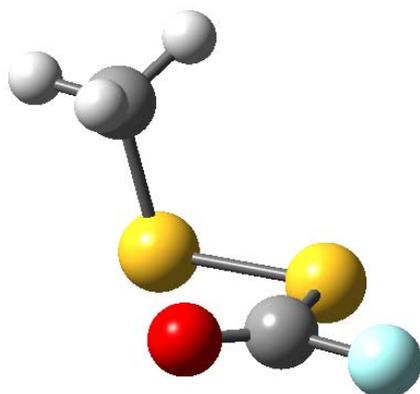


**6. DISULFURO DE METILO Y FLUOROCARBONILO,  
FC(O)SSCH<sub>3</sub>**





## 6.1 Motivación

Si bien el disulfuro de metilo y fluorocarbonilo, FC(O)SSCH<sub>3</sub>, fue objeto de trabajos de investigación previos en nuestro grupo, en el marco de este trabajo de tesis, el interés por el estudio de las características estructurales y conformacionales de esta molécula en su estado electrónico fundamental surgió por las siguientes razones:

1. El análisis de los resultados experimentales disponibles no resuelve unívocamente la cuestión suscitada acerca de la ocurrencia de equilibrio conformacional a temperatura ambiente entre las formas *syn* y *anti*.
2. Se midió el espectro fotoelectrónico de FC(O)SSCH<sub>3</sub> y para su correcta interpretación es menester conocer las características de la superficie de energía potencial de la molécula en su estado electrónico basal.
3. La molécula resulta *a priori* ser un interesante modelo para el estudio de sistemas complejos que presentan fenómenos de resonancia e hiperonjugación electrónica a través de enlaces disulfuros, pares libres y dobles enlaces.

No se habían realizado estudios utilizando cálculos químico cuánticos para esta molécula. Así, se llevó a cabo un extenso estudio estructural y conformacional de FC(O)SSCH<sub>3</sub> utilizando una batería de técnicas y métodos derivados de la química computacional, que fueron contrastados con los resultados experimentales disponibles.

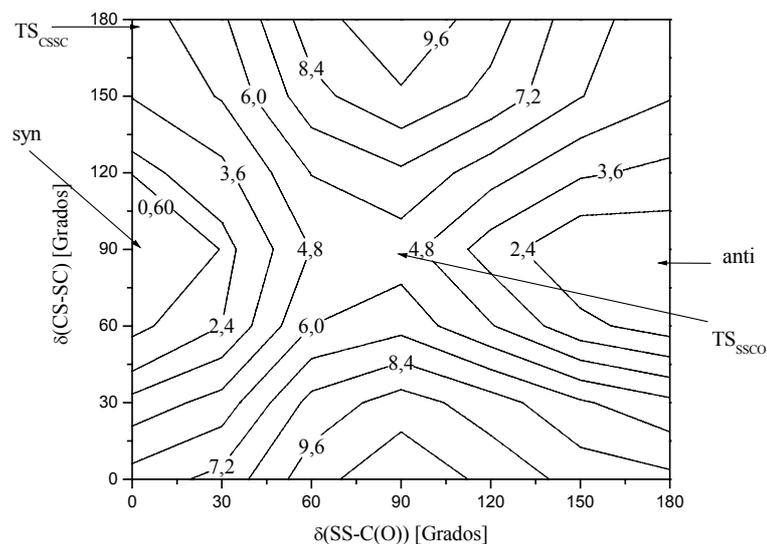
## 6.2 Introducción

La síntesis de disulfuro de metilo y fluorocarbonilo; FC(O)SSCH<sub>3</sub>, a partir de FC(O)SCl y CH<sub>3</sub>SH, conjuntamente con su caracterización espectroscópica (<sup>13</sup>C y <sup>19</sup>F RMN, IR y espectro de masa) se reportaron por primera vez en el año 1991 por Della Védova y Haas [1]. Sus propiedades conformacionales y vibracionales fueron estudiadas mediante la utilización de técnicas espectroscópicas de infrarrojo (gas y matrices) y Raman (líquido) [2]. También se reportó tempranamente un estudio estructural de esta molécula a partir del análisis de su espectro de microondas [3]. A partir de esta extensa evidencia experimental, se encontró que la especie presenta

simetría molecular  $C_1$ , con orientación gauche de sus enlaces C–S con un ángulo diedro  $\delta(\text{CS–SC}) = 83,5(15)^\circ$ . La molécula mostró poseer una conformación syn para la orientación relativa del enlace simple S–S y el enlace doble C=O, con un ángulo diedro  $\delta(\text{SS–C(O)}) = 0^\circ$ . No obstante, a partir de la información experimental disponible, no pudo descartarse inequívocamente la presencia de un segundo conformero menos estable, adoptando una conformación anti;  $\delta(\text{SS–C(O)}) = 180^\circ$ . No existen estudios teóricos utilizando herramientas de la mecánica cuántica que ayuden a resolver o arrojen claridad acerca de esta cuestión.

### 6.3 Estudio teórico del espacio conformacional

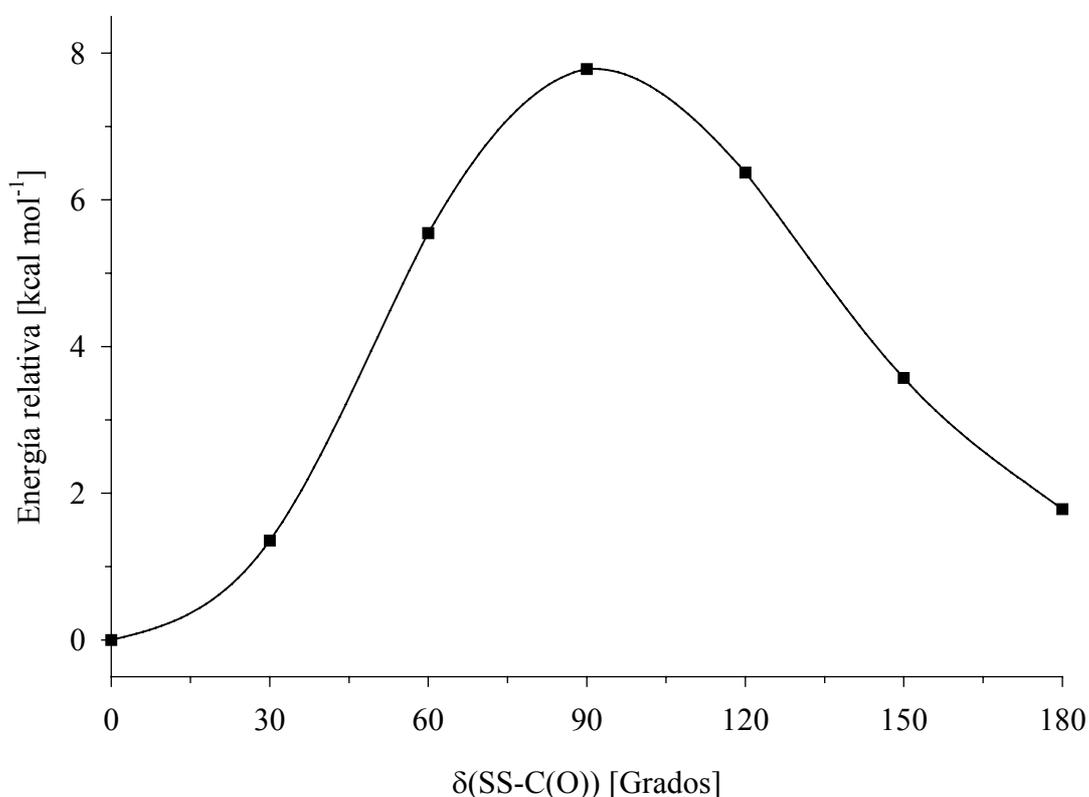
Se obtuvo un barrido bidimensional de la superficie de energía potencial del estado electrónico fundamental de FC(O)SSCH<sub>3</sub> variando simultáneamente los ángulos diedros  $\delta(\text{SS–C(O)})$  y  $\delta(\text{CS–SC})$ . Se utilizó el método de cálculo HF/6-31G para calcular la energía electrónica de estructuras optimizadas de FC(O)SSCH<sub>3</sub> variando ambos ángulos diedros en pasos de 30 grados. La representación de estos resultados como curvas de contornos isoenergéticos se muestra en la Figura 6.1.



**Figura 6.1.** Curvas de contornos isoenergéticos calculadas con el nivel HF/6-31G, para la variación simultánea de los ángulos diedros  $\delta(\text{SS–C(O)})$  y  $\delta(\text{CS–SC})$  de FC(O)SSCH<sub>3</sub>. Se indica la región de la superficie donde se localizan los mínimos correspondientes a los conformeros syn y anti y a los estados de transición (TS) rotacionales

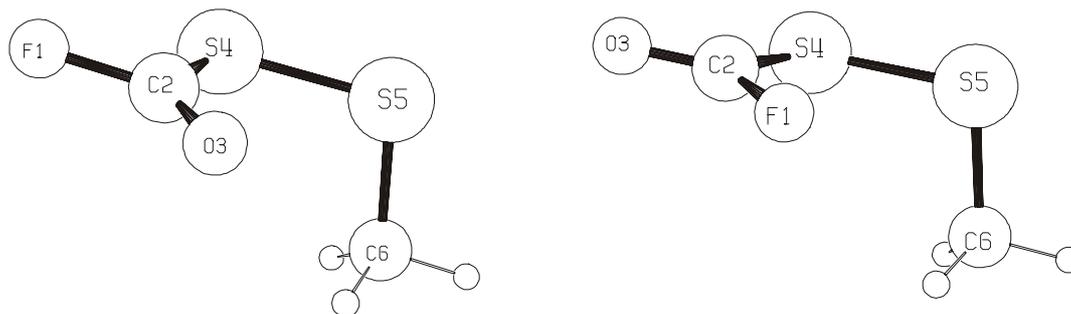
Se observó claramente la ocurrencia de mínimos para valores de ángulo diedro  $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))$  iguales a  $0^\circ$  y  $180^\circ$ , que corresponden respectivamente a las conformaciones syn y anti. La variación alrededor del ángulo diedro  $\delta(\text{CS}-\text{SC})$  muestra también dos mínimos, que corresponden a formas enantioméricas caracterizadas por valores de  $\delta(\text{CS}-\text{SC})$  de aproximadamente  $80^\circ$  y  $-80^\circ$  (este último valor no se muestra en la Figura 6.1). En la

Figura 6.2 se muestra la curva de energía potencial que se obtuvo para la variación del ángulo diedro  $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))$  utilizando el método HF/6-31+G\*.



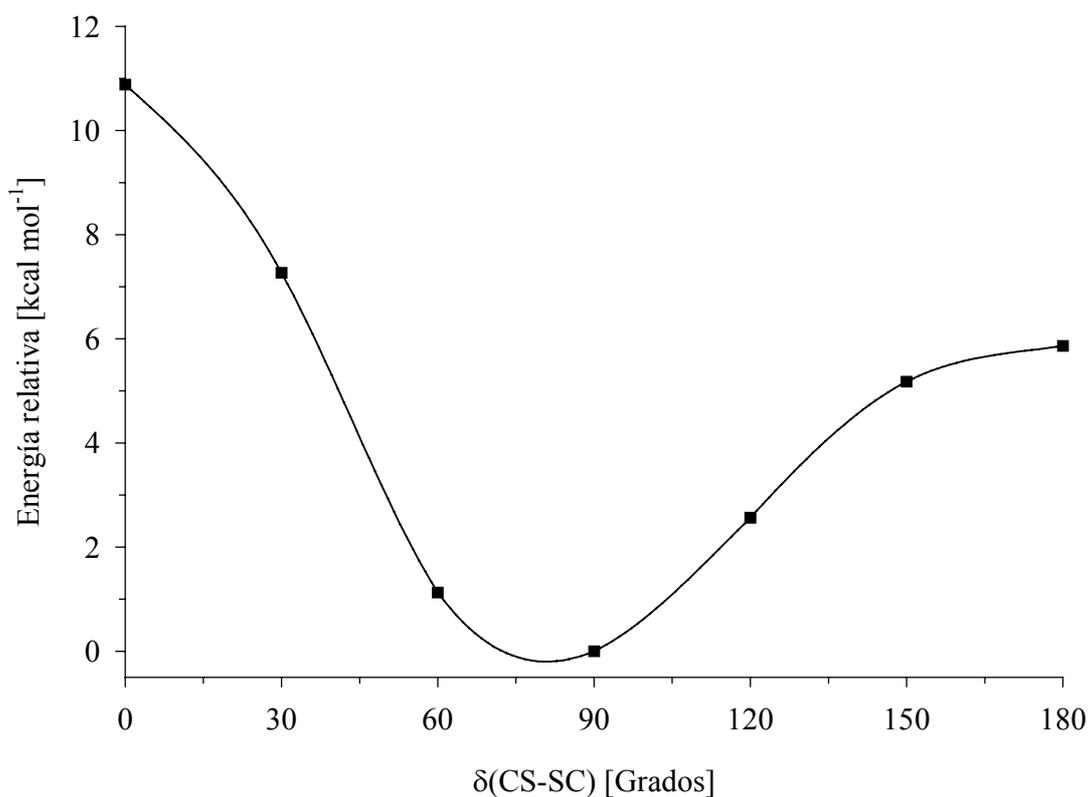
**Figura 6.2.** Curva de energía potencial de FC(O)SSCH<sub>3</sub> en función de la variación del ángulo diedro  $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))$  calculada con la aproximación HF/6-31+G\*

La curva mostró dos mínimos, correspondientes a las conformaciones syn y anti, según la orientación relativa de los enlaces S-S y C=O. El primero de estos mínimos correspondió a la conformación más estable de FC(O)SSCH<sub>3</sub>. La representación esquemática para las formas syn y anti se muestra en la Figura 6.3.



**Figura 6.3.** Modelos moleculares de las formas syn (izquierda) y anti (derecha) para FC(O)SSCH<sub>3</sub>

De manera similar, en la Figura 6.4 se muestra la curva de energía potencial obtenida con el nivel HF/6-31+G\* para la variación del ángulo diedro alrededor del enlace disulfuro.



**Figura 6.4.** Curva de energía potencial de FC(O)SSCH<sub>3</sub> en función de la variación del ángulo diedro  $\delta(\text{CS-SC})$  calculada con la aproximación HF/6-31+G\*

Así, la estructura molecular preferida corresponde a una orientación gauche de los enlaces C–S, con un valor de ángulo diedro  $\delta(\text{CS–SC})$  algo menor a 90 grados.

A partir de las coordenadas cartesianas que se obtuvieron para los mínimos de las curvas de energía potencial, se realizaron cálculos de optimización para la geometría y de frecuencias normales de vibración utilizando, además del método HF, las aproximaciones B3PW91 y MP2 con conjuntos de funciones bases más extendidas. Las energías relativas ( $\Delta E = E_{\text{anti}} - E_{\text{syn}}$ ) que se obtuvieron para ambos conformeros utilizando diferentes niveles de cálculo se muestran en la Tabla 6.1.

**Tabla 6.1.** Energías relativas ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) para las conformaciones más relevantes de FC(O)SSCH<sub>3</sub> obtenidas utilizando distintos niveles de aproximación teórica

	HF		B3PW91		MP2	
	6-31++G**	6-311++G**	6-31++G**	6-311++G**	6-31++G**	6-311++G**
<b>syn</b>	0	0	0	0	0	0
<b>anti</b>	1,82	1,74	1,45	1,48	2,29	2,16
<b>TS<sub>SSCO</sub></b>	7,65	7,53	8,76	8,66	8,71	8,50
<b>TS<sub>CS SC</sub></b>	5,94	5,76	5,74	5,67	6,84	6,91

Todos los métodos de cálculo utilizados predicen que el conformero syn corresponde a la forma más estable de FC(O)SSCH<sub>3</sub>. Se advierte que para un mismo método de cálculo, ambos conjuntos de funciones bases utilizadas (6-31++G\*\* y 6-311++G\*\*) arrojan valores de  $\Delta E$  similares. No obstante, se encuentran diferencias entre los distintos métodos de cálculo utilizados para la estimación de  $\Delta E$ . En efecto, la diferencia de Energía Libre de Gibbs,  $\Delta G^0$ , calculada según el método B3PW91/6-311++G\*\* fue de 1,40  $\text{kcal mol}^{-1}$  (notablemente cercano al valor de  $\Delta E^0$  listado en la Tabla 6.1). A temperatura ambiente se espera una relación de concentraciones entre las formas syn y anti de aproximadamente 91:9. En cambio, si se utiliza el valor que arroja el método MP2/6-311++G\*\*, la concentración relativa de la forma menos estable decae a un valor por debajo del 3 %, cercano al límite de detección para el método de espectroscopia de infrarrojo utilizado en los estudios experimentales.

A fin de resolver esta discrepancia, se llevaron a cabo cálculos teóricos de mayor nivel de sofisticación utilizando el método CCSD(T)/6-311++G\*\* para el cálculo de energías de ambos conformeros, obteniéndose un valor de  $\Delta E^0$  de 2,03 kcal

mol<sup>-1</sup>. Este valor es muy cercano al obtenido utilizando el método MP2, por lo que la contribución máxima esperable para la forma menos estable a temperatura ambiente es de un 3 %.

En la Tabla 6.1 también se muestran las energías obtenidas para los estados de transición (caracterizados como puntos de ensilladura en la superficie de energía potencial por mostrar una frecuencia negativa) que conectan estructuras que son mínimos en la superficie de energía potencial. El estado de transición TS<sub>SSCO</sub> conecta las conformaciones syn y anti de FC(O)SSCH<sub>3</sub> y posee un ángulo diedro  $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))$  de alrededor de 90°, dependiendo del método de cálculo utilizado. El estado de transición para la rotación alrededor del enlace disulfuro S-S corresponde a una conformación con orientación relativa anti de los enlaces C-S, con un ángulo diedro  $\delta(\text{CS}-\text{SC})$  de 180°. Por su parte, la estructura con un ángulo diedro  $\delta(\text{CS}-\text{SC})=0^\circ$  no resultó corresponder a un estado de transición, probablemente debido a efectos de repulsión estérica entre los grupos -CH<sub>3</sub> y -FC(O). Los datos reportados para los valores de la energía correspondientes a barreras de transición de torsiones alrededor de enlaces disulfuros son muy escasos. Para el compuesto más sencillo de la serie HSSH, a partir del análisis de la banda correspondiente al modo de torsión alrededor del enlace disulfuro aparecida en el espectro de infrarrojo lejano, Regington [4] estimó una barrera de rotación de 6,9 kcal mol<sup>-1</sup>, valor que puede considerarse como un promedio entre las barreras correspondientes a los estados de transición syn ( $\delta(\text{HS}-\text{SH})=0^\circ$ ) y anti ( $\delta(\text{HS}-\text{SH})=180^\circ$ ) de HSSH. En el caso de CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> se reportó un valor de 5,8 kcal mol<sup>-1</sup> para la energía del estado de transición con simetría C<sub>2h</sub>, correspondiente a una orientación anti ( $\delta(\text{CS}-\text{SC})=180^\circ$ ), estimado con el modelo de cálculo G2 [5]. El valor correspondiente obtenido para el estado de transición de anti FC(O)SSCH<sub>3</sub> al nivel B3PW91/6-311++G\*\* fue de 5,7 kcal mol<sup>-1</sup>.

#### 6.4 Estructura en fase gaseosa

En la Tabla 6.2 se muestran valores de los parámetros geométricos de FC(O)SSCH<sub>3</sub> calculados a los niveles HF, B3PW91 y MP2 utilizando el conjunto de funciones bases 6-311++G\*\*, conjuntamente con los resultados del análisis del espectro de microondas previamente reportados [3].

**Tabla 6.2.** Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados), constantes rotacionales (MHz) y momento dipolar (Debye) calculados para syn FC(O)SSCH<sub>3</sub> utilizando modelos teóricos. Se muestran los valores derivados del análisis del espectro de microondas <sup>a</sup>

	HF <sup>b</sup>	B3PW91 <sup>b</sup>	MP2 <sup>b</sup>	Experimental <sup>c</sup>
C-F	1,313	1,352	1,357	1,346
C=O	1,158	1,178	1,187	1,180
S-C2	1,772	1,779	1,769	1,767
S-S	2,059	2,067	2,062	2,035
S-C6	1,814	1,817	1,805	1,810
(C-H) promedio	1,080	1,090	1,091	1,035
F-C=O	122,4	122,5	122,3	124,0(5,0)
S-C=O	129,7	130,6	130,3	130,5(1,0)
S-S-C2	102,5	102,2	100,0	97,6(1,5)
S-S-C6	102,3	102,1	100,5	108,2(1,0)
(S-C-H) promedio	109,1	110,3	109,4	109,5
δ(SS-C(O))	-5,42	-4,2	-4,7	-
δ(CS-SC)	80,5	81,9	76,5	83,5(1,5)
A	4,7435	4,6597	4,5537	4,631(7)
B	1,4711	1,4459	1,5226	1,504(1)
C	1,2824	1,2652	1,3076	1,300(2)
μ	2,74	2,78	2,83	-

<sup>a</sup> Para la numeración ver Figura 6.3 <sup>b</sup> Conjunto de funciones bases: 6-311++G\*\* <sup>c</sup> Referencia [3]

Los valores de distancia y ángulos de enlace calculados mostraron buen acuerdo con los respectivos valores experimentales (la diferencia se mantiene por debajo de los 0,03 Å para las distancias de enlace y 1° para los ángulos), excepto para los ángulos de enlace S-S-C que mostraron diferencias mayores. Los cálculos químico cuánticos predicen valores similares para ambos ángulos de enlace (de aproximadamente 101°), mientras que los determinados experimentalmente son 98(2)° y 108(1)° para los ángulos de enlace S-S-C(sp<sup>2</sup>) y C(sp<sup>3</sup>)-S-S, respectivamente. Los parámetros geométricos determinados recientemente para la molécula relacionada FC(O)SSCF<sub>3</sub> utilizando la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa, muestran para estos ángulos de enlace valores de 101,4(4) y 100,0(4) grados [6]. Estos resultados concuerdan con los obtenidos con cálculos químico cuánticos al nivel B3PW91/6-31G\*. Es posible entonces que la estructura “plausible”

de FC(O)SSCH<sub>3</sub> obtenida del análisis del espectro de microondas posea un error mayor al reportado.

La longitud de enlace S–S calculada resulta ser típicamente 0,03 Å mayor que el valor que arroja el análisis del espectro de microondas (2,035 Å). Como se reportó anteriormente [6], los valores de enlace disulfuros para moléculas del tipo X–S–S–Y en las cuales X e Y enlazan al azufre mediante un átomo de carbono (X, Y= CF<sub>3</sub>, FC(O), Me, ter-butilo) son cercanos a los 2,02 Å. Esta deficiencia de los cálculos teóricos para describir correctamente al enlace disulfuro, está relacionada con la necesidad de utilizar conjuntos bases que incluyan un funciones de polarización en el átomo de azufre. En efecto, se realizó una optimización de la estructura para el conformero *syn* FC(O)SSCH<sub>3</sub> utilizando el método B3PW91 con el conjunto de funciones bases muy ampliado, denominado aug-cc-pVTZ. Se obtuvo un valor para la distancia de enlace S–S de 2,046 Å, sólo 0,01 Å mayor que el valor experimental.

## 6.5 Análisis vibracional

El espectro IR reportado para FC(O)SSCH<sub>3</sub> en fase gaseosa muestra la presencia de dos bandas en la zona del estiramiento carbonílico, la más intensa de estas bandas está localizada a 1833 cm<sup>-1</sup>, mientras la segunda se ubica a 1781 cm<sup>-1</sup>. Una explicación plausible para la aparición de este par de bandas en esta zona del espectro es la presencia de dos conformaciones. Sin embargo, la banda localizada a 1781 cm<sup>-1</sup> puede deberse a una combinación entre los modos correspondientes a los estiramientos C–F y H<sub>3</sub>C–S del conformero más estable (1050 + 738= 1788 cm<sup>-1</sup>) intensificada por una resonancia de Fermi con el modo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  [2].

A fin de aclarar estas discrepancias, se realizaron cálculos de frecuencias para los dos conformeros utilizando un conjunto de modelos teóricos. En la Tabla 6.3 se muestran los valores obtenidos y aquellos reportados a partir del análisis de los espectros infrarrojo y Raman [2].

La asignación de las bandas se llevó a cabo mediante la comparación con los espectros y asignaciones reportadas para moléculas similares (ClC(O)SSCH<sub>3</sub> y FC(O)SSCF<sub>3</sub>) [6] y la observación de los números de onda, intensidades relativas y vectores desplazamiento calculados.

**Tabla 6.3.** Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de FC(O)SSCH<sub>3</sub>

Experimental		Teórico <sup>c</sup>						Asignación/ Descripción aproximada
IR <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>	HF		B3PW91		MP2		
		syn	anti	syn	anti	syn	anti	
3001w	3002p	2971(0,9)	2967	3165(0,4)	3163	3201(0,4)	3201	$\nu_1 / \nu_{as} (\text{CH}_3)$
2928m	2926p	2954(0,9)	2953	3147(0,4)	3146	3188(0,4)	3188	$\nu_2 / \nu_{as} (\text{CH}_3)$
		2876(3,5)	2875	3055(2,3)	3054	3088(2,4)	3088	$\nu_3 / \nu_s (\text{CH}_3)$
1833 s 1781 m	1808p 1768	1860(72)	1850	1899(67)	1878	1861(55)	1843	$\nu_4 / \nu (\text{C=O})$ $\nu_8 + \nu_{11}$
1431m	1429	1439(1,8)	1436	1467(2,5)	1465	1481(2,0)	1480	$\nu_5 / \delta_{as} (\text{CH}_3)$
1317		1424(2)	1424	1451(2,3)	1451	1465(2,6)	1466	$\nu_6 / \delta_{as} (\text{CH}_3)$
1231w		1338(1,2)	1340	1355(0,2)	1356	1404(0,2)	1406	$\nu_7 / \delta_s (\text{CH}_3)$
1050 vs 1077 m		1103(100)	1130	1047(100)	1081	1053(100)	1074	$\nu_8 / \nu (\text{C-F})$
964m	958p	973(2,7)	971	986(6,6)	954	1017(7,0)	1018	$\nu_9 / \rho_s (\text{CH}_3)$
		965(0,2)	964	981(0,8)	979	1009(5,7)	1007	$\nu_{10} / \rho_{as} (\text{CH}_3)$
738m	734p	753(7,6)	752	746(6,0)	743	752(3,5)	750	$\nu_{11} / \nu (\text{H}_3\text{C-S})$
	695	680(0,7)	681	703(0,4)	702	748(2,6)	743	$\nu_{12} / \delta (\text{F-C=O})$
639m	639	653(4,4)	651	646(2,1)	644	653(2,0)	647	$\nu_{13} / \text{oop} (\text{C=O})$
537vw	535p	523(0,2)	526	527(0,2)	521	543(0,2)	541	$\nu_{14} / \nu (\text{S-S})$
496vw	512p	493(1,2)	461	492(0,2)	465	510(0,4)	479	$\nu_{15} / \nu (\text{F(O)C-S})$
	377p	352(0,2)	368	357(0,2)	372	370(0,2)	385	$\nu_{16} / \rho (\text{F-C=O})$
	242	242(0,1)	231	245(0,1)	242	260(0,1)	256	$\nu_{17} / \rho_s (\text{S-S-CH}_3)$
	187	194(0,2)	194	196(0,3)	196	224(0,2)	224	$\nu_{18} / \tau (\text{S-CH}_3)$
		158(0,1)	159	159(0,2)	159	179(0,4)	180	$\nu_{19} / \delta (\text{FC-S-S})$
		83(0,1)	77	87(0,1)	81	94(0,8)	94	$\nu_{20} / \tau (\text{FC(O)-S})$
		55(0,5)	55	68(0,6)	62	89(<0,1)	69	$\nu_{21} / \tau (\text{S-S})$

<sup>a</sup> Gas, <sup>b</sup> líquido, <sup>c</sup> Conjunto de funciones base 6-311++G\*\*

Del análisis de los resultados provenientes de los cálculos químico cuánticos pueden encontrarse argumentos para la resolución del problema antes planteado acerca de las bandas presentes en la zona del estiramiento carbonílico. En efecto, los cálculos realizados a los niveles B3PW91 y MP2 con la base 6-311++G\*\* predicen una diferencia entre los valores de frecuencias de los modos  $\nu(\text{C=O})$  para las conformaciones syn y anti de 21 y 18  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, muy por debajo de la

diferencia de 42 cm<sup>-1</sup> observada en el espectro IR de la sustancia en fase gaseosa. Estos resultados estarían en acuerdo con aquellos obtenidos el método de cálculo más sofisticado (CCSD(T)/6-311++G\*\*), que predice una abundancia relativa de la forma menos estable por debajo del 3 %, valor de concentración cercano al límite de detección de la técnica de espectroscopia de infrarrojo. Es probable entonces que, en acuerdo con lo reportado originalmente [2], la banda ubicada a 1781 cm<sup>-1</sup> sea originada por la combinación de dos modos fundamentales del confórmero más estable syn, más que debido a la presencia de dos confórmeros.

## 6.6 Análisis de NBO

Con el objeto de estudiar el efecto de la interacción entre orbitales en la estabilización relativa de los confórmeros syn y anti de FC(O)SSCH<sub>3</sub> se realizó un análisis de las energías de interacción donante→ aceptor computadas mediante la aproximación de Orbitales Naturales de Enlace (NBO). En la Tabla 6.4 se muestran las principales energías de interacción que se establecen entre los orbitales de ambos confórmeros de FC(O)SSCH<sub>3</sub>. Para la realización de estos cálculos se utilizó el método HF/6-31+G\*.

**Tabla 6.4.** Energías de interacción (kcal mol<sup>-1</sup>) relevantes para las conformaciones syn y anti de FC(O)SSCH<sub>3</sub> calculadas al nivel HF/6-31+G\*

	syn FC(O)SSCH <sub>3</sub>	anti FC(O)SSCH <sub>3</sub>
lpπ <sub>S4</sub> → π* <sub>C=O</sub>	37,4	33,6
lpσ <sub>S4</sub> → σ* <sub>C=O</sub>	7,8	–
lpσ <sub>S4</sub> → σ* <sub>C-F</sub>	–	5,1
lpπ <sub>S4</sub> → σ* <sub>S-C6</sub>	5,5	5,8
lpσ <sub>F</sub> → σ* <sub>S-C2</sub>	7,1	10,2
lpπ <sub>S5</sub> → σ* <sub>S-C2</sub>	9,3	10,7
Δ <sub>Anomérico</sub> <sup>a</sup>	29,8	31,7
Δ <sub>Mesomérico</sub> <sup>b</sup>	37,4	33,6
Δ <sub>Total</sub> <sup>c</sup>	1,9	0,0
ΔE <sup>0</sup>	0,0	1,9

$$^a \Delta_{\text{Anomérico}} = (\text{lp}_S \rightarrow \sigma_{C-X}^*)_{\text{anti}} - (\text{lp}_S \rightarrow \sigma_{C-X}^*)_{\text{syn}} \quad ^b \Delta_{\text{Mesomérico}} = (\text{lp}\pi_S \rightarrow \pi_{C=O}^*)_{\text{anti}} - (\text{lp}\pi_S \rightarrow \pi_{C=O}^*)_{\text{syn}} \quad ^c$$

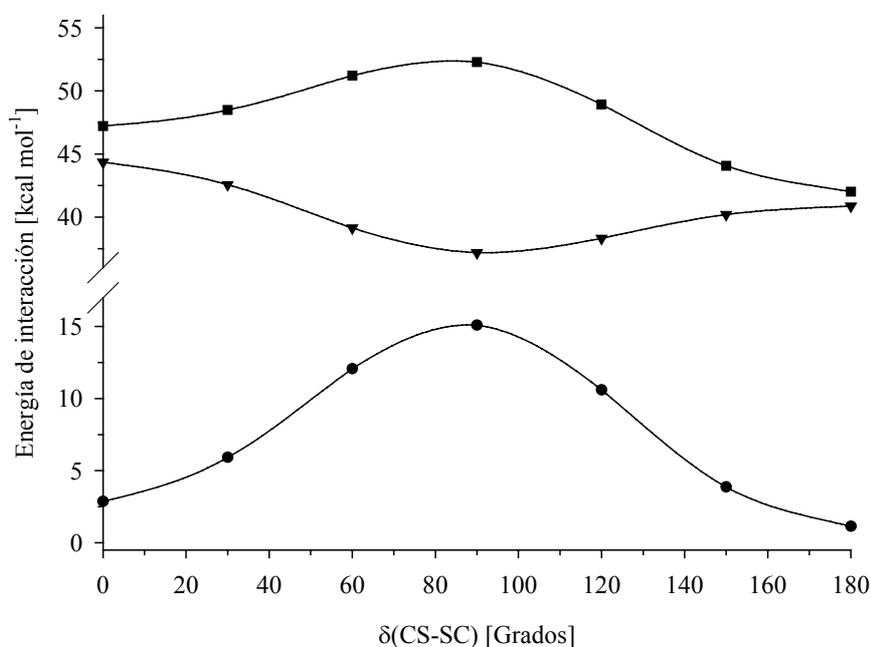
$$\Delta_{\text{Total}} = \Delta_{\text{Anomérico}} + \Delta_{\text{Mesomérico}}$$

Las energías de interacción que mostraron mayor relevancia para el estudio conformacional alrededor del enlace C(sp<sup>2</sup>)-S fueron aquellas que involucraron a los pares libres del azufre, que actúan como orbitales donantes y los orbitales antienlazantes del grupo FC(O)- que lo hacen como orbitales aceptores. Estas interacciones se denominan también interacciones “vecinas”, ya que el orbital donante está ubicado en un átomo que es vecino al orbital antienlazante que actúa como aceptor. Las energías de interacción englobadas en el denominado “efecto mesomérico”; aquellas en las que el orbital aceptor es un orbital de antienlace de tipo  $\pi$ , favorecen a la forma syn. Así, la energía de estabilización  $lp_{S4} \rightarrow \pi^*_{C=O}$  calculada para el conformero syn fue de 37,4 kcal mol<sup>-1</sup>, mientras para la otra forma fue de 33,6 kcal mol<sup>-1</sup>. Por otro lado, el efecto anomérico o hiperconjugativo, para el cual los orbitales aceptores son orbitales antienlazantes de carácter sigma,  $\sigma$ , mostró una mayor energía de estabilización para la primera forma. Esta preferencia se evidenció para el caso de las energías de interacción  $lp_{S4} \rightarrow \sigma^*_{C=O}$  (forma syn) y  $lp_{S4} \rightarrow \sigma^*_{C-F}$  (conformero anti), con valores de 7,8 y 5,1 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. La suma de estas energías de interacción favorece a la forma syn por 6,6 kcal mol<sup>-1</sup>, que excede al valor de 1,9 kcal mol<sup>-1</sup> obtenido mediante el cálculo de las energías electrónicas con el mismo método de cálculo.

Otro orbital que puede actuar como donante de electrones es el orbital no enlazante del átomo de flúor. A su vez, debido a la localización de este orbital en el grupo FC(O)S-, se espera que la capacidad donante de este orbital varíe entre ambas conformaciones. Se observó que la interacción  $lp_F \rightarrow \sigma^*_{S2-C}$  es diferente para ambos conformeros, favoreciendo a la forma anti por 3,1 kcal mol<sup>-1</sup>. Asimismo, se observó que la interacción de los pares libres de los átomos de azufres con los orbitales antienlazante de los enlaces opuestos C-S muestra una dependencia con el valor del ángulo diedro  $\delta(SS-C(O))$ . Los valores sumados de la interacción del tipo  $lp_S \rightarrow \sigma^*_{S-C}$  fue de 14,8 y 16,5 kcal mol<sup>-1</sup> para las formas syn y anti respectivamente. Todas estas contribuciones sumadas arrojaron un valor de energía de estabilización de 67,2 kcal mol<sup>-1</sup> para la forma syn y 65,3 kcal mol<sup>-1</sup> para la forma anti, cuya diferencia, 1,9 kcal mol<sup>-1</sup>, está en perfecto acuerdo con la diferencia de energía electrónica obtenida para ambos conformeros.

Utilizando una descripción basada en el modelo de Enlace de Valencia, Alleres y colaboradores [7] reportaron que en sistemas sencillos del tipo YXXY (X=O, S; Y=H, F, Cl) la presencia de una deslocalización electrónica a partir de orbitales de tipo  $\pi$  centrados formalmente en los átomos calcógenos hacia los enlaces adyacentes X–Y, es la responsable de la orientación gauche alrededor del enlace central y de la variación de la longitud del enlace X–X con el sustituyente Y. El modelo de Orbitales Naturales de Enlace (NBO) ofrece una herramienta para la evaluación cuantitativa de estos efectos de deslocalización electrónica [8]. A fin de ahondar en esta descripción, se realizaron cálculos posteriores de NBO para conformaciones intermedias obtenidas mediante la variación del ángulo diedro  $\delta(\text{CS–SC})$ .

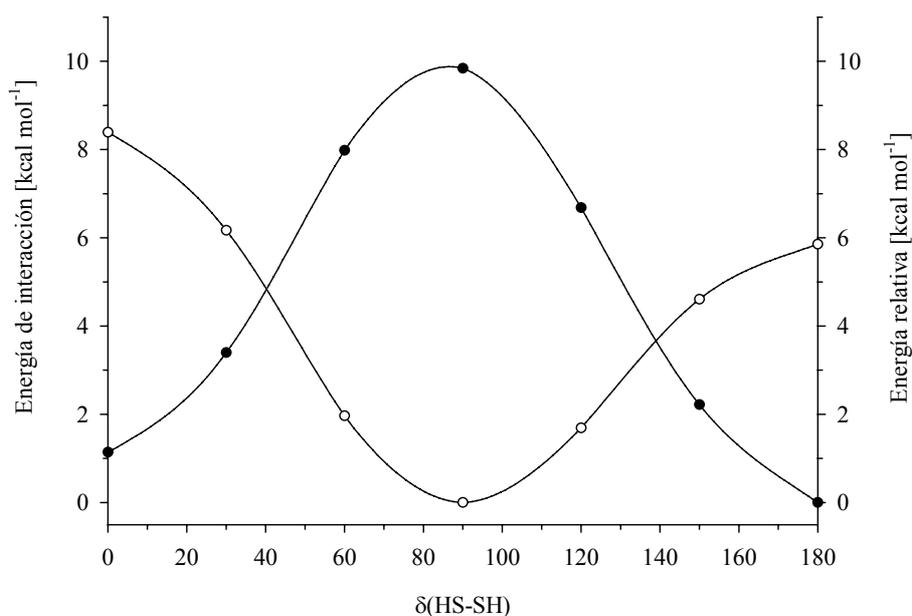
En la Figura 6.5 se muestra la variación con el ángulo diedro  $\delta(\text{CS–SC})$  de la energía de interacción donante→ aceptor que involucra los orbitales pares libres localizados en los átomos de azufre (orbitales donantes) y los correspondientes orbitales antienlazantes C–S “vecinales”. Asimismo, se incluyó la interacción  $\text{lp}\pi_{\text{S4}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$  que se espera muestre también dependencia con el valor de este ángulo diedro.



**Figura 6.5.** Variación de las energías de interacción ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) donante→ aceptor de resonancia  $\text{lp}\pi_{\text{S4}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$  (—▼—) e hiperconjugativas  $\text{lp}\pi_{\text{S}} \rightarrow \sigma^*_{\text{S-C}}$  (—●—) con el ángulo diedro  $\delta(\text{CS–SC})$  de FC(O)SSCH<sub>3</sub> calculadas al nivel HF/6-31+G\*. Suma de ambas interacciones (—■—)

Se observa que la interacción de resonancia  $lp\pi_{S4} \rightarrow \pi^*_{C=O}$  favorece las conformaciones alrededor del enlace S–S del tipo planas, con ángulos diedro ( $\delta(\text{CS–SC}) = 0^\circ$  y  $\delta(\text{CS–SC}) = 180^\circ$ ). Estas conformaciones permiten una mejor superposición de los orbitales  $\pi^*_{C=O}$  y  $lp\pi_S$ , caracterizadas por estructuras resonantes del tipo ( $[\text{FC(O)–S–SCH}_3 \leftrightarrow \text{F}^- \text{C(O)} = ^+\text{SSCH}_3 \leftrightarrow \text{FC(O}^-) = ^+\text{SSCH}_3]$ ). Por el contrario, las interacciones hyperconjugativas favorecen una orientación del tipo gauche, con un máximo de energía de estabilización de  $15 \text{ kcal mol}^{-1}$  para un valor de  $\delta(\text{CS–SC}) = 85^\circ$ , cercano al valor obtenido en la optimización de la estructura molecular de FC(O)SSCH<sub>3</sub> de  $80,5^\circ$ . Esta interacción se representa por estructuras del tipo no-enlace/doble-enlace que para el caso de la especie en estudio resulta  $[\text{FC(O)–S–SCH}_3 \leftrightarrow \text{FC}^-(\text{O}) \text{S} = \text{S}^+\text{CH}_3]$ .

A fin de obtener una validación de estos resultados se aplicó la misma metodología de cálculo a la molécula de la familia de los disulfuros más sencilla, el HSSH. Para esta molécula se espera que las interacciones electrónicas estén limitadas a la interacción anomérica  $lp_S \rightarrow \sigma^*_{S-H}$ . El cálculo de NBO confirmó esta hipótesis. En efecto, la Figura 6.6 muestra la variación de la energía de interacción de los  $lp_S \rightarrow \sigma^*_{S-H}$  con el ángulo diedro  $\delta(\text{HS–SH})$  de HSSH conjuntamente con la curva de energía potencial que se obtuvo variando la misma coordenada interna.



**Figura 6.6.** Variación de la energía de interacción donante→aceptor  $lp_S \rightarrow \sigma^*_{S-H}$  (—●—) y de la energía electrónica (—○—) con el ángulo diedro  $\delta(\text{HS–SH})$  de HSSH calculadas al nivel HF/6-31+G\*

Así, el efecto hiperconjugativo, a través de las interacciones que involucran electrones pares libres del átomo de azufre y el orbital antienlazante del enlace S–H vecino,  $\sigma^*_{\text{S-H}}$ , es el principal responsable de la orientación gauche adoptada alrededor del enlace disulfuro, con un valor máximo de energía de interacción anomérica para un ángulo diedro  $\delta(\text{HS-SH}) = 90^\circ$ , que coincide con el valor de mínima energía electrónica de HSSH.

## 6.7 Conclusiones

Los resultados obtenidos para FC(O)SSCH<sub>3</sub> utilizando una serie de modelos de cálculo concuerdan en general con la estructura molecular deducida a partir del análisis del espectro de microondas de la especie. Los enlaces C–S se orientan mutuamente adoptando una conformación gauche, con un ángulo diedro  $\delta(\text{CS-SC})$  cercano a 80 grados (valor experimental 83,5(1,5)°).

La conformación preferida por el grupo sulfenilcarbonílico –C(O)S– corresponde a la forma syn, con un ángulo diedro  $\delta(\text{SS-C(O)})$  algo mayor a los cero grados. Una segunda forma, con un  $\delta(\text{SS-C(O)}) \approx 180^\circ$ , correspondiente a la conformación anti, resulta ser mínimo en la curva de energía potencial. Cálculos teóricos llevados a cabo utilizando niveles de aproximación sofisticados, permiten aproximar la abundancia relativa de la forma menos estable a un valor cercano al 3 %.

La preferencia conformacional de la especie puede explicarse considerando efectos de hiperconjugación electrónica. En efecto, la orientación gauche alrededor del enlace disulfuro (S–S) se debe principalmente a la interacción electrónica donante→ aceptor entre los orbitales no enlazantes formalmente localizados en los átomos de azufre y los correspondientes orbitales antienlazantes del enlace C–S opuesto ( $\text{lp}\pi_{\text{S}} \rightarrow \sigma^*_{\text{S-C}}$ ). Por otra parte, la forma syn se ve favorecida por efectos conjugación electrónica del tipo resonante y anomérico, evaluadas a partir de las energías de interacción donante→ aceptor  $\text{lp}\pi_{\text{S4}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$  y  $\text{lp}\pi_{\text{S4}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C=O}}$ , respectivamente.

---

## 6.8 Referencias

- [1] Della Védova, C. O.; Haas, A., Synthese und Charakterisierung von Halogencarbonylmercapto-Verbindungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 145-151.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Redington, R. L., The infrared spectrum and barriers hindering internal rotation in H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>SH, and CF<sub>3</sub>SD. *J. Mol. Spectrosc.* **1962**, 9, 469-476.
- [5] 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.
- [6] Hermann, A.; Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Mack, H. G.; Oberhammer, H., Vibrational spectra and structures of halogencarbonyl alkyldisulfanes XC(O)SSR with X = F, Cl and R = CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>. *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 297-305.
- [7] Alleres, D. R.; Cooper, D. L.; Cunningham, T. P.; Gerratt, J.; Karadakov, P. B.; Raimondi, M., Bonding in YXXY Dihalides and Dihydrides of Dioxygen and Disulfur. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, 91, (19), 3357-3362.
- [8] Boyd, D. B., Conformational dependence of the electronic energy levels in disulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, (25), 8799-8804.