a 15,4 eV.

Para valores de energía por encima de 16 eV, el espectro está dominado por una banda ancha y poco resuelta que impidió posteriores asignaciones.

### 16.11 El radical catión FC(O)SSSC(O)F<sup>+</sup>

La estructura obtenida para la forma radical catiónica más estable de FC(O)SSSC(O)F se muestra en la Figura 16.10.

Mientras uno de los ángulos diedros  $\delta(\text{CS-SS})$  mantiene la conformación gauche, alrededor de los enlaces C–S con  $\delta(\text{CS-SS}) \approx 82^\circ$ , el segundo adopta una orientación netamente anti, con un ángulo diedro  $\delta(\text{CS-SS}) = 180^\circ$ . Al igual que lo mencionado para las especies FC(O)SCL y FC(O)SSCH<sub>3</sub>, se retiene la orientación syn del doble enlace C=O y el enlace disulfuro.



**Figura 16.10.** Modelo molecular para el conformero syn-anti del radical catión  $\text{FC(O)SSSC(O)F}^{++}$  calculado al nivel UHF/6-31+G\*

Asimismo, las distancias y ángulos de enlace que se ven más afectados por la ionización corresponden, como se esperaba, al grupo  $-\text{SC(O)F}$  que cambia su orientación adoptando un ángulo diedro  $\delta(\text{CS}-\text{SS})= 180^\circ$ . Así, se observa un alargamiento del enlace S-C de  $0,05 \text{ \AA}$ , mientras que los enlaces carbonilo y C-F se acortan en  $0,01 \text{ \AA}$  y  $0,03 \text{ \AA}$ , respectivamente. La totalidad de los parámetros geométricos calculados para el radical catión  $\text{FC(O)SSSC(O)F}^{++}$  en su conformación de menor energía se muestran en el Apéndice IV.

## 16.12 Conclusiones

El valor más bajo encontrado para la energía de ionización de las especies  $\text{FC(O)SCI}$ ,  $\text{FC(O)SSCH}_3$  y  $\text{FC(O)SSSC(O)F}$  corresponde a la ionización de un electrón formalmente localizado en un orbital par libre del átomo de azufre. Los valores de energías de ionización verticales derivados fueron  $10,7$ ,  $9,0$  y  $10,5 \text{ eV}$ , respectivamente. El valor de la energía de ionización del átomo de azufre unido al grupo  $-\text{C(O)F}$  mostró ser alto, debido a la resonancia electrónica extendida en todo el grupo  $-\text{SC(O)F}$  que estabiliza dicho orbital. En los espectros fotoelectrónicos de  $\text{FC(O)SSCH}_3$  y  $\text{FC(O)SSSC(O)F}$  la señal ubicada a menores energías pudo separarse

en dos y tres bandas, correspondientes a la ionización de electrones ubicados en los diferentes átomos de azufre.

Luego de la ionización la geometría de la especie radical catiónica  $\text{FC(O)SSCH}_3^+$  sufre un cambio drástico respecto de aquella correspondiente a la especie neutra. El ángulo diedro  $\delta(\text{CS-S})$  de  $\text{FC(O)SSCH}_3$  pasa de un valor cercano a  $80^\circ$  en la especie neutra (conformación gauche) a una conformación anti en el radical catión ( $\delta(\text{CS-S}) = 180^\circ$ ). De manera similar, la simetría molecular  $C_{2v}$  de  $\text{FC(O)SSSC(O)F}$  se pierde luego de la ionización, para formar un radical catión con simetría molecular  $C_1$  y orientaciones anti y gauche alrededor de los enlaces C-S.

### 16.13 Referencias

- [1] Watanabe, K.; Nakayama, T.; Mottl, J., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1962**, 2, 369-382.
- [2] Nagata, S.; Yamabe, T.; Fukui, K., Electronic spectra of thioacetic acid and its ethyl ester. *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, (22), 2335-2340.
- [3] Sweigart, D. A.; Turner, D. W., Lone pair orbitals and their interactions studied by photoelectron spectroscopy. I. Carboxylic acids and their derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, (16), 5592-5598.
- [4] Klapstein, D., The He(I) photoelectron spectra of some conjugated carbonyl acetylene compounds,  $\text{HCCC(O)X}$ ,  $X = \text{H, F, Cl, OH, CH}_3$ . *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1987**, 42, (2), 149-160.
- [5] Wittel, K.; Bock, H.; Haas, A.; Pflugler, K. H., Photoelectron Spectra and Molecular Properties XLVII.  $\text{F}_3\text{C}$ -substituted Mercury Compounds. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1975**, 7, 365-376.
- [6] Haas, A.; Reinke, H., Halogenocarbonylschwefel-pseudohalogenide. *Angew. Chem.* **1967**, 79, (15), 687-688.
- [7] Della Védova, C. O.; Haas, A., Synthese und Charakterisierung von Halogencarbonylmercapto-Verbindungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 145-151.
- [8] Della Védova, C. O.; Haas, A., Preparation and properties of fluorocarbonylsulfenyl compounds. *J. Fluorine Chem.* **1989**, 45, (1), 75.

- 
- [9] Koopmans, T., Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, 1, (1-6), 104-113.
- [10] Walsh, A. D., The Electronic Orbitals, Shapes, and Spectra of Polyatomic Molecules. Part I.  $AH_2$  Molecules. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2260-2266.
- [11] Walsh, A. D., The Electronic Orbitals, Shapes, and Spectra of Polyatomic Molecules. Part II. Non-hydride  $AB_2$  and BAC Molecules. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2266-2286.
- [12] Della Védova, C. O. Estudios espectroscópicos de infrarrojo y Raman en compuestos moleculares. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1983.
- [13] Della Vedova, C. O.; Jubert, A.; Piro, O. E.; Varetti, E. L.; Aymonino, P. J., Vibrational and thermodynamic properties of fluorocarbonylsulfenylchloride (FCOSCl). *J. Fluorine Chem.* **1982**, 21, (1), 90.
- [14] Mack, H.-G.; Oberhammer, H.; Della Védova, C. O., Conformational Properties and Gas-Phase Structure of (Fluorocarbonyl)sulfenyl Chloride, FC(O)SCl. Electron Diffraction, Vibrational Analysis, and ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, (11), 4238-4241.
- [15] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Boese, R., Structural analysis, matrix Raman spectra, syn-anti photoisomerization and pre-resonance Raman effect of fluorocarbonylsulfenyl chloride, FC(O)SCl. *J. Mol. Struct.* **1999**, 513, 101-108.
- [16] Fantoni, A. C.; Della Védova, C. O., Microwave spectrum and conformational properties of methylfluorocarbonyl disulphide, FC(O)SSCH<sub>3</sub>. *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, 154, (2), 240-245.
- [17] Della Védova, C. O., On the Transferability of Conformation in FC(O)S-containing Compounds: conformation and Properties of Methylfluorocarbonyl Disulphide FC(O)SSCH<sub>3</sub>. *Spectrochim. Acta* **1991**, 47A, (11), 1619-1626.
- [18] Della Védova, C. O., On the conformational problem in trisulphides: preparation, properties and conformational analyses of bis(fluorocarbonyl)trisulphide, FC(O)SSSC(O)F. *Spectrochim. Acta* **1990**, 46A, (7), 1065-1072.
- [19] Pernice, H.; Berkei, M.; Henkel, G.; Willner, H.; Argüello, G. A.; McKee, M. L.; Webb, T. R., Bis(fluoroformyl)trioxide, FC(O)OOOC(O)F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2843-2846.
- [20] Delwiche, J.; Natalis, P., Photoelectron spectrometry of hydrogen sulfide. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 5, (9), 564-566.

- 
- [21] Baltzer, P.; Karlsson, L.; Lundqvist, M.; Wannberg, B.; Holland, D. M. P.; MacDonald, M. A., An experimental study of the valence shell photoelectron spectrum of hydrogen sulphide. *Chem. Phys.* **1995**, 195, (1-3), 403-422.
- [22] Wagner, G.; Bock, H., Die Delokalisation von Schwefel-Elektronenpaaren in Alkylsulfiden und -disulfiden. *Chem. Ber.* **1974**, 107, 68-77.
- [23] Warren, J. W., *Nature* **1950**, 165, 810.
- [24] Klapstein, D.; O'Brien, R. T., The He(I) photoelectron spectra of carbonyl compounds. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 683.
- [25] Della Védova, C. O.; Furlong, J. J. P.; Mack, H.-G., Experimental and theoretical evidence of decrease of both the enthalpy difference and the isomerization barrier of some thioester compounds when the molecular ion is formed. *J. Mol. Struct.* **1994**, 317, (1-2), 165-169.
- [26] Walsh, A. D., The Electronic Orbitals, Shapes, and Spectra of Polyatomic Molecules. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2260.
- [27] Kimura, K.; Osafune, K., Photoelectron spectroscopy study of skew compounds. III. N,N-Dimethylhydrazine, dimethyl peroxide, and dimethyl disulfide. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1975**, 48, (9), 2421-2427.
- [28] Cullen, W. R.; Frost, D. C.; Vroom, D. A., Ionization potentials of some sulfur compounds. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, (8), 1803-1805.
- [29] Li, W. K.; Chiu, S. W.; Ma, Z. X.; Liao, C. L.; Ng, C. Y., Adiabatic ionization energy of CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, (11), 8440-8444.
- [30] Hobrock, B. G.; Kiser, R. W., Electron Impact Investigation of Sulfur Compounds. III. 2-Thiapropane, 3-Thiapentane, and 2,3,4-Trithiapentane. *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, (6), 1283-1286.