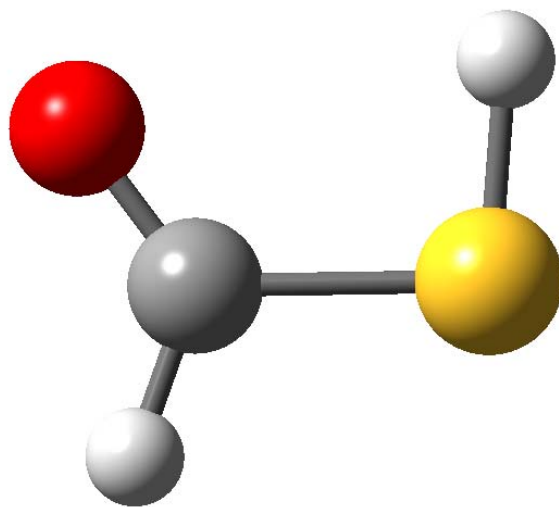


**8. ÁCIDO TIOFÓRMICO, HC(O)SH Y SUS DERIVADOS  
XC(O)SH Y HC(O)SY, X, Y= F, Cl, Br**





## 8.1 Motivación

Se acepta generalmente que las propiedades electrónicas que afectan la conformación molecular son explicadas por el modelo del efecto hiperconjugativo. En este mismo sentido, el cálculo de las interacciones electrónicas del tipo donante→aceptor utilizando el método teórico de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO) resulta una aproximación cuantitativa para la explicación de este efecto. En capítulos precedentes se mostró la aplicación de esta metodología para un conjunto de moléculas cuyas propiedades estructurales y conformacionales fueron estudiadas utilizando una serie de técnicas experimentales. Si bien en general la descripción brindada por el método resultó cualitativamente correcta, la bondad de los resultados obtenidos depende del sistema en estudio.

En nuestro grupo de trabajo se estudiaron las propiedades estructurales y conformacionales de una gran cantidad de moléculas pertenecientes a la familia de compuestos químicos sulfenilcarbonílicos, de fórmula general  $XC(O)SY$ . Mediante la utilización de un conjunto de técnicas experimentales complementadas con herramientas provenientes de la química computacional, pudo establecerse que en la totalidad de los casos estudiados, la forma *syn* es la conformación preferida para la orientación relativa de los enlaces  $C=O$  y  $S-Y$ . En algunos casos, especialmente en moléculas del tipo fluorocarbonilsulfenílicos,  $FC(O)S-$ , la forma *anti* mostró una contribución importante. Esta observación concuerda en principio con lo esperado a partir del efecto anomérico.

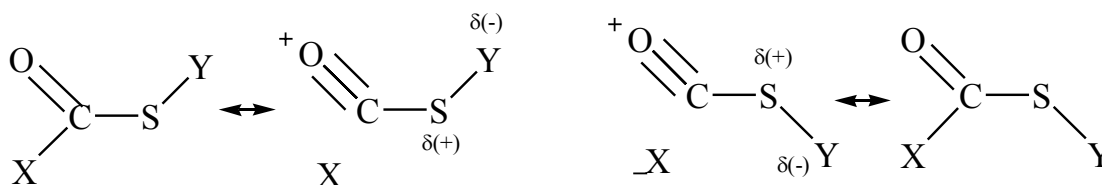
Resultó interesante la realización de un estudio del equilibrio conformacional de compuestos  $XC(O)SY$  utilizando las herramientas de la teoría del efecto hiperconjugativo a través de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO). A fin de lograr una sistematización de los resultados se eligieron los compuestos  $XC(O)SY$  más sencillos, moléculas penta atómicas del tipo  $HC(O)SY$  y  $XC(O)SH$ , con  $X$  e  $Y= H, F, Cl, Br$ .

## 8.2 Introducción

Las propiedades estructurales y conformacionales de compuestos sulfenilcarbonílicos, han sido objeto de un extenso estudio. No existen dudas acerca

de que la estructura alrededor del enlace C–S tiene una simetría local del tipo plana, con la concomitante posibilidad de un equilibrio conformacional entre las formas *syn*  $\delta(\text{C}(\text{O})\text{--SY})= 0^\circ$  y *anti*  $\delta(\text{C}(\text{O})\text{--SY})= 180^\circ$ . Los resultados experimentales y teóricos obtenidos para compuestos  $\text{XC}(\text{O})\text{SY}$  acuerdan con el hecho de que la forma *syn* corresponde al conformero más estable

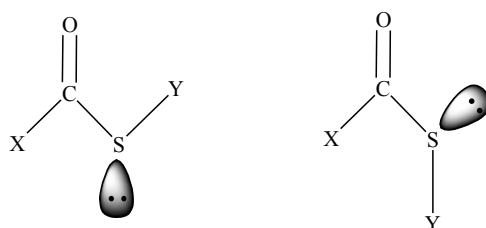
En un trabajo de Bernardi y colaboradores aparecido en el año 1978 [1], los autores señalaron que el efecto hiperconjugativo contribuye a la preferencia de la forma *syn* en compuestos del tipo ésteres ( $\text{--C}(\text{O})\text{O--}$ ) y tioésteres ( $\text{--C}(\text{O})\text{S--}$ ). Por otro lado, para la interpretación de espectros infrarrojo de especies conteniendo ambas conformaciones en equilibrio se ha utilizado como argumento la contribución de estructuras mesoméricas. Así, los mayores valores de números de onda observados para el estiramiento carbonílico de la forma *syn* cuando el sustituyente Y es electronegativo (y el comportamiento opuesto cuando es electropositivo), puede explicarse de acuerdo a un modelo del tipo de estructuras resonantes. Por ejemplo en el  $\text{HC}(\text{O})\text{SH}$ , el modo de estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  para la forma *syn* aparece a menores números de onda que para el conformero *anti* [2, 3]. Por otro lado, el espectro vibracional de moléculas relacionadas del tipo  $\text{XC}(\text{O})\text{SY}$ , con Y= halógeno, como  $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$  [4] y  $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$  [5] mostraron un comportamiento opuesto, con un valor de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  mayor para el conformero *syn*. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta la diferente polarización del enlace C=O como se muestra en la Figura 8.1. Efectos electrostáticos favorecen la estructura resonante de la conformación *syn* sobre la *anti*. Sin embargo, el éxito de los modelos mencionados se limita al caso específico bajo consideración, sin que exista una sistematización de la aplicación de alguno de estos modelos al conjunto de resultados experimentales disponibles.



**Figura 8.1.** Representación esquemática de las contribuciones mesoméricas para las conformaciones *syn* (izquierda) y *anti* (derecha) de especies  $\text{XC}(\text{O})\text{SY}$ , con X e Y sustituyentes electronegativos

Es importante enfatizar un aspecto relevante para estos sistemas y que de alguna u otra manera se encuentra contemplado en la mayoría de las explicaciones: los orbitales no enlazantes ocupados con pares libres de electrones centrados formalmente en el átomo de azufre deben jugar un papel fundamental en la preferencia conformacional de estos compuestos XC(O)SY. En la

Figura 8.2 se muestra una representación esquemática de la orientación espacial del orbital no enlazante del átomo de azufre ubicado en el plano del grupo  $\text{C}(\text{O})\text{S}$ – ( $\text{lp}\sigma_{\text{S}}$ ) para las formas *syn* y *anti* de una molécula sulfenilcarbonílica.



**Figura 8.2.** Orientación relativa del orbital  $\text{lp}\sigma_{\text{S}}$  para los conformeros *syn* (izquierda) y *anti* (derecha) de compuestos sulfenilcarbonílicos XC(O)SY

El concepto mecánico cuántico de interacción donante  $\rightarrow$  aceptor, especialmente a través del análisis de población de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO) parece ser adecuado para la comprensión de estos comportamientos. Mediante este análisis es posible cuantificar la magnitud de los efectos históricamente invocados en los estudios conformacionales, tales como el “efecto anomérico (generalizado)” o interacciones hiperconjugativas y el “efecto mesomérico” o de contribuciones resonantes.

Se realizó un estudio utilizando herramientas provenientes de la química computacional de manera de comprender la naturaleza subyacente a la preferencia de la conformación *syn* en compuestos sulfenilcarbonílicos XC(O)SY. De manera de trabajar con sistemas simples, este estudio se focalizó en los compuestos más sencillos: el compuesto HC(O)SH y las moléculas modelo consistente en los derivados mono halogenados, del tipo XC(O)SH (ácidos halógenotiofórmicos) y HC(O)SY (halotioformiatos) con X, Y= halógeno (F, Cl y Br).

### 8.3 Metodología de cálculo

Para la realización de los cálculos de estructura electrónica se utilizó el método proveniente de la Teoría de los funcionales de la densidad B3LYP con los conjuntos de funciones bases doble-zeta 6-31G\* y triple-zeta 6-311+G(3df,2p), que incluyen funciones difusas y de polarización tanto en los átomos pesados como en los átomos de hidrógeno. También se utilizó el conjunto de funciones base introducido por Dunning consistente en funciones del tipo triple-zeta difusas y aumentadas con correlación consistente, denotado como aug-cc-pVTZ. Se realizó la optimización de la geometría y el cálculo de frecuencias de las especies en estudio.

Conviene recordar que en el marco del análisis de población electrónica NBO, la expresión para la energía de interacción donante→ aceptor ( $E^{(2)}$ ) viene dada por la expresión:

$$E_{\phi\phi^*}^{(2)} = -2 \frac{\langle \phi | \hat{F} | \phi^* \rangle^2}{\epsilon_{\phi^*} - \epsilon_{\phi}}$$

donde  $\hat{F}$  es el operador de Fock,  $\phi$  y  $\phi^*$  son, respectivamente, los orbitales donante y aceptor y  $\epsilon$  las energías orbitales NBO. El cálculo de población NBO fue llevado a cabo utilizando el conjunto de funciones bases más completo, al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ.

### 8.4 Estudio exploratorio de HC(O)SH

Se realizó un estudio exploratorio del HC(O)SH, especie para la cual se conoce una serie de datos experimentales, tales como su estructura molecular y propiedades conformacionales y vibracionales, que fueron comparados con los resultados teóricos obtenidos con una serie de métodos químico cuánticos.

El ácido tiofórmico podría exhibir equilibrio tautomérico entre las formas ceto HC(O)SH y tioceto HC(S)OH. A partir de un estudio de microondas, Hocking y Winnewisser [6] mostraron que la forma más estable corresponde a la forma ceto, indicando además la presencia de un equilibrio conformacional del tipo syn/anti, siendo el conformero syn  $231 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,661(2) \text{ kcal mol}^{-1}$ ) más estable que la forma anti. No se encuentran indicios de la presencia de la forma tioceto. Los resultados provenientes de estudios teóricos previamente reportados mostraron ser muy sensibles

al nivel de aproximación teórica utilizado en los cálculos. Los resultados de mayor sofisticación teórica disponibles para esta especie son aquellos reportados por Huang y colaboradores [7], quienes reportaron un valor de  $\Delta E^0 = E^0_{\text{anti}} - E^0_{\text{syn}} = 1,09 \text{ kcal mol}^{-1}$  para el nivel MP4SDTQ/6-311+G\*\*//MP2/6-311+G\*\*. Por otro lado, Remko [8] reportó un estudio teórico acerca de las propiedades ácidas de HC(O)SH utilizando el método B3LYP/6-311+G\* y según sus estudios, estos resultados son muy similares a los obtenidos con el método de cálculo MP2/6-311+G\*. En particular, el valor obtenido es  $\Delta E^0 = 1,32 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Se realizaron una serie de cálculos de optimización de geometría y de frecuencias normales de vibración para el compuesto *syn* HC(O)SH utilizaron el nivel de aproximación B3LYP y los conjuntos de funciones bases 6-31G\*, 6-311+G(3df,2p) y aug-cc-pVTZ. Los resultados más relevantes obtenidos se muestran en la Tabla 8.1.

**Tabla 8.1.** Propiedades estructurales (distancias en Å, ángulos en grados) y conformacionales relevantes, calculadas para el conformero *syn* HC(O)SH utilizando el método B3LYP y diferentes conjuntos de funciones base

|                    | Experimental [2, 3, 6] | 6-31G* | 6-311+G* [8] | 6-311+G(3df,2p) | aug-cc-pVTZ |
|--------------------|------------------------|--------|--------------|-----------------|-------------|
| C=O                | 1,205                  | 1,203  | 1,198        | 1,196           | 1,197       |
| H-C                | 1,104                  | 1,106  | 1,104        | 1,103           | 1,102       |
| C-S                | 1,786                  | 1,799  | 1,791        | 1,781           | 1,787       |
| S-H                | 1,354                  | 1,350  | 1,352        | 1,344           | 1,347       |
| H-C=O              | 123,1                  | 124,1  | 123,4        | 123,5           | 123,6       |
| O=C-S              | 125,9                  | 125,7  | 126,0        | 126,2           | 126,1       |
| C-S-H              | 92,5                   | 94,7   | 94,9         | 95,1            | 95,2        |
| $\mu^a$            | 1,56                   | 1,23   | 1,54         | 1,67            | 1,62        |
| $\Delta v^b$       | 5                      | 6      | –            | 6               | 9           |
| $\Delta E^{0,c,d}$ | 0,661(2)               | 1,39   | 1,32         | 0,59            | 0,60        |

<sup>a</sup> Debye, 1D=  $3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C}\times\text{m}$ , <sup>b</sup>  $\Delta v = v_{\text{anti}} - v_{\text{syn}}$ , [ $\text{cm}^{-1}$ ], <sup>c</sup>  $\Delta E^0 = E^0_{\text{anti}} - E^0_{\text{syn}}$  <sup>d</sup> kcal mol<sup>-1</sup>

Los parámetros geométricos calculados con los distintos niveles de aproximación teórica muestran un buen acuerdo con los resultados experimentales provenientes del análisis del espectro de microondas de HC(O)SH. Por su parte, la distancia para el enlace C=O calculada para el conformero *syn* es más larga que la calculada para la forma *anti*, en acuerdo con los resultados experimentales y con los

valores de frecuencia de estiramiento carbonílico observados. Los valores calculados de frecuencia del estiramiento carbonílico para ambos conformeros siguen la tendencia observada en el espectro infrarrojo [3], donde el modo de estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de la forma anti aparece a valores de número de ondas mayores que el correspondiente a la forma syn.

Si bien los resultados teóricos predicen la preferencia de la conformación syn, los valores de  $\Delta E^0$  obtenidos mostraron depender del conjunto de funciones base utilizado. Las bases más extendidas mostraron acuerdo con el valor experimental, mientras que la utilización de los conjuntos de funciones 6-31G\* y 6-311+G\* conducen a una diferencia de energías entre ambas formas muy por encima del valor experimental.

#### 8.4.1 Compuestos XC(O)SH y HC(O)SY, X, Y= Halógeno

En un esfuerzo tendiente a comprender la influencia que ejercen los átomos unidos al grupo sulfenilcarbonílico  $-\text{C}(\text{O})\text{S}-$  en el comportamiento conformacional en general, y en las interacciones anoméricas y mesomérica en particular, se extendió el análisis a la serie de especies derivadas del compuesto más sencillo, HC(O)SH, mediante sustitución formal de un átomo de hidrógeno por un átomo de un elemento perteneciente al grupo de los halógenos (XC(O)SH y HC(O)SY (X, Y= halogeno). Algunos resultados estructurales y vibracionales para estas moléculas modelo se listan en la Tabla 8.2.

Se observa que en derivados del tipo ácido tiofórmico halogenado, XC(O)SH, la conformación syn permanece como la forma más estable, independiente de X. Los cálculos B3LYP/aug-cc-pVTZ predicen que la conformación syn para las especies FC(O)SH, ClC(O)SH y BrC(O)SH son más estables que la forma anti respectivamente por 0,61, 0,92 y 0,86 kcal mol<sup>-1</sup>. Remko et al. [8] reportaron valores de  $\Delta E(E_{\text{anti}} - E_{\text{syn}})$  de 0,96 y 1,23 kcal mol<sup>-1</sup> para las moléculas FC(O)SH y ClC(O)SH, respectivamente. Con el fin de completar la información, también se listan en la Tabla 8.2 los valores de distancia del enlace carbonílico y de frecuencias de vibración para ambos conformeros.

Sorpresivamente, las moléculas del tipo HC(O)SY mostraron una clara preferencia por lo forma anti ( $\delta(\text{C}(\text{O})-\text{SX}) = 180^\circ$ ). Las diferencias de energía



---

electrónica entre las formas *syn* y *anti* dependen del halógeno unido al átomo de azufre. Para HC(O)SF y HC(O)SCl, los valores de  $\Delta E^0$  son respectivamente  $-0,63$  y  $-0,23$  kcal mol<sup>-1</sup> (B3LYP/aug-cc-pVTZ), mientras que en HC(O)SBr ambas formas son casi energéticamente equivalentes. La preferencia por la forma *anti* en la molécula modelo HC(O)SCl es especialmente inesperada, ya que existen numerosas evidencias experimentales acerca de una inclinación definida hacia la adopción de una conformación *syn* ( $\delta(\text{C}(\text{O})-\text{S})= 0^\circ$ ), aún en el caso de especies penta atómicas como FC(O)SCl y ClC(O)SCl. La única referencia disponible acerca de las especies HC(O)SF y HC(O)SCl la representa un artículo donde se reportan cálculos químico cuánticos (MP4/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\*) para el equilibrio conformacional, con un valor de  $\Delta E$  de  $-1,88$  y  $+0,03$  kcal mol<sup>-1</sup> para HC(O)SF y HC(O)SCl [9].

Se observa también en la Tabla 8.2 que tanto las distancias de enlace como el modo de estiramiento para el enlace carbonílico de especies HC(O)SY son similares a las observadas experimentalmente para el compuesto HC(O)SH. La forma *anti* muestra menores valores de frecuencia  $\nu(\text{C}=\text{O})$  que la forma *syn*.

Los momentos dipolares calculados para las conformaciones *syn* de compuestos XC(O)SH son menores que los correspondientes valores de la forma *anti*. La diferencia de valores es de aproximadamente 0,4 D. Para el caso de compuestos HC(O)SY se observa un comportamiento opuesto: la forma *syn* de estas especies posee mayores momentos dipolares que la forma *anti*. La diferencia entre los valores de momento dipolar entre ambas conformaciones depende fuertemente del halógeno unido al átomo de azufre, alcanzando un valor de 1,7 D para HC(O)SF y solamente 0,2 D para HC(O)SBr.

La posible influencia de esta variación de los valores de momento dipolar en el equilibrio conformacional de estas especies se discute más adelante.

**Tabla 8.2.** Diferencias de energías y propiedades estructurales y conformacionales relevantes, calculadas para compuestos HC(O)SY y XC(O)SH, X, Y= halógeno, utilizando el método B3LYP y diferentes conjuntos de funciones base

| Compuesto | Método          | $\Delta E^{0a,b}$ | Conformero | $\nu(\text{C=O})^{c,d}$ | $\text{C=O}^d$ (Å) | $\mu(\text{D})^{d,e}$ |
|-----------|-----------------|-------------------|------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|
| FC(O)SH   | 6-31G*          | 0,96              |            |                         |                    |                       |
|           | 6-311+G(3df,2p) | 0,60              |            |                         |                    |                       |
|           | aug-cc-pVTZ     | 0,61              | syn        | 1866                    | 1,186              | 2,26                  |
|           |                 |                   | anti       | 1863                    | 1,180              | 2,68                  |
| ClC(O)SH  | 6-31G*          | 1,33              |            |                         |                    |                       |
|           | 6-311+G(3df,2p) | 0,95              |            |                         |                    |                       |
|           | aug-cc-pVTZ     | 0,92              | syn        | 1829                    | 1,181              | 2,05                  |
|           |                 |                   | anti       | 1829                    | 1,181              | 2,49                  |
| BrC(O)SH  | 6-31G*          | 1,34              |            |                         |                    |                       |
|           | 6-311+G(3df,2p) | 0,88              |            |                         |                    |                       |
|           | aug-cc-pVTZ     | 0,86              | syn        | 1834                    | 1,179              | 2,06                  |
|           |                 |                   | anti       | 1837                    | 1,179              | 2,41                  |
| HC(O)SF   | 6-31G*          | -1,94             |            |                         |                    |                       |
|           | 6-311+G(3df,2p) | -0,54             |            |                         |                    |                       |
|           | aug-cc-pVTZ     | -0,63             | syn        | 1776                    | 1,194              | 2,82                  |
|           |                 |                   | anti       | 1765                    | 1,197              | 1,16                  |
| HC(O)SCI  | 6-31G*          | -0,39             |            |                         |                    |                       |
|           | 6-311+G(3df,2p) | -0,12             |            |                         |                    |                       |
|           | aug-cc-pVTZ     | -0,23             | syn        | 1782                    | 1,192              | 2,23                  |
|           |                 |                   | anti       | 1774                    | 1,194              | 1,48                  |
| HC(O)SBr  | 6-31G*          | -0,26             |            |                         |                    |                       |
|           | 6-311+G(3df,2p) | 0,03              |            |                         |                    |                       |
|           | aug-cc-pVTZ     | -0,01             | syn        | 1777                    | 1,193              | 1,93                  |
|           |                 |                   | anti       | 1770                    | 1,194              | 1,78                  |

<sup>a</sup> kcal mol<sup>-1</sup>, <sup>b</sup>  $\Delta E^0 = E_{\text{anti}}^0 - E_{\text{syn}}^0$ , <sup>c</sup> cm<sup>-1</sup>, <sup>d</sup> B3LYP/aug-cc-pVTZ, <sup>e</sup> Debye, 1D= 3,33564 10<sup>-30</sup> C×m.

### 8.5 Análisis de energías de interacción donante→ aceptor

Se evaluaron las energías de interacción donante→ aceptor para los conformeros *syn* y *anti* de HC(O)SH utilizando el análisis de población NBO obtenido al nivel de aproximación B3LYP/aug-cc-pVTZ. Como se discutió anteriormente, se espera que los efectos anomérico y mesoméricos jueguen un rol determinante en la preferencia conformacional de la serie de moléculas XC(O)SY, principalmente debido a aquellas interacciones que involucran pares libres de electrones del átomo de azufre. Así, se evaluaron las interacciones entre los orbitales no enlazantes de simetría  $\pi$  (orientados fuera del plano molecular) del átomo de azufre y el orbital antienlazante del enlace carbonílico ( $lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$ ). Asimismo, la interacción anomérica se aproximó mediante la evaluación de las interacciones del orbital no enlazante centrado en el átomo de azufre con simetría sigma (contenido en el plano de la molécula) y los orbitales antienlazantes de los enlaces carbonílicos (conformero *syn*) y carbono-hidrógeno (conformero *anti*), según se mostró en la

Figura 8.2. Estas interacciones se representan, respectivamente, como  $lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C=O}$  y  $lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{H-C}$ . Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.3, conjuntamente con los valores de energía y ocupación electrónica de los orbitales relacionados.

Los orbitales no enlazantes  $\sigma$  y  $\pi$  formalmente localizados en el átomo de azufre muestran diferencias muy claras en su energía. Como fue reconocido por Kirby [10], pueden ofrecerse dos representaciones diferentes para este tipo de orbitales. Estas representaciones son las llamadas canónica e híbrida ( $sp^3$ ). Para el caso de un átomo de azufre divalente, la primera da lugar a dos orbitales con diferente orientación: un orbital orientado en-el-plano ( $\sigma$ ) y otro fuera-del-plano ( $\pi$ ) molecular, los cuales son energéticamente no equivalentes. Por otro lado, los orbitales no enlazantes según la representación del tipo híbrido corresponden a dos orbitales híbridos  $sp^3$  energéticamente equivalentes. Ambas representaciones son equivalentes ya que cuando las funciones de onda individuales se elevan al cuadrado y se suman, causan la misma distribución de densidad electrónica en ambas representaciones. En la Tabla 8.3 puede observarse que la ocupación electrónica del orbital  $lp\pi_S$  es típicamente de 1,82 e, mientras el orbital  $lp\sigma_S$  se encuentra casi doblemente ocupado.

Por tanto, la capacidad del átomo de azufre de actuar como donante de electrones se debe al orbital  $lp\pi_S$ .

**Tabla 8.3.** Energías de interacción de segundo orden  $E^{(2)}$  [kcal mol<sup>-1</sup>], energías orbitales  $\epsilon$  [eV] y ocupación orbital [e], calculadas para compuestos XC(O)SY

| Compuesto | Conformero | $E^{(2)}$<br>$lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$ | $E^{(2)}$<br>$lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C=O}$ | $E^{(2)}$<br>$lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{X-C}$ | $\epsilon$ $lp\sigma_S$<br>(ocup) | $\epsilon$ $lp\pi_S$<br>(ocup) | $\epsilon$ $\pi^*_{C=O}$<br>(ocup) | $\epsilon$ $\sigma^*_{C=O}$<br>(ocup) | $\epsilon$ $\sigma^*_{X-C}$<br>(ocup) |
|-----------|------------|--|--|--|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| HC(O)SH   | syn        | 30,49  | 3,69   | –  | -0,659<br>(1,989)                 | -0,281<br>(1,816)              | -0,033<br>(0,177)                  | 0,593<br>(0,010)                      | 0,318<br>(0,071)                      |
|           | anti       | 29,32  | –  | 1,60   | -0,664<br>(1,992)                 | -0,281<br>(1,816)              | -0,033<br>(0,174)                  | 0,595<br>(0,007)                      | 0,319<br>(0,074)                      |
| HC(O)SF   | syn        | 33,43  | 3,15   | –  | -0,688<br>(1,991)                 | -0,299<br>(1,783)              | -0,045<br>(0,214)                  | 0,587<br>(0,007)                      | 0,294<br>(0,075)                      |
|           | anti       | 31,50  | –  | 1,08   | -0,694<br>(1,994)                 | -0,299<br>(1,800)              | -0,047<br>(0,196)                  | 0,582<br>(0,005)                      | 0,303<br>(0,075)                      |
| HC(O)SCL  | syn        | 30,86  | 3,58   | –  | -0,694<br>(1,990)                 | -0,298<br>(1,806)              | -0,042<br>(0,194)                  | 0,591<br>(0,008)                      | 0,300<br>(0,072)                      |
|           | anti       | 28,56  | –  | 1,31   | -0,702<br>(1,993)                 | -0,298<br>(1,821)              | -0,046<br>(0,174)                  | 0,584<br>(0,008)                      | 0,307<br>(0,074)                      |
| HC(O)SBr  | syn        | 30,79  | 3,72   | –  | -0,697<br>(1,990)                 | -0,296<br>(1,809)              | -0,041<br>(0,192)                  | 0,591<br>(0,009)                      | 0,302<br>(0,072)                      |
|           | anti       | 28,33  | –  | 1,38   | -0,704<br>(1,993)                 | -0,296<br>(1,824)              | -0,045<br>(0,172)                  | 0,584<br>(0,009)                      | 0,309<br>(0,074)                      |
| FC(O)SH   | syn        | 30,88  | 5,48   | –  | -0,685<br>(1,988)                 | -0,298<br>(1,840)              | -0,048<br>(0,247)                  | 0,601<br>(0,027)                      | 0,204<br>(0,152)                      |
|           | anti       | 30,17  | –  | 2,87   | -0,682<br>(1,985)                 | -0,298<br>(1,840)              | -0,048<br>(0,245)                  | 0,601<br>(0,023)                      | 0,200<br>(0,159)                      |
| ClC(O)SH  | syn        | 32,72  | 6,21   | –  | -0,692<br>(1,985)                 | -0,295<br>(1,816)              | -0,055<br>(0,271)                  | 0,587<br>(0,030)                      | 0,052<br>(0,187)                      |
|           | anti       | 31,60  | –  | 4,43   | -0,690<br>(1,978)                 | -0,297<br>(1,821)              | -0,056<br>(0,265)                  | 0,586<br>(0,024)                      | 0,045<br>(0,199)                      |
| BrC(O)SH  | syn        | 33,62  | 6,43   | –  | -0,695<br>(1,983)                 | -0,296<br>(1,809)              | -0,055<br>(0,267)                  | 0,592<br>(0,028)                      | -0,003<br>(0,213)                     |
|           | anti       | 32,24  | –  | 4,93   | -0,694<br>(1,975)                 | -0,298<br>(1,815)              | -0,055<br>(0,261)                  | 0,591<br>(0,022)                      | -0,010<br>(0,228)                     |

Ambas interacciones anomérica y mesomérica presentes en HC(O)SH favorecen la conformación syn. La energía de estabilización para la interacción  $lp\sigma_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$  es de 30,5 kcal mol<sup>-1</sup> y 29,3 kcal mol<sup>-1</sup> para las formas syn y anti, respectivamente ( $\Delta E^{\text{mesom}} = 2,1$  kcal mol<sup>-1</sup>). En la misma dirección, la interacción anomérica favorece la forma syn ( $lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C=O} = 3,7$  kcal mol<sup>-1</sup>) sobre la conformación anti ( $lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{H-C} = 1,6$  kcal mol<sup>-1</sup>), con un valor  $\Delta E^{\text{anom}} = 1,2$  kcal mol<sup>-1</sup>. Aunque cualitativamente correctas, las diferencias energéticas predichas para ambas formas ( $\Delta E^{\text{anom}} + \Delta E^{\text{mesom}} = 3,3$  kcal mol<sup>-1</sup>) son definitivamente demasiado altas si se las compara con la diferencia de energía electrónica entre ambas formas calculadas con el mismo nivel de aproximación teórico ( $\Delta E = 0,6$  kcal mol<sup>-1</sup>).

Las interacciones orbitales más relevantes que surgen del análisis NBO para moléculas del tipo XC(O)SH se muestran en la Tabla 8.3. Al igual que el caso previo del HC(O)SH, ambos tipo de interacciones evaluadas favorecen la forma syn sobre la anti. Acerca de las interacciones anoméricas, la interacción  $lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C=O}$  exhibe mayores valores de  $\langle \phi | \hat{F} | \phi^* \rangle^2$  que la interacción  $lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{X-C}$ . Por tanto, se anticipa un solapamiento más eficiente entre los orbitales no enlazantes del átomo de azufre y el orbital  $\sigma^*_{C=O}$  que para el orbital  $\sigma^*_{X-C}$ . Alabugin y colaboradores [11] reportaron un estudio sistemático de análisis NBO acerca de la tendencia general en la capacidad aceptora de orbitales  $\sigma$  de enlaces C-X para etanos sustituidos. Dado un mismo orbital donante de electrones, el aumento de la capacidad aceptora de un orbital  $\sigma^*_{C-X}$  (con X perteneciente a un mismo grupo), está controlado por la energía del orbital. Esta misma tendencia se observa en la Tabla 8.3 para la interacción anomérica  $lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{X-C}$ , la cual se incrementa desde 2,87 kcal mol<sup>-1</sup> en FC(O)SH (anti) hasta 4,43 y 4,93 kcal mol<sup>-1</sup> en ClC(O)SH y BrC(O)SH (anti), respectivamente. Es importante notar que la energía del orbital  $\sigma^*_{X-C}$  disminuye a medida que decrece la electronegatividad del halógeno, favoreciendo la interacción con el orbital donante. La mayor ocupación electrónica mostrada por el orbital  $\sigma^*_{X-C}$  en compuestos XC(O)SH obedece mayormente a una fuerte interacción con los orbitales pares libres del átomo de oxígeno. No obstante, esta interacción tiene una importancia menor en la preferencia conformacional, ya que es semejantemente intensa en ambas formas. Por tanto, los dos factores que controlan la energía de interacción donante  $\rightarrow$  aceptor,

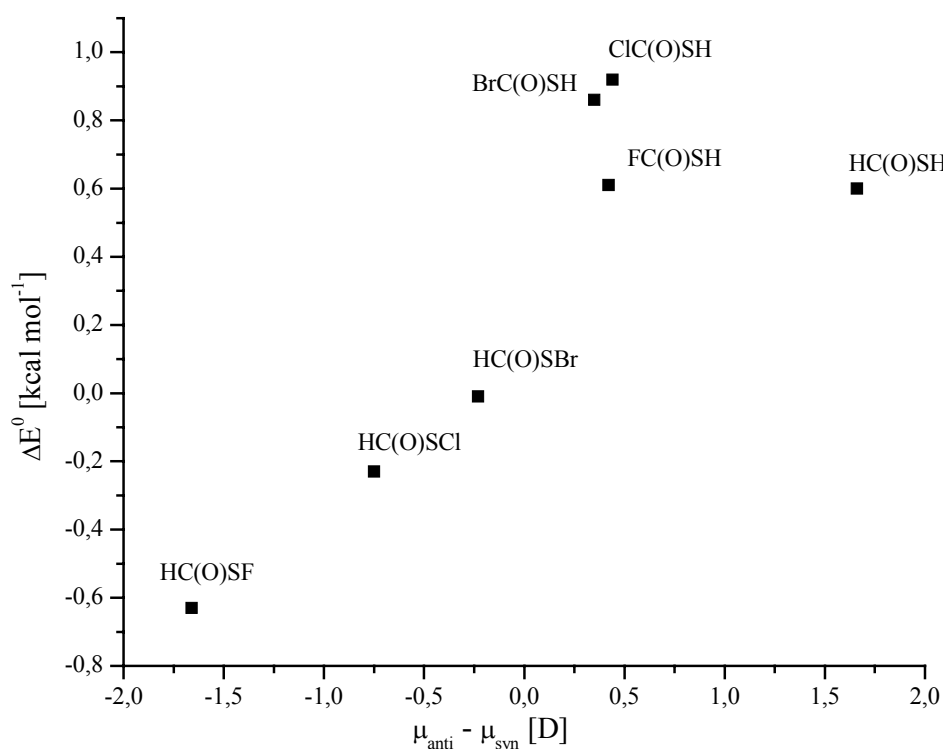
solapamiento orbital y energía orbital, muestran importantes diferencias con la variación del sustituyente unido al carbono carbonílico.

Asimismo, las energías de interacción donante→ aceptor anomérica y mesomérica calculadas para las especies HC(O)SY se listan en la Tabla 8.3. La interacción mesomérica  $lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$  muestra pequeños cambios respecto a los valores calculados para el compuesto más sencillo de la serie, HC(O)SH. También se encuentran valores similares de energías y ocupación electrónica para los orbitales  $lp\pi_S$  y  $\pi^*_{C=O}$  en toda la serie HC(O)SY. Resulta claro que las energías de interacción donante→ aceptor evaluadas para las moléculas modelo HC(O)SY favorecen la forma syn. Por tanto, estas interacciones anoméricas y mesoméricas son incapaces de explicar la preferencia calculada para la orientación anti.

#### 8.5.1 Evaluación de otros factores: puentes de hidrógeno y momento dipolar

Para el caso de ácidos carboxílicos, XC(O)OH, la forma preferida es la conformación syn. Diferentes estudios muestran que los efectos más importantes para esta preferencia están relacionados con la deslocalización electrónica de la nube electrónica  $\pi$  sobre la porción plana C(O)–OH (efecto mesomérico entre los pares libres de electrones del átomo de oxígeno y el enlace carbonílico) y una estabilización electrostática debida a la formación de un enlace de hidrógeno intermolecular entre el átomo de oxígeno carbonílico y el átomo de hidrógeno ácido [8]. Para el caso del compuesto más simple de esta serie, ácido fórmico HC(O)OH, la diferencia de energía determinada experimentalmente entre las formas anti y syn es de 3,902 kcal mol<sup>-1</sup> [12]. Estos factores parecen ser menos importantes cuando se reemplaza un átomo de oxígeno por un átomo de azufre. La distancia de no enlace C=O...H calculada para los ácidos tiofórmicos es típicamente 2,64 Å, levemente mayor que la suma de las radios de Van der Waals de los átomos de oxígeno e hidrógeno (2,60 Å). Más aún, como se comentó anteriormente, la forma syn es la conformación más estable presentada por compuestos XC(O)SY donde Y no debe necesariamente ser un átomo de hidrógeno, por lo que esta conformación no es exclusiva para ácidos tiocarboxílicos y otros factores diferentes a la formación de puentes de hidrógeno deben ser responsables de la preferencia por la forma syn.

Los momentos dipolares de los conformeros de HC(O)SH han sido determinados experimentalmente, con valores de 1,54 D y 2,87 D para las formas *syn* y *anti*, respectivamente. Los valores teóricos obtenidos de 1,56 D y 3,22 D para estas formas concuerdan de manera aproximada con los valores experimentales encontrados. Los valores calculados para las especies en estudio se muestran en la Tabla 8.1. Se observa que la forma más estable de cada especie (*syn* o *anti*) tiene el menor valor de momento dipolar. Este hecho está de acuerdo con la regla comúnmente aceptada que un menor valor de momento dipolar implica una mayor estabilidad en la fase gaseosa. La variación de la diferencia de energía entre las formas *anti* y *syn* ( $\Delta E^0$ ) con la diferencia entre los valores de momento dipolar calculado para ambas formas se muestra en la Figura 8.3. Aunque cualitativamente correcta, es obvio que la correlación existente entre el momento dipolar y la estabilidad conformacional es demasiado ruda para ser una explicación satisfactoria del comportamiento conformacional de las especies estudiadas.



**Figura 8.3.** Energías relativas  $\Delta E^0$  (kcal mol<sup>-1</sup>) en función de la diferencia de momento dipolar (Debye) entre las formas *anti* y *syn* de compuestos XC(O)SY

### 8.5.2 Análisis energético mediante la eliminación de interacciones específicas

El papel que juega la deslocalización electrónica puede ser estimado cuantitativamente de manera puntual mediante un procedimiento que permite eliminar todos los orbitales del tipo no Lewis (orbitales antienlazantes y Rydberg) del conjunto de funciones bases utilizado en el cálculo de la energía electrónica. De esta manera la función de onda resultante está perfectamente localizada, con todos los orbitales de enlace doblemente ocupados, en lo que representa un símil de la estructura de Lewis de la especie. La energía y las propiedades que resultan de este tipo de cálculos reflejan principalmente interacciones del tipo electrostáticas y fenómenos estéricos. Por el principio variacional, la función de onda del tipo de Lewis tiene una energía asociada  $E(L)$  que es mayor que la energía SCF original  $E(\text{full})$ . La diferencia neta de energía  $E(\text{NL}) = E(\text{full}) - E(L)$  contiene el efecto de las contribuciones del tipo deslocalizadas (no Lewis).

Los valores de diferencias de energías  $\Delta E(\text{full})$ ,  $\Delta E(L)$  y  $\Delta E(\text{NL})$  calculadas entre los conformeros anti y syn de las especies HC(O)SH, XC(O)SH y HC(O)SY están dadas en la Tabla 8.4.

**Tabla 8.4.** Contribuciones energéticas localizadas ( $E(L)$ ) y deslocalizadas ( $E(\text{NL})$ ) evaluadas mediante eliminación de los orbitales desocupados al nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ para compuestos XC(O)SY

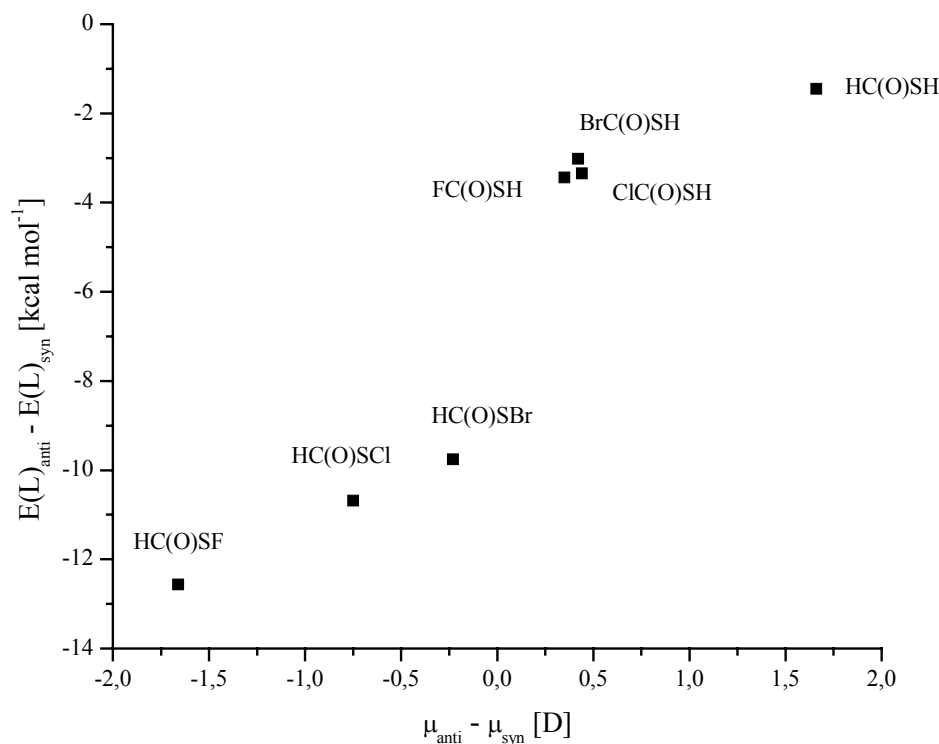
|                               | HC(O)SH | FC(O)SH | ClC(O)SH | BrC(O)SH | HC(O)SF | HC(O)SCl | HC(O)SBr |
|-------------------------------|---------|---------|----------|----------|---------|----------|----------|
| $\Delta E(\text{full})^{a,b}$ | 0,62    | 0,72    | 0,94     | 0,97     | -0,57   | -0,14    | -0,52    |
| $\Delta E(L)^{a,b}$           | -1,45   | -3,02   | -3,35    | -3,44    | -12,56  | -10,68   | -9,76    |
| $\Delta E(\text{NL})^{a,b}$   | 2,07    | 3,74    | 4,29     | 4,41     | 11,99   | 10,54    | 9,24     |

<sup>a</sup> kcal mol<sup>-1</sup> <sup>b</sup>  $\Delta E = E_{\text{anti}} - E_{\text{syn}}$

Se observa que las contribuciones del tipo localizadas  $E(L)$  favorecen a la conformación anti. Ya que  $E(L)$  refleja principalmente efectos debidos a contribuciones electrostáticas, se estudió la variación de  $\Delta E(L)$  con la diferencia de momento dipolar entre las formas anti y syn (Figura 8.4). Para la serie de compuestos HC(O)SY, se observó un incremento monótono de las contribuciones localizadas con el aumento de la diferencia de momento dipolar. Sin embargo, para las especies XC(O)SH, se observaron pequeñas variaciones en los valores de  $\Delta E(L)$  sin que exista una relación clara de dependencia con la diferencia de momento dipolar.



Por otro lado, como se observa en la Tabla 8.4, las contribuciones provenientes de la deslocalización electrónica (E(NL)) favorecen la conformación syn de compuestos XC(O)SY. De esta manera, parece reforzarse la importancia de los efectos anomérico y mesomérico, especialmente a través de las interacciones  $lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C=O}$  y  $lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C-X}$  por un lado y  $lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$  por otro.

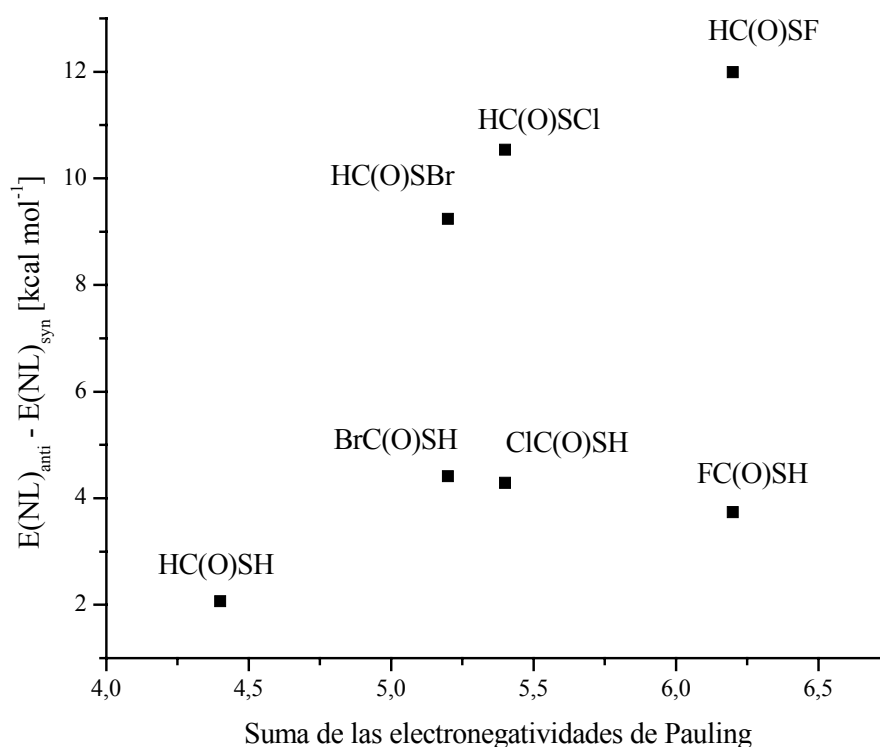


**Figura 8.4.** Diferencia entre las contribuciones energéticas debidas a la localización electrónica de Lewis (E(L)) [kcal mol<sup>-1</sup>] en función de la diferencia de momento dipolar [Debye] entre las formas anti y syn de compuestos XC(O)SY

En un intento de sistematizar el comportamiento de las diferencias observadas en los valores calculados de  $\Delta E(NL)$ , se relacionó este valor de energía de interacción con la electronegatividad de los sustituyentes unidos al grupo sulfenilcarbonílico. Al hacer esto, se espera reflejar el efecto que ejerce el sustituyente en la interacción donante  $\rightarrow$  aceptor, especialmente en la energía y ocupación de los orbitales interactuantes. La Figura 8.5 muestra las contribuciones deslocalizadas evaluadas a

partir del valor de  $E(\text{NL})$  como una función de la suma de las electronegatividades de Pauling de los sustituyentes X e Y para compuestos XC(O)SY.

El compuesto cardinal de la serie, HC(O)SH, muestra una contribución de deslocalización poco importante, en acuerdo con el comportamiento esperado debido a la menor cantidad de átomos que poseen pares libres, excepto los átomos de azufre y oxígeno del grupo  $-\text{C}(\text{O})\text{S}-$ . Las series de compuestos HC(O)SY y XC(O)SY manifiestan un comportamiento monótono, pero con diferente tendencia. En efecto, mientras que para el caso de moléculas del tipo HC(O)SY la presencia de átomos electronegativos conduce a mayores valores de  $\Delta E(\text{NL})$ , se encuentra la tendencia opuesta para las especies XC(O)SH. La mayor importancia de las interacciones de deslocalización se encuentra para los compuestos HC(O)SY. La diferencia de contribuciones de deslocalización energética más importantes se encuentra para el par de compuestos isoelectrónicos -isómeros constitucionales- HC(O)SF y FC(O)SH.



**Figura 8.5.** Diferencia entre las contribuciones energéticas debidas a la deslocalización electrónica ( $E(\text{NL})$  en kcal mol<sup>-1</sup>) entre las formas anti y syn de compuestos XC(O)SY en función de la suma de las electronegatividades de Pauling de los sustituyentes X e Y

Puede llevarse a cabo un análisis más minucioso de las energías de interacción mediante la eliminación selectiva de interacciones del tipo donante→ aceptor específicas. El procedimiento consiste en calcular la energía electrónica de una molécula hipotética que resulta a partir de eliminar una interacción electrónica dada. Nuevamente, el principio variacional asegura que la energía asociada con esta nueva función de onda, tendrá una energía mayor a la energía electrónica  $E(\text{full})$ . Así, la diferencia entre la energía electrónica de la molécula calculada teniendo en cuenta la totalidad de las interacciones electrónicas y aquella calculada para la molécula hipotética, nos ofrece una estimación del valor energético de la interacción eliminada. Siguiendo esta metodología se estudió el efecto puntual de la interacción anomérica presente en ambas conformaciones syn y anti de HC(O)SH, mediante la eliminación de las interacciones hiperconjugativas vecinales entre los orbitales  $lp\sigma_S$  y el orbital antienlazante  $\sigma^*_{C=O}$  (confórmero syn) y el orbital antienlazante  $\sigma^*_{H-C}$  (confórmero anti). Asimismo, se realizaron cálculos de energía electrónica eliminando la interacción mesomérica  $lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$ , para ambas formas estables. Las diferencias de energía calculadas por este método de eliminación selectiva concuerdan de manera muy estrecha con los valores correspondientes a las energías de segundo orden calculadas en el análisis normal de población NBO, mostradas en la Tabla 8.3. Por ejemplo, el valor calculado para la interacción mesomérica  $lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$ ,  $\Delta E^{(2)}(\text{mesom}) = E^{(2)}_{\text{anti}} - E^{(2)}_{\text{syn}}$  es de  $-1,17 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Tabla 8.3), mientras que el valor calculado según mediante el método de eliminación  $\Delta E^{(\text{del})}(\text{mesom})$  es de  $-1,18 \text{ kcal mol}^{-1}$ , ambas diferencias favorecen energéticamente a la conformación syn. Para la interacción anomérica principal, la diferencia entre las formas anti y syn evaluada según el método de segundo orden  $\Delta E^{(2)}$  tiene un valor de  $-2,09 \text{ kcal mol}^{-1}$ , mientras que  $\Delta E^{(\text{del})} = -2,34 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Se detectaron otras interacciones orbitales con altos valores de energías de estabilización. Por ejemplo los pares libres localizados en el átomo de oxígeno y aún aquellos pares libres pertenecientes a halógenos, actúan como orbitales donantes en varias interacciones. No obstante, estas interacciones muestran un valor similar para ambas conformaciones, por lo que no son responsables de los cambios observados en la preferencia conformacional en la serie de moléculas estudiadas.

## 8.6 Conclusiones

Según los resultados obtenidos a partir de métodos químico cuánticos, los derivados monohalogenados de HC(O)SH muestran un comportamiento conformacional complejo.

En perfecto acuerdo con los resultados experimentales disponibles, la conformación *syn* correspondió a la forma más estable de HC(O)SH, con una diferencia de energía (B3LYP/aug-cc-pVTZ)  $\Delta E^0 = 0,60 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\Delta E^0(\text{exp}) = 0,66 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Similarmente, los derivados del tipo XC(O)SH, X= F, Cl, Br, mostraron una preferencia marcada por la forma *syn*. Por el contrario, la conformación *anti* correspondió a la conformación preferida para las especies HC(O)SY.

La evaluación de energías de delocalización electrónica mediante las principales interacciones del tipo donante→ aceptor anticipan que la forma *syn* es la favorecida sobre la forma *anti* en toda la serie de compuestos XC(O)SY. Más aún, se llevó a cabo una disección de la energía electrónica en contribuciones energéticas del tipo de Lewis (E(L)) y en energías de deslocalización (E(NL)). Mientras el primer tipo conduce a una preferencia por la forma *anti*, las contribuciones de deslocalización electrónica favorecen la forma *syn*. A partir de estos resultados, se anticipa que el comportamiento conformacional de especies XC(O)SY seguirá un comportamiento no aditivo con los sustituyentes X e Y.

## 8.7 Referencias

- [1] Epiotis, N. D.; Yates, R. L.; Bernardi, F.; Wolfe, S., A Theoretical Analysis of the Factors Determining the Conformations and Stabilities of Oxy- and Thiocarbanions. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, (18), 5435-5439.
- [2] Hocking, W. H.; Winnewisser, G., *Z. Naturforsch.* **1977**, 32A, 1108.
- [3] Della Védova, C. O., Conformational Study of Monothioformic Acid, HC(O)SH. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, 22, 291-295.
- [4] Della Védova, 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.
- [5] Jubert, A. H.; Della Védova, C. O.; Aymonino, P. J., Theoretical Calculation of the Rotational Barrier, Valence Force Constant and Experimental Electronic

- 
- Structure Spectrum of Chlorocarbonylsulphenyl Chloride (ClC(O)SCl). *Croatia Chem. Acta* **1987**, 60, (2), 207-213.
- [6] Hocking, W. H.; Winnewisser, G., *Z. Naturforsch.* **1976**, 31A, 422, 438, 995.
- [7] Huang, J. H.; Han, K. L.; Zhu, R. S.; He, G. Z.; Lou, N. Q., Unimolecular pyrolysis mechanisms of monothioformic and dithioformic acids. An ab initio study and evaluation of rate constant. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, (11), 2044-2049.
- [8] Remko, M.; Liedl, K. R.; Rode, B. M., How acidic are thiocarboxylic S-acids and thiosilanoic S-acids (X-YOSH, X= H, F, Cl, NH<sub>2</sub>, Y= C, Si)?). *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, 418, 179-187.
- [9] Mack, H.-G.; Oberhammer, H.; Della Védova, C. O., Conformational Properties and Gas-Phase Structure of (Fluorocarbonyl)sulphenyl Chloride, FC(O)SCl. Electron Diffraction, Vibrational Analysis, and ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, (11), 4238-4241.
- [10] Kirby, A. J., *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*. ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1983; Volumen 15, pp 149.
- [11] Alabugin, I. V.; Zeidan, T. A., Stereoelectronic Effects and General Trends in Hyperconjugative Acceptor Ability of sigma Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, (12), 3175-3185.
- [12] Hocking, W. H., *Z. Naturforsch.* **1976**, 31A, 1113.