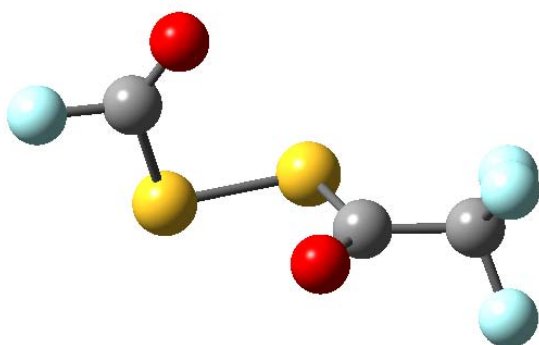


**7. DISULFURO DE FLUOROCARBONILO Y
TRIFLUOROACETILO, FC(O)SSC(O)CF_3**



7.1 Motivación

Una de las cuestiones más interesantes derivada de los estudios conformacionales es la llamada “transferibilidad conformacional”, esto es, la propiedad mediante la cual grupos similares adoptan igual conformación cuando están presentes en diferentes moléculas. En el capítulo precedente de esta tesis de doctorado se ha mostrado, por ejemplo, que en moléculas de la familia de los disulfuros acíclicos, la estructura molecular adquiere una conformación del tipo gauche alrededor del enlace disulfuro, sin importar los sustituyentes que estén unidos al enlace S–S. Respecto a la familia de los compuestos sulfenilcarbonílicos del tipo XC(O)SY, es de mencionar que éstos adoptan una estructura del tipo plana, con preferencia hacia la conformación synperiplanar entre el doble enlace carbonílico (C=O) y el enlace S–Y. Es remarcable que, para el caso en que X sea un átomo de flúor, la conformación anti muestra una contribución generalmente mayor a la observada en compuestos en los cuales X es otro sustituyente.

La “transferibilidad conformacional” entre disulfuros y compuestos sulfenilcarbonílicos puede estudiarse en el caso de especies que contengan un grupo R–S–S–C(O)–R'. En efecto, se puede asumir que una molécula de este tipo es bien un disulfuro (contiene el enlace S–S) o bien un compuesto sulfenilcarbonílico (contiene grupos –C(O)S–). A fin de estudiar como afecta a la estructura y conformación molecular la presencia de dos estos grupos en una misma molécula, se realizó un estudio del compuesto FC(O)SSC(O)CF₃, que presenta un enlace disulfuro y dos grupo sulfenilcarbonílicos. Más aún, uno de estos grupos corresponde al tipo FC(O)S–, representando otro aspecto de interés para su estudio.

Existe un desafío adicional, relacionado con la obtención de la especie FC(O)SSC(O)CF₃, ya que hasta el momento la misma es desconocida. La obtención de nuevas especies químicas requiere mucho trabajo de laboratorio y también de la imaginación para proponer posibles rutas sintéticas. Tiene una importancia trascendental ya que la síntesis de una sustancia expande el campo del conocimiento humano hacia direcciones que resultan *a priori* inconmensurables.

7.2 Introducción

La síntesis de disulfuros covalentes, sustituidos con grupos relativamente pequeños no es un campo inexplorado dentro de la química. Tomando como producto final a la sustancia que titula este capítulo, se conoce que la síntesis de los correspondientes disulfuros simétricamente sustituidos FC(O)SSC(O)F y CF₃C(O)SSC(O)CF₃ se realiza mediante reacción entre mercurio líquido y los cloruros de carbonilsulfenilos FC(O)SCl [1] y CF₃C(O)SCl [2]. Es claro que este tipo de ruta sintética no es viable para la obtención de disulfuros asimétricamente sustituidos.

Por su parte, la síntesis del disulfuro asimétrico de fórmula CF₃SSC(O)CF₃ fue reportada mediante la reacción de CF₃SSH y CF₃C(O)Cl [3]. Este método de obtención a partir de un disulfano RSSH, no es factible para el caso de FC(O)SSC(O)CF₃ (a partir de FC(O)SSH y CF₃C(O)Cl ó de FC(O)Cl y CF₃C(O)SSH), ya que ninguno de los compuestos de partida FC(O)SSH ni CF₃C(O)SSH son conocidos hasta el momento.

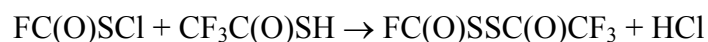
Como se mencionó en el capítulo de esta tesis de doctorado concerniente al estudio de CH₃OC(O)SCl, este compuesto reacciona con tioles, de fórmula general RSH, para dar el correspondiente disulfuro asimétrico, RSSC(O)OCH₃, siguiendo una reacción global del tipo CH₃OC(O)SCl + RSH → RSSC(O)OCH₃ + HCl [4]. Según este esquema, la reacción entre FC(O)SCl y CF₃C(O)SH (ambas sustancias disponibles a partir de síntesis químicas reportadas en la literatura) es un camino promisorio para la obtención de FC(O)SSC(O)CF₃.

7.3 Síntesis

Siguiendo el esquema de síntesis delineado en el párrafo anterior,¹ se sintetizó por primera vez el disulfuro de fluorocarbonilo y trifluoroacetilo, FC(O)SSC(O)CF₃, mediante la reacción entre CF₃C(O)SH y FC(O)SCl. La formación del enlace

¹ Utilizando este esquema de reacción (XC(O)SCl (X=F, Cl) + RSH → XC(O)SSR + HCl, (R=CF₃C(O)-, CF₂CIC(O)-)) se obtuvieron, además de FC(O)SSC(O)CF₃, los siguientes disulfuros asimétricos hasta el momento desconocidos: CIC(O)SSC(O)CF₃, CCl₃SSC(O)CF₃, FC(O)SSC(O)CF₂Cl, CIC(O)SSC(O)CF₂Cl, CCl₃SSC(O)CF₂Cl.

disulfuro procede *via* un ataque electrofílico del átomo de azufre de FC(O)SCl, sobre el átomo de azufre de CF₃C(O)SH que actúa como un nucleófilo débil. La reacción global puede representarse como:



Se utilizaron técnicas convencionales de vacío para condensar cantidades equimolares de ambos reactivos (típicamente 2,5 mmol) dentro de un tubo de vidrio de aproximadamente 6 mm de diámetro externo. La mezcla de reacción se colocó en un baño de alcohol a una temperatura de aproximadamente -90 °C. Se observó decoloración de la mezcla de reacción de una manera casi inmediata, evidenciando el consumo de FC(O)SCl (de color amarillo pálido). Se permitió que la temperatura alcanzase los -20 °C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Después de transcurrido este tiempo, los productos de reacción se separaron por destilación fraccionada mediante el método “trampa a trampa”, pasando la mezcla a través de trampas mantenidas a -50, -80 y -196 °C. El compuesto FC(O)SSC(O)CF₃ fue obtenido en estado de alta pureza en la trampa mantenida a -80 °C. El rendimiento de la reacción es cuantitativo, y además del producto de reacción HCl, sólo se observaron pequeñas cantidades de productos indeseados y de descomposición, tales como OCS, SiF₄ y CO₂.

Los reactivos de partida se sintetizaron de acuerdo a los procedimientos reportados en la literatura. El ácido trifluoro tioacético CF₃C(O)SH fue sintetizado mediante la reacción entre el cloruro de ácido CF₃C(O)Cl o el anhídrido trifluoroacético (CF₃C(O))₂O (Aldrich 98%) y sulfuro de hidrógeno, H₂S (99,8% Linde, Alemania) utilizándose un reactor metálico que permitió alcanzar altas presiones y temperaturas [5]. El CF₃C(O)Cl fue obtenido a partir de la reacción del ácido trifluoroacético, CF₃C(O)OH (Aldrich 98%) con PCl₅ de acuerdo al método usual [6]. El FC(O)SCl fue sintetizado a partir de ClC(O)SCl y SbF₅ siguiendo el método descrito por Haas [1].

7.4 Propiedades físicas y caracterización espectroscópica

El nuevo compuesto es un líquido incoloro a temperatura ambiente, de olor penetrante característico de este tipo de sustancias azufradas. El compuesto es estable

a temperatura ambiente en fases líquida y gaseosa, y no se detectaron productos de descomposición luego de días de almacenamiento.

En el rango de temperaturas entre 230 y 277 K, la presión de vapor del FC(O)SSC(O)CF₃ sigue la ecuación $\log p = 8,520 - 2079/T$ (p/mbar , T/K), con un punto de ebullición extrapolado de 104(1) °C. La sustancia cristaliza como un sólido blanco a una temperatura de -73(2) °C, similar al punto de fusión de -75(2) °C encontrado en el procedimiento de medida de difracción de rayos X a bajas temperaturas (*vide infra*).

7.5 Espectrometría de masas

El espectro de masas de FC(O)SSC(O)CF₃ muestra una progresión de picos separados por una relación $m/z = 32$, típicamente originada por la presencia de azufre elemental, proveniente de la descomposición de la muestra o de reacciones indeseadas durante la medida. No obstante puede observarse la presencia del ion molecular como una señal de muy baja intensidad a un valor de $m/z = 208$, como así también una serie de picos que pueden originarse mediante rupturas lógicas de FC(O)SSC(O)CF₃. Los valores de m/z de 47(9), 69(100), 97(18) y 111(10) (abundancias relativas entre paréntesis) corresponden a los fragmentos iónicos COF⁺, CF₃⁺, CF₃CO⁺ y SSC(O)F⁺.

7.6 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Se midió el espectro de ¹⁹F RMN de la muestra pura contenida en un tubo de 4 mm de diámetro externo, utilizando la técnica de la referencia externa. El espectro muestra la presencia de dos señales singletes localizadas a -74,9 y 41,4 ppm, con una relación de intensidades 3:1. Sobre la base de estos valores de corrimientos químicos e intensidades de señal, las resonancias se asignan, respectivamente, a los átomos de flúor de los grupos -CF₃ y -SC(O)F. Los valores de ¹⁹F RMN reportados para los correspondientes disulfuros simétricamente sustituidos, FC(O)SSC(O)F [1] y CF₃C(O)SSC(O)CF₃ [2] son 41,8 ppm y -74,3 ppm, en perfecto acuerdo con los resultados obtenidos para el FC(O)SSC(O)CF₃.

Se obtienen evidencias adicionales de la naturaleza de la especie propuesta a partir de la interpretación de las bandas principales de los espectros infrarrojos del vapor y Raman del líquido, que serán discutidas más adelante.

7.7 Estudio conformacional

Sobre la base de los análisis conformacionales previos realizados para disulfuros y compuestos sulfenilcarbonílicos, se puede prever la presencia de al menos cuatro conformeros estables para el FC(O)SSC(O)CF₃, dependiendo de las orientaciones relativas de los enlaces carbonilos (C=O) y el enlace disulfuro central. Estas cuatro conformaciones están representadas esquemáticamente en la Figura 7.1 y se denominan syn-syn, anti-syn, syn-anti y anti-anti, dependiendo de las orientaciones relativas de los enlaces carbonílicos y disulfuro (FC(O)/S-S y S-S/C(O)CF₃), respectivamente.

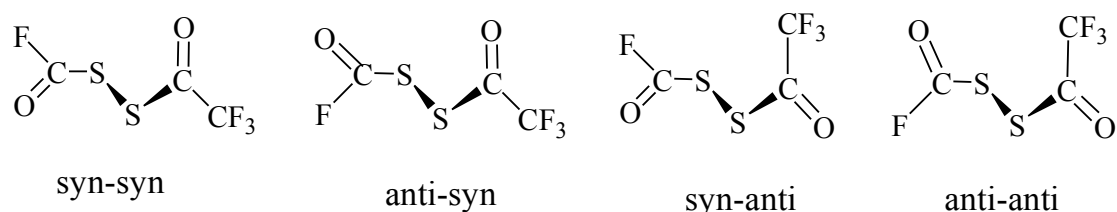


Figura 7.1. Representación esquemática de las posibles conformaciones de FC(O)SSC(O)CF₃, dependiendo de las orientaciones relativas de los enlaces C=O y S-S

A fin de confirmar la existencia de este comportamiento conformacional tan extendido, se obtuvieron las curvas de energía potencial alrededor de los enlaces simples C-S de FC(O)SSC(O)CF₃ realizando optimizaciones de la geometría molecular a medida que el ángulo diedro en estudio se varió en pasos de 30° (el restante $\delta(\text{SS-C(O)})$ se fijó a la conformación syn). Se utilizó el nivel de aproximación B3LYP/6-31G* y las curvas obtenidas se muestran en la Figura 7.2.

Por otro lado, en la Figura 7.3 se muestra la curva de energía potencial calculada para la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CS-SC})$ en pasos de 30 grados para la conformación syn-syn de FC(O)SSC(O)CF₃.

Del análisis de estas curvas, y tal lo previsto, existen cuatro conformaciones estables para FC(O)SSC(O)CF₃, dependiendo de la orientación mutua de ambos enlaces C=O y el enlace S–S alrededor de los respectivos enlaces C–S. El conformero más estable corresponde a aquella especie con ambos enlaces carbonilos en posición synperiplanar respecto al enlace disulfuro (syn-syn). Los conformeros denominados anti-syn y syn-anti, se encuentran aproximadamente a 1,0 y 3,2 kcal mol⁻¹ por encima del conformero más estable, de acuerdo con los cálculos B3LYP/6-31*.

Los estados de transición rotacionales para la variación de los ángulos diedros $\delta(\text{C(O)}\text{--SS})$ corresponden a conformaciones con valores de ángulos diedro cercanos a 90°. Las barreras de rotación muestran similares valores para ambos grupos –C(O)F y CF₃C(O)–, cerca de 9,5 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-31G*).

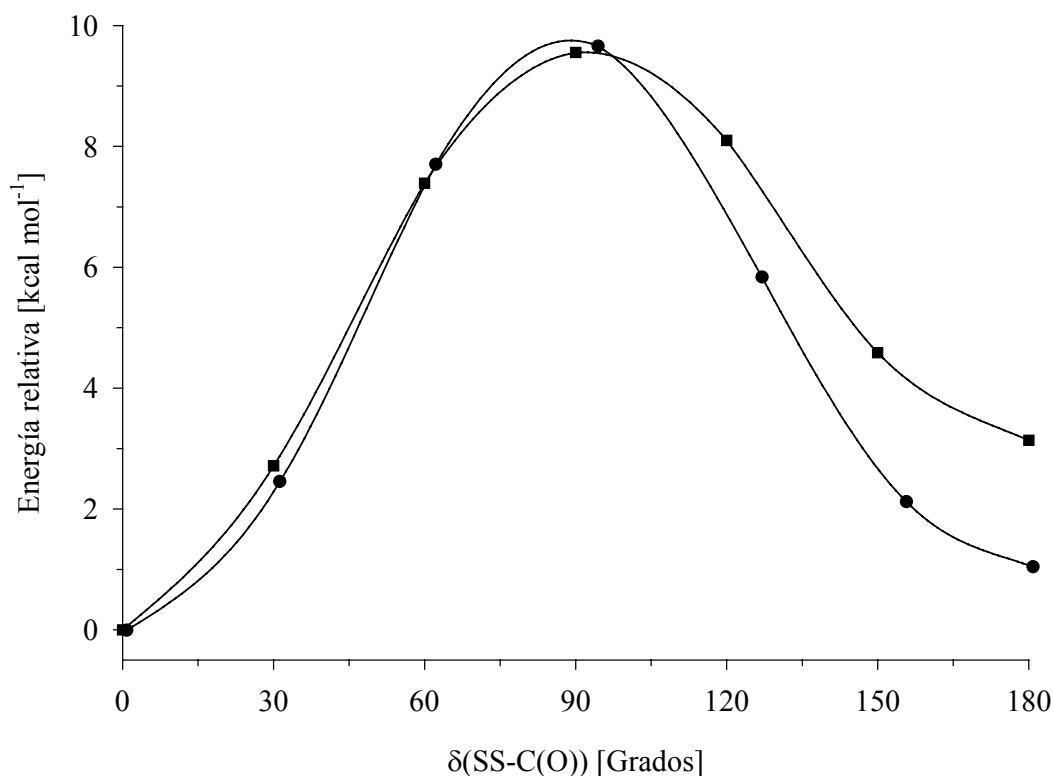


Figura 7.2. Curvas de energía potencial de FC(O)SSC(O)CF₃ en función de la variación de los ángulos diedros $\delta(\text{C(O)}\text{--SS})$ para los grupos FC(O)SS– (–●–) y CF₃C(O)SS– (–■–) calculadas con la aproximación B3LYP/6-31G*

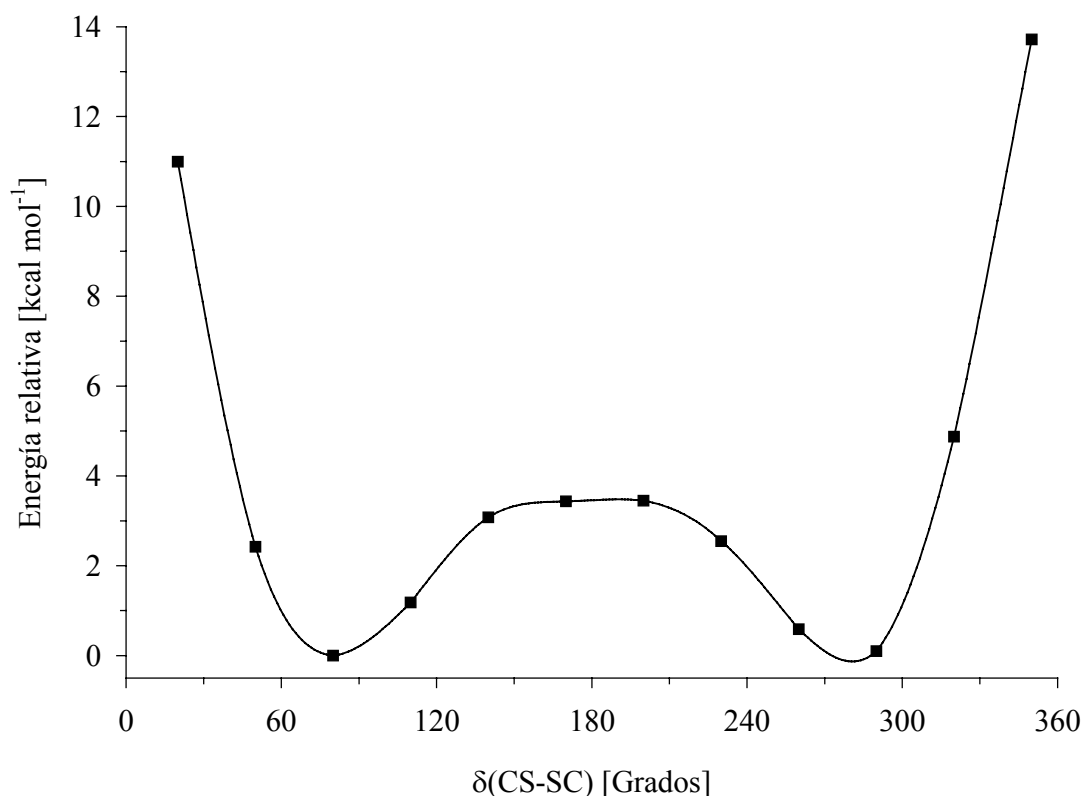


Figura 7.3. Curva de energía potencial de FC(O)SSC(O)CF₃ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CS-SC})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

La estructura más estable alrededor del enlace disulfuro corresponde a una conformación gauche de los enlaces C–S, con valores de ángulo diedro $\delta(\text{CS-SC})$ de aproximadamente $\pm 80^\circ$ (formas enantioméricas). La curva de energía potencial para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CS-SC})$ cercanos a 180° , correspondiente a una conformación anti, muestra un aspecto achatado, con una meseta a valores de energía de aproximadamente $3,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. La estructura anti calculada para FC(O)SSC(O)CF₃ resultó un estado de transición rotacional (Nimag= 1).

Con el fin de adquirir mayor información acerca de la estabilidad relativa de los conformeros estables de FC(O)SSC(O)CF₃, se realizaron cálculos químico cuánticos complementarios utilizando el mismo funcional de la densidad con un conjunto de funciones bases más ampliado. Además, se obtuvieron los valores de energía para todos los conformeros utilizando el método HF. Los valores de energía relativa que arrojaron estos modelos de cálculo se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Energías relativas (kcal mol⁻¹) de las estructuras de FC(O)SSC(O)CF₃ representadas en la Figura 7.1, calculadas con diferentes modelos y niveles de aproximación teórica

	syn-syn	anti-syn	syn-anti	anti-anti
B3LYP/6-31G*	0,00	1,02	3,17	4,07
B3LYP/6-311+G*	0,00	1,34	3,14	4,39
HF/6-31G*	0,00	1,62	3,74	5,28
HF/6-311+G*	0,00	1,65	3,29	4,85

7.8 Estudio Vibracional

Se midió el espectro infrarrojo de la sustancia en fase gaseosa en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹ y el espectro Raman de la sustancia en estado líquido, los cuales se muestran en la Figura 7.4.

Asimismo, se midió el espectro de infrarrojo de la sustancia aislada y diluida en una matriz de argón (relación FC(O)SSC(O)CF₃:Ar de 1:1000) a temperaturas criogénicas (aproximadamente 15 K). Se calcularon los modos normales de vibración utilizando el método de cálculo B3LYP/6-311+G*. En la Figura 7.5 se muestra el espectro infrarrojo de FC(O)SSC(O)CF₃ en una matriz de argón y el correspondiente espectro infrarrojo obtenido de la simulación de los valores de frecuencias e intensidades predichos por el cálculo teórico del conformero más estable syn-syn. Los 3N-6= 27 modos normales de vibración de FC(O)SSC(O)CF₃, perteneciente al grupo puntual de simetría C₁, son activos tanto en el espectro infrarrojo como en el espectro Raman.

En la Tabla 7.2 se muestra el resumen de la información acerca de las propiedades vibracionales obtenida para FC(O)SSC(O)CF₃ utilizando métodos experimentales y teóricos, y la asignación tentativa propuesta para las bandas. Dicha asignación fue realizada por comparación del espectro calculado y el experimental y además teniendo en cuenta la animación de los vectores de desplazamiento de los modos normales de vibración que se obtuvieron del cálculo teórico de frecuencias. También se compararon y estudiaron espectros IR reportados para moléculas similares, especialmente los disulfuros simétricos relacionados, FC(O)SSC(O)F [7] y CF₃C(O)SSC(O)CF₃ [2], como así también las especies FC(O)SSCF₃ [8] y CF₃C(O)SH [9].

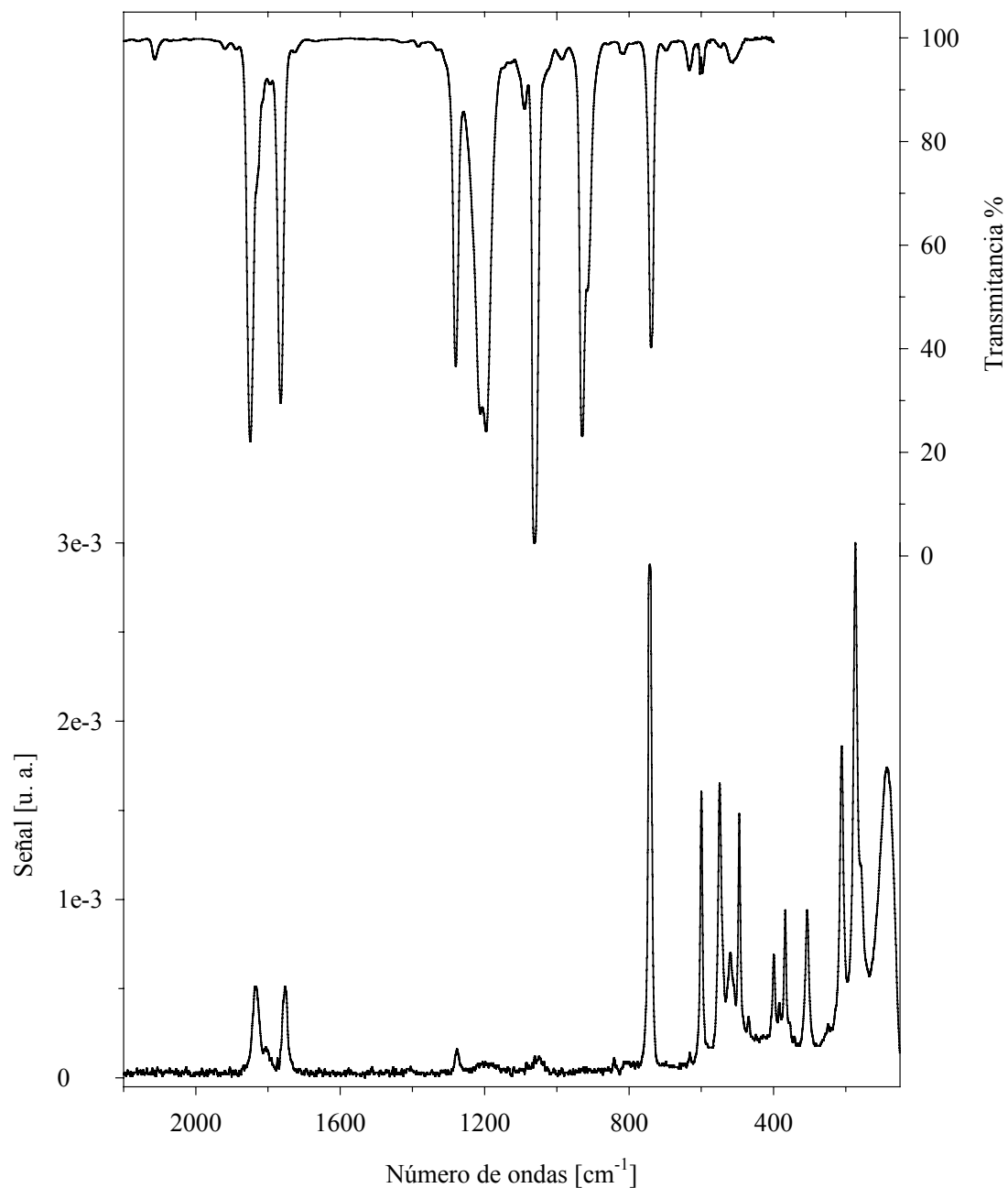


Figura 7.4. Espectros vibracionales de FC(O)SSC(O)CF₃. Trazo superior: espectro FTIR del gas, contenido en una celda de 20 cm de longitud, con ventanas de silicio, presión 19 mbar y 1 cm⁻¹ de resolución. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio de 4 mm de diámetro externo, tomado con la línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nd-YAG, con 100 mW de potencia y 2 cm⁻¹ de resolución

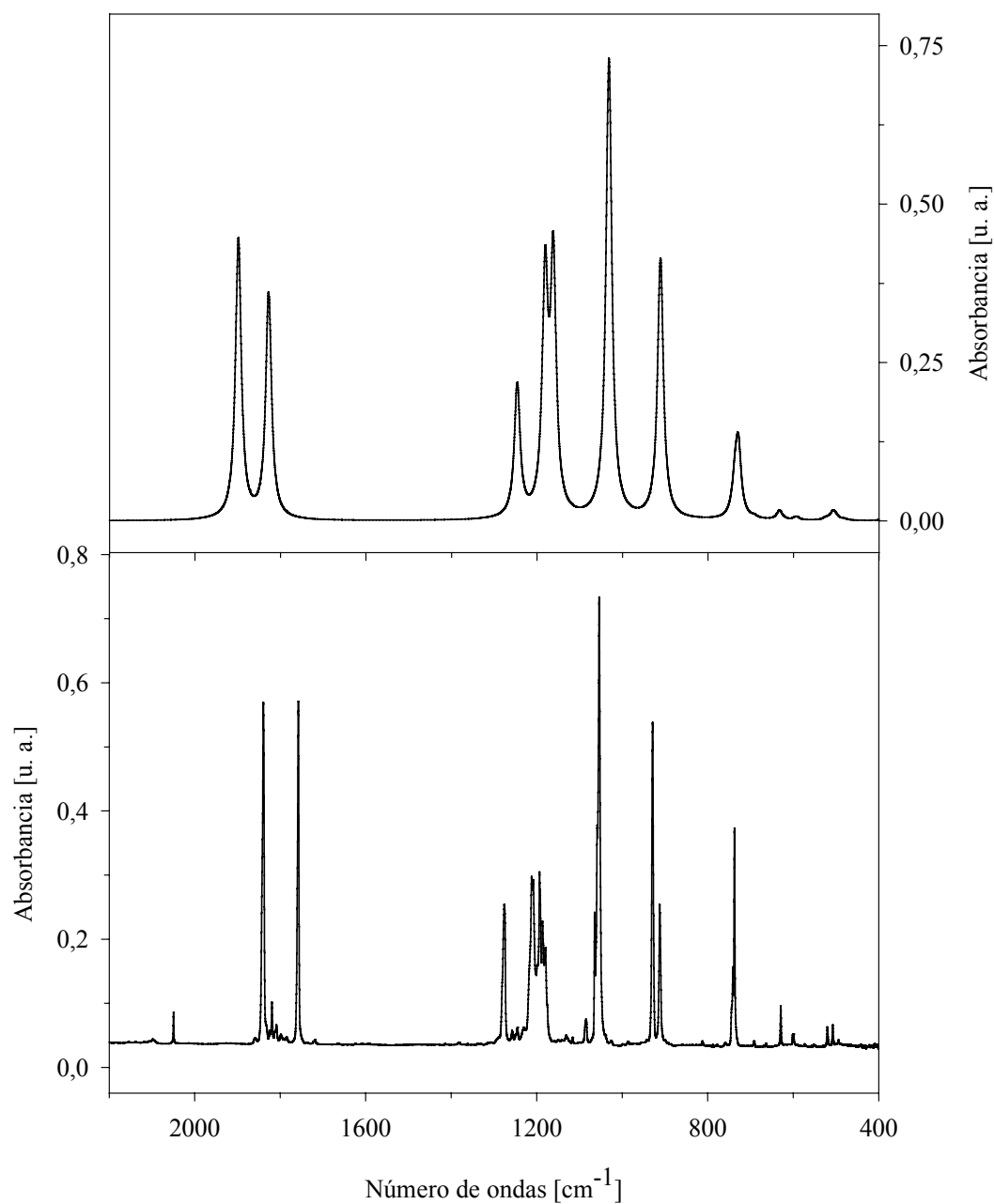


Figura 7.5. Arriba: espectro infrarrojo simulado a partir de los valores teóricos (B3LYP/6-311+G*) obtenidos para FC(O)SSC(O)CF₃. Abajo: espectro FTIR a 15 K de la especie diluida en una matriz de argón (relación FC(O)SSC(O)CF₃:Ar= 1:1000) depositado a 300 K

Tabla 7.2. Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración del conformero syn-syn FC(O)SSC(O)CF₃

Experimental			Calculado	Asignación/ Descripción aproximada
IR gas ^a	Raman ^b	Ar matrix ^c	B3LYP/6-311+G* ^d	
2113				2 × ν ₆
1849(41)	1836 m	1840 (76)	1899 (61)	ν ₁ /ν(FC=O)
1765(33)	1752 m	1758(76)	1828 (49)	ν ₂ /ν(CF ₃ C=O)
1280 (27)	1277 w	1276 (32)	1246 (29)	ν ₃ /ν(C–C)/ν _s (CF ₃)
1212 (35)		1212 (38) 1208 (37)*	1181 (51)	ν ₄ /ν _{as} (CF ₃)
1196(39)		1193 (39) 1186 (28)* 1180 (22)*	1162 (55)	ν ₅ /ν _{as} (CF ₃)
1062 (100)	1050 vw	1064 (30)* 1059 (49)* 1054 (100)	1032 (100)	ν ₆ /ν(C(sp ²)-F)
930(39)	842 vw	929 (73)	911 (57)	ν ₇ /ν(C–C)/ ν(CF ₃ C(O)-S)
	743 vs		737 (7)	ν ₉ /ν(FC(O)-S)/δ(FC(O))
739 (24)		741 (18)* 738 (49)	729 (15)	ν ₈ /δ(CF ₃)
697 (1,0)		692 vvw	692 (0,5)	ν ₁₀ /oop(CF ₃ C(O))
633 (1,7)		629 (10)	633 (2)	ν ₁₁ /oop(FC(O))
604 (1,9)	600 s		593 (0,7)	ν ₁₂ /δ(S–C–C)
597(2,4)	549 s	599 (4)	525 (0,5)	ν ₁₃ /ν(S–S)
512(1,3)	520 m	520 (5)	508 (2)	ν ₁₄ /δ _s (CF ₃)
	495 s	507 (6)	502 (0,8)	ν ₁₅ /δ(F–C–O)
	469 w		481 (0,2)	ν ₁₆ /δ(FC=O–S)
	399 w		394 (0,2)	ν ₁₇ /δ(CF ₃ C=O–S)
	384 w		362 (0,6)	ν ₁₈ /δ(F–C(O)–S)
	368 m		293 (1)	ν ₁₉ /ρ(F–C–O)
	307 m		251 (0,5)	ν ₂₀ /ρ _s (CF ₃)
	211 s		206 (2)	ν ₂₁ /ρ(CF ₃ C(O)–S–S)
	173 vs		166 (0,1)	ν ₂₂ /ρ(FC(O)–S–S)
	158 m sh		153 (<0,1)	ν ₂₃ /ρ(S–C–C)
			75 (<0,1)	ν ₂₄ /τ(C–S _{C(O)CF₃})
			48 (>0,1)	ν ₂₅ /τ(C–S _{C(O)F})
			45 (0,1)	ν ₂₆ /τ(S–S)
			18 (0,1)	ν ₂₇ /τ(C–C)

^a Se dan en paréntesis los valores relativos de absorbancia en el máximo de la banda, ^b líquido, temperatura ambiente, intensidad de las bandas: vs= muy fuerte, s= fuerte, m= medio, w= debil, vw= muy debil, ^c posición de la banda más intensa en el sitio de matriz, excepto los casos señalados con * que presentaron bandas netamente desdobladas. Los valores de absorbancia integrada se muestran entre paréntesis. La temperatura del dispositivo de deposición de muestra se mantuvo a temperatura ambiente, ^d En paréntesis se muestra la intensidad relativa respecto al máximo 100≡ 502,6 Km mol⁻¹.

El tamaño relativamente grande de la molécula y la presencia de bandas que permanecen solapadas aún en el espectro de matrices, hacen que la asignación de algunos modos de vibración sea tentativa. Más aún, la mayoría de los enlaces en la molécula tienen una fuerza similar, y todos los átomos, excepto el azufre, similares masas atómicas, por lo que se esperan fuertes acoplamientos entre las coordenadas internas vibracionales.

Los modos de estiramiento carbonílicos se observan en el espectro infrarrojo en fase gaseosa como dos bandas de alta intensidad a 1849 y 1795 cm⁻¹. Estas bandas pueden asignarse, respectivamente, a los modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los grupos FC(O)- y CF₃C(O)-. La alta electronegatividad del átomo de flúor unido al grupo carbonilo sitúa al modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ de sustancias FC(O)S- en valores típicos cercanos a los 1850 cm⁻¹. Por ejemplo, los valores experimentales de $\nu(\text{C}=\text{O})$ determinados para FC(O)SCl [10], FC(O)SSCF₃ [8], y FC(O)SSC(O)F [7] son, respectivamente, 1851, 1854, y 1847 cm⁻¹. Para compuestos que contienen el grupo CF₃C(O)S-, el correspondiente modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ se ubica a menores valores de número de ondas: 1754 cm⁻¹ para CF₃C(O)SSC(O)CF₃ [2], 1768 cm⁻¹ para CF₃C(O)SSCF₃ [3] y 1761 cm⁻¹ para el caso de CF₃C(O)SOC(O)CF₃ [11].

El modo de estiramiento $\nu(\text{C}-\text{C})$ se asigna a la banda de mediana intensidad ubicada en 1280 cm⁻¹ del espectro infrarrojo en fase gaseosa. Esta asignación concuerda con la realizada para la especie CF₃C(O)SOC(O)CF₃ [11] y de manera similar, no se descarta el acoplamiento de modos de vibración, especialmente el estiramiento simétrico de enlaces C-F del grupo CF₃ (suponiendo una simetría local C_s). Los restantes modos de estiramiento C-F de este grupo aparecen como bandas de mediana intensidad a 1212 y 1196 cm⁻¹, mientras que el estiramiento C-F del grupo FC(O)- se asigna a la banda más intensa observada en el espectro infrarrojo a 1062 cm⁻¹.

Los modos normales de vibración correspondientes a movimientos fuera del plano (oop) de simetría (local) alrededor de los átomos de C sp², se observaron como señales de baja intensidad en el espectro infrarrojo en fase gaseosa a 697 cm⁻¹ para el grupo CF₃C(O)- (el valor reportado para este modo en CF₃C(O)SOC(O)CF₃ es 702 cm⁻¹) y 633 cm⁻¹ para el grupo FC(O)- (los valores reportados para este modo en FC(O)SSC(O)F y FC(O)SCl son 619 y 628 cm⁻¹, respectivamente).

Por su parte el modo característico debido al estiramiento del enlace disulfuro, $\nu(\text{S-S})$, se observa como una señal intensa a 549 cm^{-1} en el espectro Raman del líquido. Este valor es similar a los reportados para el caso de FC(O)SSCF₃ (567 cm^{-1}) y FC(O)SSC(O)F (555 cm^{-1}).

El espectro Raman de FC(O)SSC(O)CF₃ (líquido) está dominado por una señal muy intensa ubicada a 743 cm^{-1} que se asigna al modo de estiramiento C-S del grupo FC(O)S-. Esta asignación concuerda con la reportada para este modo en FC(O)SCl, a 748 cm^{-1} .

Los modos de deformación y “rocking” del grupo FC(O)- se asignan tentativamente a las señales del espectro Raman centradas a 495 y 368 cm^{-1} , respectivamente. Esta asignación se basa, nuevamente, en la comparación con las moléculas FC(O)SCl (499 y 351 cm^{-1}) y FC(O)SSC(O)F (493 y 318 cm^{-1})

La comparación entre el espectro infrarrojo para la sustancia diluida y aislada en matrices de argón y el espectro calculado (B3LYP/6-311+G*) para la forma más estable de FC(O)SSC(O)CF₃ (Figura 7.5) muestra la presencia de una cantidad mayor de bandas en el primero de ellos. Sin embargo, se observa claramente la presencia de bandas desdobladas, posiblemente debido a efectos de sitio en la matriz rígida de argón. Este hecho dificulta la asignación de bandas como originadas por la presencia de más de una conformación. Se realizaron cálculos químico cuánticos de frecuencias de vibración para la forma anti-syn, de cuyo análisis resulta remarcable que los espectros teóricos calculados para ambas formas predicen que en el rango $4000-400\text{ cm}^{-1}$ solamente dos modos de vibración mostrarán una diferencia mayor a 2 cm^{-1} . En efecto, la diferencia en los números de onda entre las formas anti-syn y syn-syn se limitan a los modos de vibración directamente relacionados con el cambio conformacional involucrando el grupo FC(O)-: los estiramientos $\nu(\text{FC=O})$ y $\nu(\text{C}(\text{sp}^2)\text{-F})$, con diferencias entre ambas formas de -24 y 19 cm^{-1} , respectivamente, mientras que el resto de los modos normales de vibración son casi coincidentes para ambas formas.

7.9 Análisis del equilibrio conformacional utilizando diferentes temperaturas de deposición de muestra

De acuerdo con los cálculos químico cuánticos, a temperatura ambiente es dable esperar la presencia de ambos conformeros; syn-syn y anti-syn de FC(O)SSC(O)CF₃, en equilibrio. En efecto, a partir de la diferencia de energías libres de Gibbs calculadas entre ambos conformeros ($\Delta G^0 = 1,17 \text{ kcal mol}^{-1}$ B3LYP/6-311+G*, $\Delta G^0 = 1,45 \text{ kcal mol}^{-1}$ HF/6-311+G*), se espera una contribución algo menor al 10 % de la forma menos estable. Sin embargo, sobre la base de estos mismos cálculos teóricos, la observación de este equilibrio se limita solamente a los modos de vibración $\nu(\text{FC}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}(\text{sp}^2)-\text{F})$.

Un análisis más detallado del espectro infrarrojo de la sustancia en fase gaseosa muestra la presencia de un hombro sobre la banda asignada al estiramiento carbonílico del grupo $-\text{C}(\text{O})\text{F}$. Mientras que la zona de números de onda correspondiente al estiramiento carbonílico del espectro de matrices mostró, además de las señales de estiramiento carbonílico debidas al conformero principal, una banda de baja intensidad a 1819 cm^{-1} .

Por otro lado, la zona correspondiente al estiramiento C–F del grupo $-\text{C}(\text{O})\text{F}$ muestra, además de la banda intensa asignada a este modo de estiramiento del conformero más estable, la presencia de bandas bien definidas y de baja intensidad en ambos espectros infrarrojos en fase gaseosa y en matrices a 1089 y 1085 cm^{-1} , respectivamente. Debe notarse que las diferencias observadas en sendas regiones de los espectros infrarrojos coinciden con la tendencia predicha por los cálculos químico cuánticos para ambos modos de vibración.

Estos resultados invitan a realizar un esfuerzo experimental mayor a fin de corroborar la asignación de estas bandas y esclarecer de esta manera las propiedades del equilibrio conformacional de FC(O)SSC(O)CF₃. Se midieron espectros infrarrojo en matrices de argón para mezclas depositadas utilizando temperaturas del dispositivo de deposición comprendidas en el rango $293 < T < 600 \text{ K}$.

A medida que se aumenta la temperatura del dispositivo de deposición de muestra, las bandas del espectro infrarrojo en matriz de argón ubicadas a 1819 y 1085 cm^{-1} muestran un aumento en sus intensidades; respecto de las bandas asignadas a la conformación syn-syn. Asimismo, se procedió a irradiar la muestra con luz UV. Estas

bandas muestran un comportamiento similar, disminuyendo su intensidad con la irradiación, por lo que no corresponden a productos de descomposición.

Sobre la base de estos resultados experimentales, se asignan las bandas encontradas a 1819 y 1085 cm⁻¹ del espectro de matrices, respectivamente a los modos $\nu(\text{FC}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}(\text{sp}^2)\text{-F})$ de la conformación anti-syn de FC(O)SSC(O)CF₃. A fin de calcular el valor experimental de la diferencia de entalpía entre ambos conformeros ($\Delta H^0 = H^0_{\text{anti-syn}} - H^0_{\text{syn-syn}}$) se integraron las áreas de dichas bandas de los espectros infrarrojo de matrices de argón para diferentes temperaturas del dispositivo de deposición de muestra. En la Figura 7.6 se muestra el gráfico de van't Hoff derivado del estudio de las bandas correspondientes al estiramiento carbonílico para ambos conformeros. El valor de ΔH^0 que se obtiene de la pendiente de la mejor recta (regresión lineal mediante el método de cuadrados mínimos) es de 1,34(11) kcal mol⁻¹. Utilizando la diferencia de entropía entre ambos conformeros calculada al nivel de aproximación B3LYP/6-311+G*, $\Delta S^0 = 0,67 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, se obtuvo un valor de diferencia de energía libre de Gibbs para ambos conformeros ΔG^0 de 1,14(15) kcal mol⁻¹, en buen acuerdo con el resultado calculado con la aproximación B3LYP/6-311+G* de 1,17 kcal mol⁻¹.

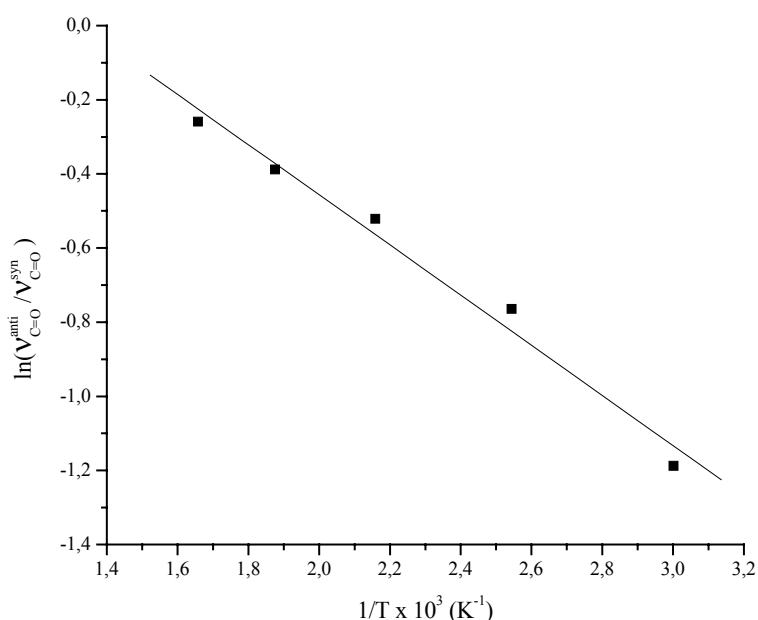


Figura 7.6. Gráfico de Van't Hoff derivado de espectros de matrices de FC(O)SSC(O)CF₃ para la dependencia de las intensidades de las bandas de absorción carbonílicas con la temperatura del dispositivo de deposición de muestra

7.10 Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X a bajas temperaturas

Fue posible cristalizar la sustancia utilizando un procedimiento de fusión zonal, obtener un monocristal de FC(O)SSC(O)CF₃ y medir *in situ* su patrón de difracción de rayos X. La sustancia cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1n$, conteniendo 4 moléculas en su celda unidad, que tiene las siguientes dimensiones: $a= 5,240(4)$ Å, $b= 23,319(17)$ Å, $c= 6,196(4)$ Å, $\alpha= \gamma= 90^\circ$ y $\beta= 113,14(3)^\circ$. La totalidad de los datos cristalográficos de relevancia; coordenadas atómicas, coeficientes de desplazamiento isotrópico equivalentes y coeficientes de desplazamientos anisotrópicos, obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de FC(O)SSC(O)CF₃ se presentan en el Apéndice II. En la Figura 7.7 se muestra la estructura cristalina de FC(O)SSC(O)CF₃. La conformación adoptada corresponde a la forma syn-syn, con valores de ángulos diedros $\delta(SS-C(O))$ ligeramente desviados de la planaridad. La estructura molecular es del tipo gauche, con un valor de ángulo diedro $\delta(CS-SC)= 77,7^\circ$. En la Tabla 7.3 se listan los valores de los parámetros geométricos más relevantes de FC(O)SSC(O)CF₃ en estado cristalino.

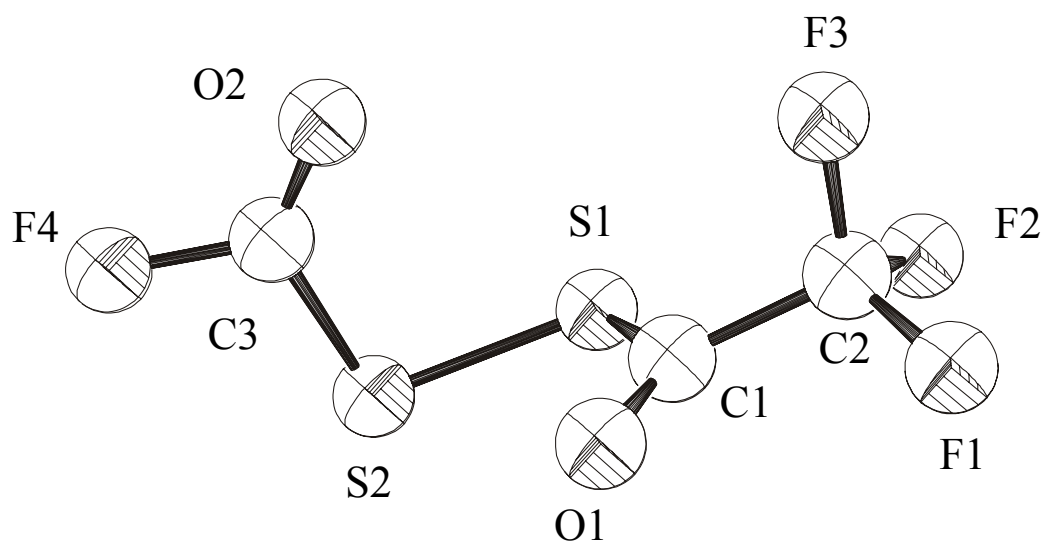


Figura 7.7. Estructura molecular de FC(O)SSC(O)CF₃ determinada por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

En este punto conviene hacer notar la diferencia de valores obtenidos para las distancias de enlace C=O. Para compuestos del tipo XC(O)S⁻, se espera que la distancia de enlace C=O disminuya a medida que aumenta la electronegatividad del sustituyente X, debido a la preponderancia de la forma resonante representada por la estructura que se muestra a la derecha en la Figura 7.8.

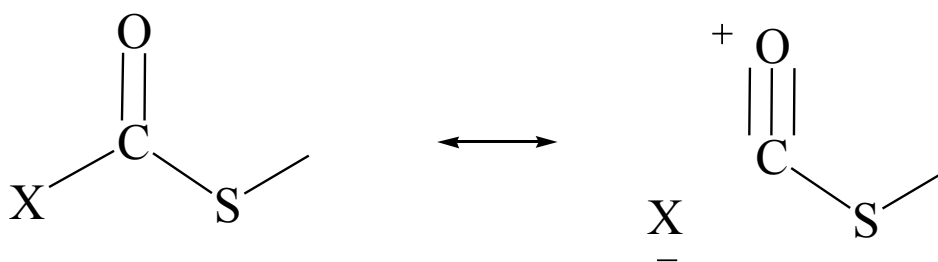


Figura 7.8. Estructuras resonantes para compuestos del tipo XC(O)S⁻, siendo X un elemento electronegativo

El empaquetamiento cristalino de FC(O)SSC(O)CF₃ determinado en la experiencia de difracción de rayos X se muestra en la Figura 7.9. Se observa un arreglo molecular que da lugar a la presencia de capas alternadas de moléculas donde los grupos extremos -CF₃ y -C(O)F se orientan siguiendo la dirección del plano *ac* enfrentando los grupos extremos de igual naturaleza, dando lugar a un arreglo del tipo cabeza-cola...cola-cabeza. Las distancias más cortas de no-enlace entre dos grupos -CF₃ resultan 3,138 Å. Los extremos -C(O)F muestran una orientación preferencial hacia la interacción de los átomos de F de una de las capas con los átomos de azufre del grupo -SC(O)F de la otra, con una distancia de no enlace F...S de 3,148 Å.

El estudio de interacciones intramoleculares en sistemas que contienen átomos de azufre y oxígeno separados por distancias de no enlace 1,4; 1,4 S...O, atrajo la atención de varios investigadores. En fase cristalina, los compuestos de este tipo presentan distancias de no enlace 1,4 S...O en el rango de valores 2,773(2)-3,158(4) Å [12], muy por debajo del valor de la suma de los radios de van der Waals de los átomos de azufre y oxígeno (3,3 Å) [13]. Este fenómeno se observó para sustancias que cristalizan en diferentes empaquetamientos cristalinos. A partir de esta observación se establece la presencia de interacciones intramoleculares, descartándose efectos provenientes del empaquetamiento. Para el caso de compuestos conteniendo

átomos de azufre divalentes, se ha demostrado que la conjugación electrónica es el efecto causante del acortamiento de la distancia de contacto S...O [14].

Para el caso de FC(O)SSC(O)CF₃ existen dos distancias 1,4 S...O, definidas por un átomo de azufre del enlace disulfuro y los átomos de oxígeno de los grupos carbonílicos unidos al otro átomo de azufre. Estas distancias corresponden a la separación existente entre los átomos de S4...O2 y S2...O4 de la Figura 7.7. Los valores determinados a partir de la estructura cristalina son 3,048(6) y 3,046(6) Å para S4...O2 y S2...O4, respectivamente. Los ángulos diedros alrededor de los correspondientes enlaces C-S ($\delta(\text{C}(\text{O})\text{-SS})$, Tabla 7.3) tienen valores de -8,0(5) y 6,1(4) grados. Estos valores confieren una simetría local casi plana que favorece la deslocalización de electrones formalmente localizados en orbitales de tipo π , en perfecto acuerdo con la explicación argüida para este fenómeno.

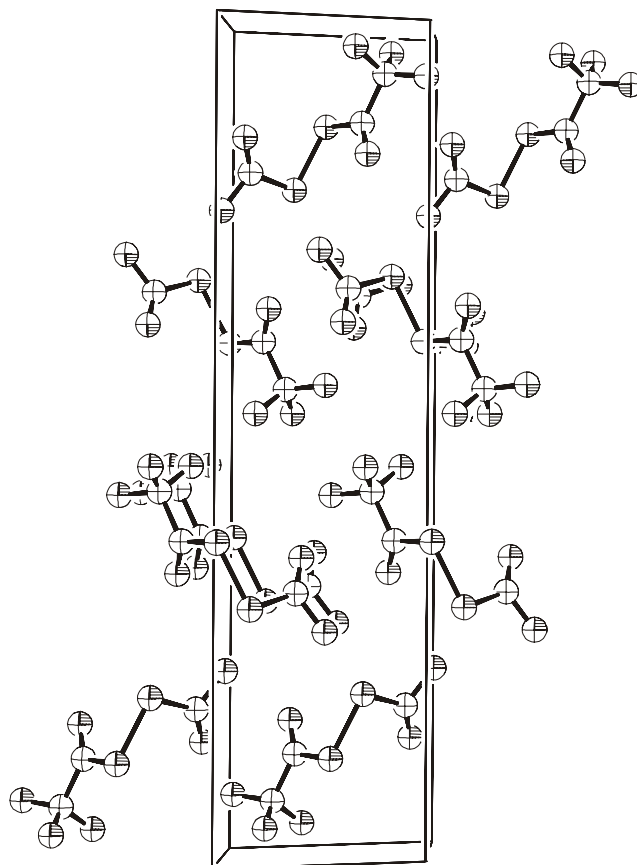


Figura 7.9. Vista del empaquetamiento cristalino de FC(O)SSC(O)CF₃ determinado por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

7.11 Determinación de la estructura en fase gaseosa por difracción de electrones

Las intensidades moleculares promediadas obtenidas en la experiencia de difracción de electrones en fase gaseosa, en los rangos de s entre 2 y 18 y entre 8 y 35 \AA^{-1} , en intervalos de 0,2 \AA , pueden ser observadas en la Figura 7.10. La función de distribución radial (RDF) que se obtiene luego de la aplicación de la transformada de Fourier de las intensidades moleculares se muestra en la Figura 7.11. Se utilizó una función artificial de damping $\exp(-\gamma s^2)$, con $\gamma = 0,0019 \text{\AA}^2$.

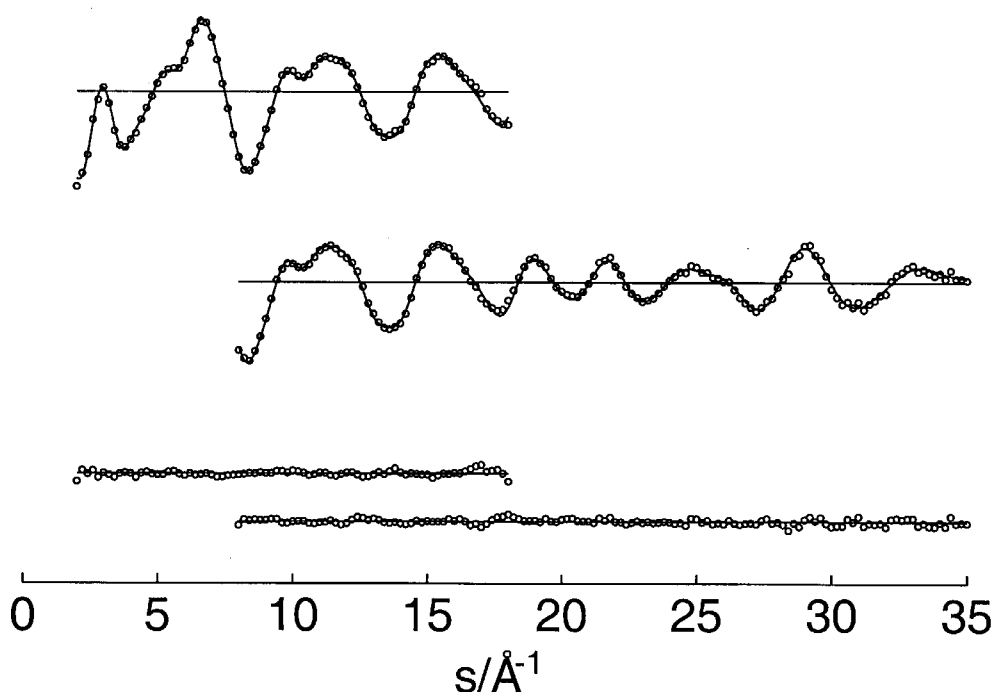


Figura 7.10. Intensidades moleculares experimentales (···) y teóricas (—) y curva diferencia para FC(O)SSC(O)CF₃. Las distancias al plato fotográfico son 25 y 50 cm para las gráficas superior e inferior, respectivamente

En una primera aproximación, la comparación de las funciones de distribución radial calculadas para los conformeros syn-syn y syn-anti reveló que la función obtenida experimentalmente era reproducida mejor por una conformación gauche con ambos grupos carbonilos en orientación syn respecto al enlace disulfuro. Las curvas calculadas para ambas formas difieren en el rango $2 < r < 3,3 \text{\AA}$. Esta diferencia es

debida a los cambios en los ángulos S–C=O y S–C–F cuando el grupo FC(O) se rota desde la orientación syn a la anti. El ángulo S–C=O decrece cerca de 6° mientras el ángulo S–C–F se incrementa una cantidad similar durante dicha rotación. Esto hace que las distancias S··O y S··F, que difieren apreciablemente en la conformación syn del grupo FC(O) (respectivamente 2,71 y 2,52 Å) sean casi iguales en la orientación anti (2,63 y 2,62 Å).

Los parámetros geométricos para el conformero syn-syn pudieron derivarse mediante el análisis por cuadrados mínimos de la curva de intensidades moleculares, con el agregado de las siguientes suposiciones respaldadas en los resultados obtenidos mediante cálculos químico cuánticos (B3LYP/6-31G*): (i) Los grupos fluoroformilo y trifluoroacetilo adoptan una estructura con simetría local plana. (ii) El grupo –CF₃ se mantuvo fijo adoptando una simetría C_{3v}, se refinó el parámetro correspondiente al ángulo de torsión del grupo –CF₃ alrededor del enlace C1–C2. De acuerdo con los cálculos químico cuánticos, el valor debe corresponder a una orientación intermedia entre las formas eclipsada y alternada. (iii) Las diferencias entre las longitudes de enlace C=O de ambos grupos carbonílicos y entre las longitudes de enlace C–F entre los grupos FC(O)– y –CF₃ fue ajustada a los valores calculados. Asimismo, las diferencias entre los ángulos de enlace S–S–C y S–C=O fueron fijadas a los valores calculados. Los parámetros geométricos derivados para el conformero anti-syn fueron aproximados a partir de los encontrados para el conformero syn-syn y las diferencias calculadas. (iv) Las amplitudes vibracionales fueron refinadas en grupo. Las amplitudes que mostraron correlaciones importantes con los parámetros geométricos y/o que fueron pobremente determinadas en el patrón de intensidades moleculares se mantuvieron fijas en los valores calculados.

Con las anteriores suposiciones se refinaron simultáneamente 12 parámetros geométricos (*p1-p12*) (Tabla 7.3) y 12 amplitudes vibracionales (*l1-l12*) (Tabla 7.4). El mejor ajuste de la RDF se obtiene con el agregado de una contribución del 16(11) % de la forma anti-syn de FC(O)SSC(O)CF₃ ($\Delta G^0 = 1,0(5) \text{ kcal mol}^{-1}$).

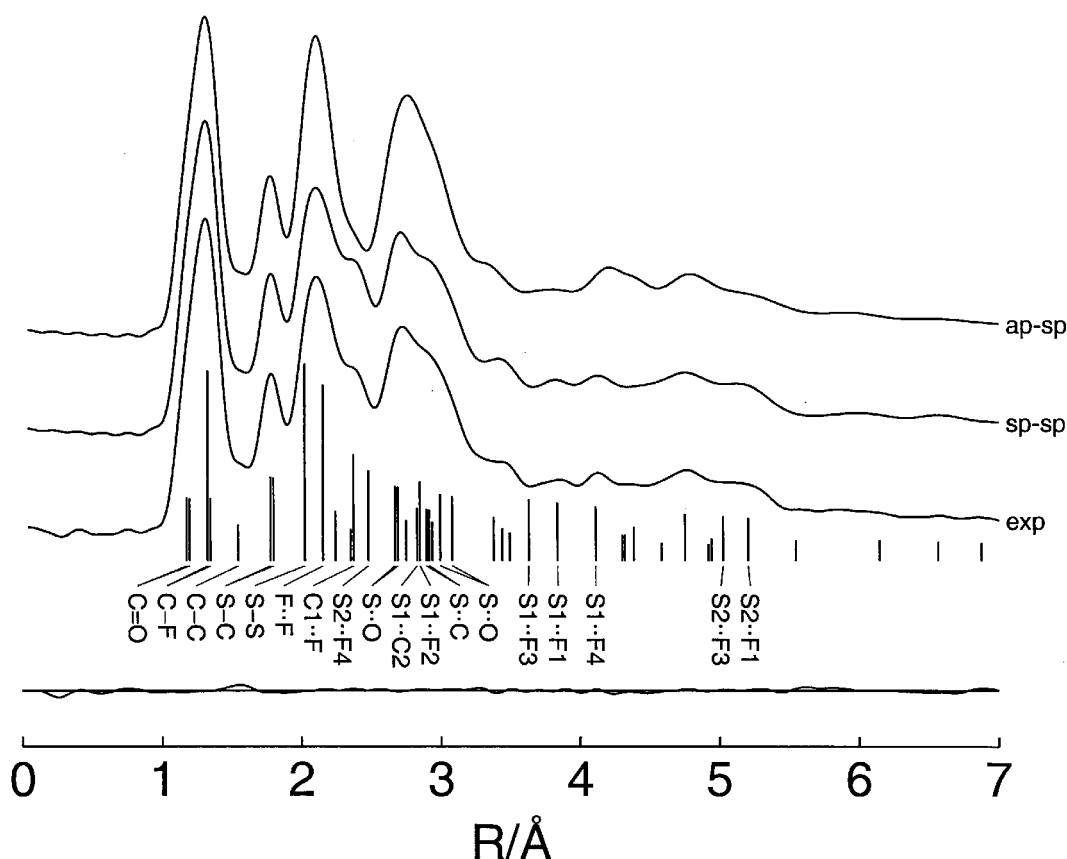


Figura 7.11. Función de distribución radial experimental y calculadas para los conformeros syn-syn (sp-sp) y syn-anti (ap-sp) de FC(O)SSC(O)CF₃ y curva diferencia para la mezcla de conformeros con un 16% de la forma menos estable. Las distancias interatómicas se indican con barras verticales

Los parámetros geométricos para el conformero syn-syn FC(O)SSC(O)CF₃ en fase gaseosa y en fase cristalina se muestran en la Tabla 7.3 junto con los valores calculados al nivel B3LYP utilizando los conjuntos de funciones base 6-311+G* y 6-311+G(3df) y al nivel MP2/6-311+G*. Asimismo en la Tabla 7.4 se listan las amplitudes vibracionales y distancias interatómicas deducidas del análisis de la curva de distribución radial y los correspondientes valores teóricos calculados al nivel B3LYP/6-311G*.

Los valores obtenidos para las distancias de enlace y ángulos de enlace en FC(O)SSC(O)CF₃ están de acuerdo con los obtenidos en el caso de compuestos similares, como los disulfuros FC(O)SSC(O)F [15] y FC(O)SSCF₃ [8] y compuestos conteniendo el grupo CF₃C(O)S- [16]. En particular, los parámetros relacionados con el enlace disulfuro son similares a los encontrados para compuestos similares.

Tabla 7.3. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) y distancias interatómicas derivados de los análisis de difracción de rayos X y de difracción de electrones en fase gaseosa de FC(O)SSC(O)CF₃. Se incluyen los valores teóricos provenientes de distintos niveles de aproximación

	GED ^a		Rayos X ^e	B3LYP 6-311+G*	B3LYP 6-311+G(3df)	MP2 6-311+G*
S-S	2,023 (3)	<i>p1</i>	2,0165 (19)	2,084	2,052	2,061
S1-C1	1,776 (3)	<i>p2</i>	1,756 (4)	1,794	1,786	1,777
S2-C3	1,799 (3) ^b	<i>p2</i>	1,773 (5)	1,816	1,808	1,789
C1-C2	1,544(7)	<i>p3</i>	1,526 (6)	1,553	1,558	1,546
C1=O1	1,190 (3)	<i>p4</i>	1,190 (5)	1,190	1,188	1,203
C3=O2	1,178 (3) ^b	<i>p4</i>	1,149 (5)	1,176	1,175	1,185
(C2-F) _{promedio}	1,329 (2)	<i>p5</i>	1,308 (5)	1,335	1,335	1,335
C3-F4	1,338 (2) ^b	<i>p5</i>	1,334 (5)	1,353	1,347	1,349
S-S-C1	99,0 (8)	<i>p6</i>	99,26 (14)	99,9	100,4	98,3
S-S-C3	100,2 (8) ^b	<i>p6</i>	100,63 (14)	100,7	101,2	99,0
S1-C1=O1	125,5 (5)	<i>p7</i>	127,1 (3)	126,3	126,4	126,3
S2-C3=O2	129,6 (5) ^b	<i>p7</i>	130,7 (4)	130,4	130,5	129,8
S1-C1-C2	115,8 (15)	<i>p8</i>	112,1 (3)	112,7	112,7	113,4
(F-C2-F) _{promedio}	108,2 (3)	<i>p9</i>	108,5 (4)	108,7	108,9	108,6
S2-C3-F4	104,5 (4)	<i>p10</i>	107,6 (3)	106,2	106,2	106,8
δ(SS-C1(O))	-5,9 ^c		6,1 (4)	-5,2	-5,4	-3,5
δ(SS-C3(O))	-2,6 ^c		-8,0 (5)	-2,6	-2,5	-2,7
δ(CS-SC)	77,7 (21)	<i>p11</i>	77,7 (2)	82,1	84,1	72,4
δ(F3C-C(O)) ^d	47,4 (46)	<i>p12</i>	89,7 (4)	49,9	50,8	58,7

^a El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ , para la numeración de los átomos ver Figura 7.7. ^b La diferencia reportada con el parámetro listado previamente se fijó al valor calculado (B3LYP) ^c Sin refinar. Un valor negativo implica un acortamiento de la distancia O1...O2. ^d Ángulo de torsión para el grupo CF₃, para $\delta(\text{F1C-C(O)}) = 0^\circ$ el enlace C2F1 eclipsa el enlace C1=O2, ^e el error máximo puede alcanzar el valor de σ .

La distancia de enlace S-S medida en fase gaseosa, 2,023(3) Å, es coincidente con la reportada para FC(O)SSC(O)F, de 2,028(4) Å. El ángulo diedro $\delta(\text{CS-SC})$ y el ángulo de enlace S-S-C3 obtenidos para FC(O)SSC(O)CF₃, de 78(2) y 100,2(8) grados, respectivamente, son similares dentro del error experimental a los valores reportados para FC(O)SSC(O)F, de 82(2) y 100,5(3), respectivamente.

Tabla 7.4. Distancias interatómicas y amplitudes vibracionales experimentales y teóricas para FC(O)SSC(O)CF₃ en fase gaseosa ^a

	Distancia	Ampl. GED	Ampl. B3LYP		Distancia	Ampl. GED	Ampl. B3LYP
C3=O	1,18	0,036	0,036	O1...F2	3,44	0,093 (6)	16 0,081
C1=O	1,19	0,036	0,036	C1...C3	3,43	0,107 (6)	17 0,251
C2-F ^b	1,33	0,044	0,044	O2...O1	3,49	0,276 (52)	112 0,508
C3-F4	1,34	0,044	0,044	S1...F3	3,64	0,245 (17)	110 0,338
C-C	1,54	0,054 (1)	11 0,052	S1...F1	3,84	0,107 (6)	17 0,251
C3-S2	1,78	0,054 (1)	11 0,053	S1...F4	4,11	0,093 (6)	16 0,077
C1-S1	1,80	0,054 (1)	11 0,053	O1...F4	4,30	0,245 (22)	110 0,384
S-S	2,02	0,056 (2)	12 0,050	S2...C2	4,38	0,145 (19)	14 0,086
F...F	2,15	0,059 (2)	13 0,057	F3...O2	4,32	0,276 (52)	112 0,404
O2...F4	2,24	0,056 (2)	12 0,051	C2...O2	4,43	0,276 (52)	112 0,410
C3...F	2,37	0,069	0,069	C1...F4	4,58	0,209 (33)	18 0,247
O1...C2	2,36	0,059 (2)	13 0,062	S2...F2	4,75	0,135 (8)	15 0,135
S2...F4	2,48	0,068	0,068	C3...C2	4,75	0,209 (33)	18 0,260
S1...O1	2,67	0,059 (2)	13 0,058	F3...C3	4,93	0,209 (33)	18 0,262
S2...O2	2,69	0,059 (2)	13 0,058	F2...O2	4,94	0,245 (22)	110 0,356
O1...F1	2,75	0,298 (39)	19 0,180	S2...F3	5,03	0,245 (22)	110 0,384
S1...C2	2,84	0,073	0,073	S2...F1	5,21	0,147 (14)	111 0,205
S1...F2	2,84	0,298 (39)	19 0,158	F2...C3	5,28	0,209 (33)	18 0,232
S2...C1	2,91	0,145 (19)	14 0,085	F1...O2	5,55	0,276 (52)	112 0,711
O1...F3	2,92	0,209 (39)	18 0,227	F1...C3	5,75	0,276 (52)	112 0,491
S1...C3	2,92	0,145 (19)	14 0,085	C2...F4	5,98	0,209 (33)	18 0,256
S2...O1	3,00	0,135 (8)	15 0,127	F3...F4	6,15	0,209 (33)	18 0,283
S1...O2	3,08	0,135 (8)	15 0,131	F2...F4	6,57	0,147 (14)	111 0,214
O1...C3	3,38	0,245 (22)	110 0,369	F1...F4	6,88	0,276 (52)	112 0,468
C1...O2	3,39	0,245 (22)	110 0,368				

^a Valores en Å, para la numeración de los átomos ver Figura 7.7. El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ. Las amplitudes listadas sin límites de error no fueron refinadas, ^b valor promedio

Si se tienen en cuenta las diferencias sistemáticas encontradas entre los datos obtenidos en fase gaseosa y cristalina, se encuentra concordancia entre los parámetros geométricos derivados de las experiencias de difracción de rayos X y de difracción de electrones en fase gaseosa. No obstante se observaron diferencias para el ángulo de torsión del grupo -CF₃ entre las estructuras determinadas para el compuesto en fase

gaseosa; $\delta(\text{F1C-C(O)})= 47(5)^\circ$, y cristalina; $\delta(\text{F1C-C(O)})= 32,2(6)^\circ$. Los valores de $\delta(\text{F1C-C(O)})$ provenientes de la mecánica cuántica para la molécula libre concuerdan con los resultados obtenidos en fase gaseosa, por lo que las diferencias observadas pueden adjudicarse a efectos de empaquetamiento de la red cristalina.

Los métodos de cálculo utilizados B3LYP y MP2 predicen los parámetros geométricos razonablemente, excepto aquellas distancias de enlace relacionadas con el átomo de azufre. Esta discrepancia se acentúa para el caso de los resultados obtenidos con el conjunto de funciones bases menos extendidos evidenciando la necesidad de utilizar conjuntos de funciones bases que contengan funciones tanto de polarización como difusas para una correcta descripción de las propiedades estructurales de compuestos conteniendo átomos más allá del segundo período de la Tabla Periódica de los Elementos. Resulta relevante remarcar que mientras el método B3LYP predice un valor de ángulo diedro $\delta(\text{CS-SC})$ que resulta cerca de 5° mayor que el observado experimentalmente, el calculado con el método MP2 es menor que el resultado experimental en una cantidad similar.

La determinación conjunta de las estructuras en fase gaseosa y cristalina de FC(O)SSC(O)CF₃ permite estudiar con profundidad el fenómeno de interacción intramolecular presente en compuestos con distancias de no enlace 1,4 S \cdots O. Se observa en la Tabla 7.4 que las distancias de no enlace 1,4 S \cdots O para FC(O)SSC(O)CF₃ en fase gaseosa, S2 \cdots O1= 3,00 Å y S1 \cdots O2= 3,08 Å, son similares a las observadas en la estructura de la sustancia en fase cristalina. Estas distancias de no enlace son menor a la suma de los radios de van der Waals, evidenciando la presencia de interacciones intramoleculares.

7.12 Análisis de NBO

En vistas de la compleja estructura electrónica de la especie FC(O)SSC(O)CF₃, con muchos átomos conteniendo pares electrónicos libres con la posibilidad de actuar como donantes de electrones, en una primera aproximación, el estudio de las interacciones donante \rightarrow aceptor se limitó a los fragmentos $-\text{C(O)S}-$ a ambos lados del enlace disulfuro. Se espera que este estudio de cuenta de las propiedades conformacionales alrededor de los enlaces S-C.

Las energías evaluadas son análogas a las comentadas anteriormente en los capítulos de esta tesis doctoral relativas a los compuestos sulfenilcarbonílicos CH₃OC(O)SCl y FC(O)SSCH₃. Por un lado se estudiaron las interacciones responsables del efecto anomérico, involucrando las interacciones $lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C=O}$, $lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C-F}$ y $lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C-C}$ para las distintas conformaciones, según corresponda. Por otro lado, se tuvo en cuenta el efecto de la resonancia electrónica a través de la evaluación de interacciones $lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$. Una representación esquemática de estas interacciones presentes en un fragmento XC(O)S– (para el caso en estudio, X corresponde tanto a un átomo de F como a un grupo –CF₃) se muestran representadas esquemáticamente en la Figura 7.12.

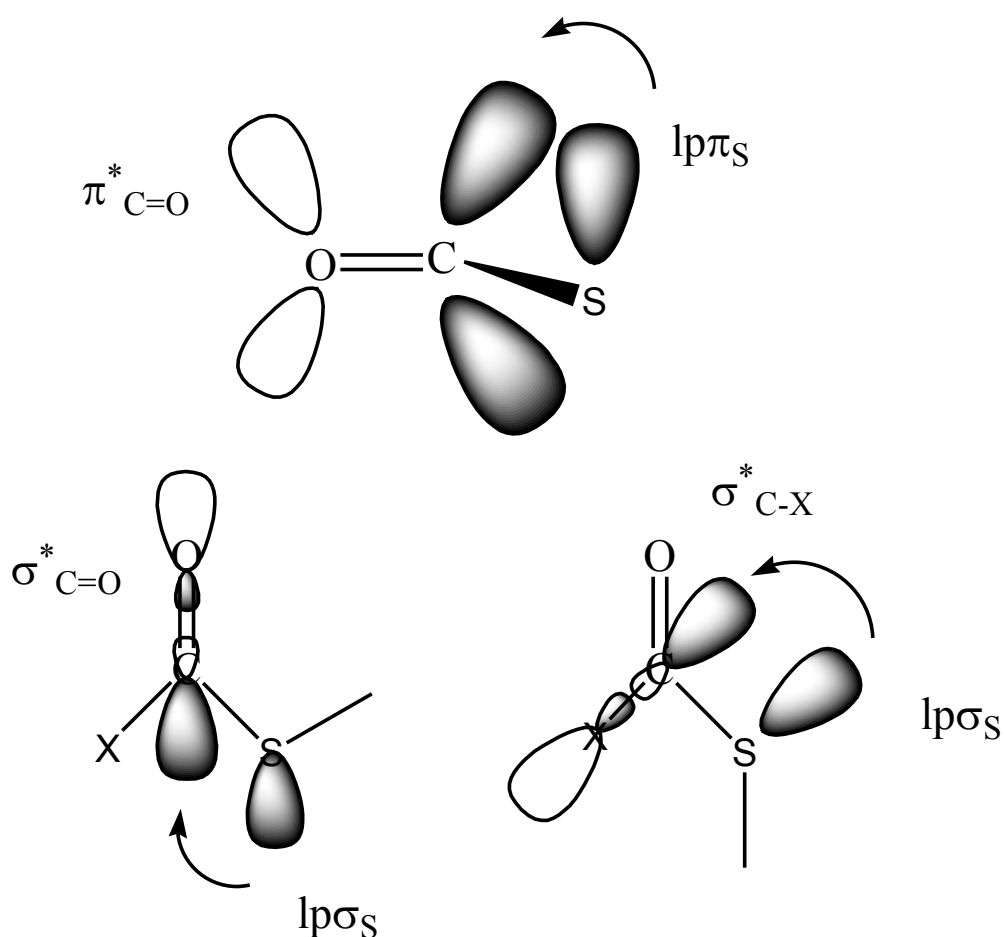


Figura 7.12. Representación esquemática de interacciones donante→ aceptor para un sistema XC(O)S–. Arriba: vista a partir del plano molecular de la interacción resonante $lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$. Abajo: interacciones anoméricas para $lp\sigma_S$. *Izquierda*: el orbital aceptor es $\sigma^*_{C=O}$ (conformación syn). *Derecha*: el orbital aceptor corresponde al orbital vacante σ^*_{C-X} (conformación anti)

Los valores para las energías de interacción calculados a partir del análisis de población NBO (B3LYP/6-31G*) para las cuatro conformaciones que resultaron mínimos en la superficie de energía potencial de FC(O)SSC(O)CF₃ se muestran en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Energías de interacción (kcal mol⁻¹) relevantes para las conformaciones syn-syn, anti-syn, syn-anti y anti-anti de FC(O)SSC(O)CF₃, calculadas al nivel B3LYP/6-31G*

XC(O)S-	Interacción	syn-syn	anti-syn	syn-anti	anti-anti
X= -F	lpσS → σ [*] _{C=O}	4,60	–	4,63	–
	lpσS → σ [*] _{C-F}	–	2,66	–	2,68
	lpπS → π [*] _{C=O}	27,54	23,60	27,09	24,04
X= -CF ₃	lpσS → σ [*] _{C=O}	3,39	3,37	–	–
	lpσS → σ [*] _{C-C}	–	–	3,20	3,18
	lpπS → π [*] _{C=O}	27,20	27,19	26,15	25,94
Anomérica		7,99	6,03	7,83	5,86
Resonancia		54,74	50,79	53,24	49,98
Total		62,73	56,82	61,07	55,84

El cálculo de las energías de interacción da cuenta de la preferencia conformacional del conformero syn-syn, con energías de interacción anomérica y mesomérica mayor que las calculadas para el resto de los conformeros estables de FC(O)SSC(O)CF₃. Sin embargo, el método no describe correctamente el comportamiento conformacional relativo, ya que prevé la ocurrencia de la forma syn-anti como la conformación siguiente en estabilidad, en discrepancia con los resultados de las energías electrónicas relativas calculadas utilizando el mismo nivel de aproximación teórica (Tabla 7.1). En efecto, ambos tipos de interacciones consideradas favorecen la forma syn-anti respecto de la forma anti-syn. El caso particular evaluado para la interacción anomérica es especialmente desconcertante: utilizando como modelo explicativo al efecto anomérico, se argumenta comúnmente que la presencia de un átomo electronegativo; como el flúor, en un extremo FC(O)- tiende a estabilizar la conformación anti en este tipo de compuestos. Por el contrario, los resultados de la Tabla 7.5 muestran una mayor energía de estabilización para interacción anomérica involucrando como aceptor al orbital σ^{*}_{C-C}.

7.13 Conclusiones

Se sintetizó por primera vez el compuesto FC(O)SSC(O)CF₃ mediante la reacción entre FC(O)SCI y CF₃C(O)SH. Las propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas de la sustancia son similares a las de derivados disulfuros previamente reportados, especialmente aquellos simétricamente sustituidos.

Se determinó la estructura molecular de la sustancia en las fases gaseosa y cristalina. La molécula adopta una conformación de tipo gauche alrededor del enlace disulfuro, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{CS}-\text{SC})$ de 77,7(2)°. La orientación adoptada por ambos enlaces carbonilos respecto al enlace disulfuro es synperiplanar, con ángulos diedros $\delta(\text{SS}-\text{C1}(\text{O})) = -5,9^\circ$ (sin refinar) y $\delta(\text{SS}-\text{C3}(\text{O})) = -2,6^\circ$ (sin refinar). Estos resultados concuerdan con los obtenidos utilizando herramientas de la mecánica cuántica, que predicen que la forma más estable de FC(O)SSC(O)CF₃ corresponde a una conformación de tipo syn para ambos enlaces C=O respecto al enlace S-S. El método de cálculo B3LYP/6-311+G* predice además la existencia de una segunda forma estable caracterizada por una orientación anti alrededor del enlace FC(O)-S, separada de la forma más estable por una diferencia de energía libre de Gibbs estándar $\Delta G^0 = 1,17 \text{ kcal mol}^{-1}$. A partir del análisis de las propiedades vibracionales de la sustancia y de las medidas de espectros de infrarrojo en matrices de argón a temperaturas criogénicas utilizando diferentes temperaturas del dispositivo de deposición de muestra, pudo obtenerse un valor experimental de $\Delta G^0 = 1,14(15) \text{ kcal mol}^{-1}$. El valor correspondiente derivado a partir de las experiencias de difracción de electrones es de 1,0(5) kcal mol⁻¹.

Otra característica saliente de la especie FC(O)SSC(O)CF₃ es la presencia de interacciones intramoleculares, presuntamente originadas en la deslocalización electrónica π de los grupos -C(O)SS- (de simetría local plana), evidenciada por una distancia de no enlace 1,4 S...O de alrededor de 3,02 Å, sensiblemente menor a la suma de los radios de van der Waals de los átomos de azufre y oxígeno.

7.14 Referencias

- [1] Haas, A.; Reinke, H., Halogenocarbonylschwefel-pseudohalogenide. *Angew. Chem.* **1967**, 79, (15), 687-688.

-
- [2] Rochat, W. V.; Gard, G. L., Chemistry of trifluorothiolacetic acid and its derivatives. I. *J. Org. Chem.* **1969**, 34, (12), 4173-4176.
- [3] Burton, C. A.; Shreeve, J. M., Trifluoromethyldisulfane. A reactive nucleophile toward fluorinated acid halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, (21), 6545-6547.
- [4] Brois, S. J.; Pilot, J. F.; Barnum, H. W., A New Pathway to Unsymmetrical Disulfides. The Thiol-Induce Fragmentation of Sulfenyl Thiocarbonates. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, (26), 7629-7631.
- [5] Minkwitz, R.; Sawatzki, J., Chemistry of sulfur halides. 27. Preparation of iodo(trifluoroacetyl)sulfane and the vibrational spectra of CF₃C(O)SX (X = Cl, Br, I). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 566, 151-159.
- [6] Saunders, J. H.; Slocombe, R. J.; Hardy, E. E., The Preparation of -Trifluoro-p-phenylacetophenone. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, (2), 752-752.
- [7] Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Aymonino, P. J., Infrared and Raman Spectra of Bis(fluorocarbonyl)Disulphide [FC(O)]₂S₂. *J. Raman Spectrosc.* **1989**, 20, 655-662.
- [8] 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 = CF₃, CH₃. *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 297-305.
- [9] Ulic, S. E.; Gobbato, K. I.; Della Védova, C. O., Photolysis of matrix-isolated CF₃C(O)SH and CF₃C(O)SCl. *J. Mol. Struct.* **1997**, 407, 171-175.
- [10] 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.
- [11] Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Hermann, A.; Mack, H. G.; Oberhammer, H., Trifluoroacethylsulfenyl Trifluoroacetate, CF₃C(O)-S-O-C(O)CF₃, a Novel Compound with a Symmetrically Substituted S-O bond. Synthesis, Spectroscopic Characterizations, and Quantum Chemical Calculations. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, (22), 5699-5705.
- [12] Burling, F. T.; Goldstein, B. M., A Database Study of Nonbonded Intramolecular Sulfur-Nucleophile Contacts. *Acta Cryst.* **1993**, B49, 738-744.
- [13] Bondi, A., van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, (3), 441-451.

-
- [14] Burling, F. T.; Goldstein, B. M., Computational studies of nonbonded sulfur-oxygen and selenium-oxygen interactions in the thiazole and selenazole nucleosides. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, (7), 2313-2320.
- [15] Mack, H.-G.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H., Geometric structure and conformation of bis(fluorocarbonyl) disulfide, FC(O)SSC(O)F. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, (23), 9215-9217.
- [16] Gobbato, K. I.; Della Védova, C. O.; Mack, H. G.; Oberhammer, H., Structure and conformations of (Trifluoromethyl)thioacetic acid, CF₃C(O)SH, and derivatives CF₃C(O)SCH₃ and CF₃C(O)SCl. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, (21), 6152-6157.