

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

**Preparación y estudio de propiedades moleculares de
compuestos covalentes en los estados electrónicos
fundamental e iónico**



Mauricio Federico Erben

2005

El presente trabajo, realizado en el Centro de Química Inorgánica CEQUINOR (CONICET-UNLP), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Prof. Dr. Dr. Carlos Omar Della Védova, constituye la Tesis Doctoral que elevo a consideración de las autoridades correspondientes para optar al título de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, Orientación Química.

*"Si mi compromiso es realmente con el hombre concreto,
con la causa de su humanización, de su liberación,
no puedo por ello mismo prescindir de la ciencia ni de la tecnología,
con las cuales me vaya instrumentando para mejor luchar por esta causa".*

Paulo Freire

a Yanina

a Federico y María Isabel

AGRADECIMIENTOS

*“...el futuro no es crónico
por suerte no es crónico
cuando menos se piensa está golpeando,
cuando menos se piensa es una y media
y flagrantemente cumplo mis dieciocho.”*

Mario Benedetti, El cumpleaños de Juan Angel.

Flagrantemente presento éste, mi trabajo de tesis doctoral. Estoy muy agradecido y en deuda con mucha gente que me ha ayudado a concretarlo. Por suerte existe este apartado donde expresar ese agradecimiento de una manera escrita, que; para que negarlo, supone cierta perennidad vedada a la palabra dicha.

Quiero agradecer en primer lugar al director de este trabajo, Prof. Dr. Dr. Carlos Omar Della Védova, por su permanente guía en la realización de esta tesis. Su fervor hacia el trabajo, aliento y empuje constantes han sido motores sin los cuales el trabajo que aquí presento no hubiese llegado a cristalizarse nunca. No puedo dejar de mencionar la confianza y libertad que me otorgó para realizar este trabajo de tesis. El inicio de las investigaciones utilizando radiación sincrotrón que aquí presento, un tema completamente nuevo en el grupo, contó con su aprobación, colaboración, aporte de ideas y entusiasmo desde el primer día, cuando la empresa no era más que un cúmulo de (dudosas) potencialidades.

En lo personal, la amistad construida a lo largo de estos cinco años de mates amargos, congresos, viajes y asados me honra.

Al Dr. Pedro Aymonino y al Dr. Enrique Baran, quienes posibilitaron el desarrollo de este trabajo de tesis doctoral en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR).

A la Dra. Rosana Romano por su ayuda constante, especialmente en los primeros pasos de la realización de esta tesis. También por las largas horas compartidas en los turnos de medida del sincrotrón, charlas varias y cafés mediante.

Durante el desarrollo de esta tesis se utilizó una variedad de técnicas experimentales de una sofisticación bastante elevada, asequibles mediante la cooperación con otros grupos de investigación, mayormente del extranjero. De esta manera, fue posible de realizar este trabajo únicamente con la ayuda de mucha gente a la cual estoy hondamente agradecido. Más allá de la reciprocidad que involucra el trabajo de cooperación científica, encontré en estas personas una disposición muy grande para dedicarme uno de sus recursos más importantes y escasos: tiempo. En orden cronológico debo mencionar a las siguientes personas:

-Dr. Osvaldo Sala (Universidad de San Pablo, San Pablo, Brasil) por las medidas de espectros Raman que realizamos allá por el año 2001 y su contagiosa pasión por la espectroscopia.

-Dr. Heinz Oberhammer (Universidad Tübingen, Tübingen, Alemania) por la hospitalidad mostrada en mis visitas a Tübingen, las explicaciones y discusiones mantenidas en relación con las medidas de difracción de electrones en fase gaseosa... y por las medidas.

-Dr. Helge Willner (Universidad Gerhard Mercator, Duisburg, Alemania) por haberme recibido en su laboratorio y por la confianza dispensada al poner a mi disposición la totalidad del equipamiento, material de laboratorio y reactivos, especialmente el equipo de infrarrojo de matrices a temperaturas criogénicas. La reincidencia de mis visitas a Duisburg (años 2002 y 2003) atestigua su generosidad (y capacidad de aguante!).

Asimismo agradezco inmensamente la ayuda brindada en el manejo del equipamiento a Stefan von Ashen, Stefan Balters y Mike Finze.

Las estadías en Alemania fueron experiencias muy gratas gracias a dos tipos fenomenales: Holger Pernice y Plácido García. Los momentos compartidos con ellos reafirman la hospitalidad característica de los hispanos y ponen en duda la supuesta frialdad atribuida a los teutones (la profusión de tragos bebidos en su compañía demuestra la inclinación definitiva de latinos, ibéricos y alemanes hacia las bebidas alcohólicas). Muchísimas gracias amigos por su ayuda en todos los problemas surgidos, ya sea en el trabajo como fuera del laboratorio.

-Dr. Roland Boese (Universidad Essen, Essen, Alemania) por la hospitalidad mostrada en mis visitas a Essen (inolvidable y honorífica fue la invitación a conocer su bar) y las discusiones relacionadas con las medidas de difracción de rayos X a bajas temperaturas... y por las medidas.

-Dr. Arnaldo Naves de Brito (Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, Brasil) por su ayuda y generosidad desinteresada al poner a nuestra disposición todo el equipamiento necesario para las medidas realizadas en el sincrotrón. A todo su grupo de trabajo y al personal técnico de las líneas de luz TGM y SGM (Florian, Lucia, Pacheco, Paulo, Reinaldo, Gustavo, Ricardo). No tengo dudas que sin su ayuda nunca hubiésemos podido extraer un solo dato de esa “máquina infernal” instalada en Campinas.

-Agradezco también al Dr. Reinaldo Pis Diez (CEQUINOR) por los cálculos realizados y las discusiones relacionadas con el capítulo de FONF₂.

Quiero agradecer a José Guilherme Lopez (Universidad de San Pablo), por su hospitalidad cada vez que debo ir a San Pablo (festejo de pentacampeonato brasilero incluido).

Al personal administrativo, técnico y de limpieza del CEQUINOR por todas las ayudas brindadas. A los compañeros de trabajo de la cátedra Química Inorgánica por el trabajo conllevado.

Estoy muy agradecido a todos los integrantes del grupo de trabajo (Guido, Norma, Sonia, Mauricia y Jorge) por los momentos compartidos, disposición y ayuda brindada. A los nuevos integrantes del grupo: Mariana, Laura, Yeny, Ximena, Isabel, Ana, Valeria y Lorena por su afecto.

Las siguientes instituciones sirvieron de apoyo económico tanto para la realización de este trabajo como para mi subsistencia durante su desarrollo:

-Facultad de Ciencias Exactas, en la que desarrollo mis tareas docentes.

-Universidad Nacional de La Plata a través de su Beca de Iniciación 2000-2001 (tan decisiva para todo lo que siguió).

-Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas mediante la beca de Formación Interna de Doctorado (2001-2005).

-Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y el DAAD quienes mediante el programa de cooperación argentino-alemán, PROALAR hicieron posible los viajes a Alemania.

-Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron mediante subsidios para la realización de medidas (horas luz) y el otorgamiento de ayudas para viajes y estadías durante las medidas.

-CONICET, ANPCYP, CICPBA, Fundación Antorchas, Volkswagen Foundation, que asistieron económicamente la realización del trabajo mediante el otorgamiento de subsidios.

La consecución de este trabajo requirió la dedicación de tiempo que en muchas oportunidades fue sustraído de aquel perteneciente a gente a la que quiero mucho. De aquí que deba agradecer muy especialmente la comprensión y paciencia de todos ellos:

-A Yanina (de quien estoy profundamente enamorado), por aguantar y sobrellevar mis ausencias. Por sus visitas a Alemania, por volar en avión. Por su amor y por soportar mis humores cambiantes (la “rabia simple del hombre silvestre” como dice Silvio), tengan o no que ver con esta tesis. Por estas y otras razones es que este trabajo está dedicado a ella.

-A mi familia sin cuyo amor es difícil imaginar la vida. A mis padres, seres excepcionales a quienes también está dedicada esta tesis. A mis hermanos Esteban y Juan Manuel, los quiero mucho. A toda mi familia de Chajarí y Villa del Rosario.

-A Tati, un amigo de fierro.

-A mis amigos de Chajarí que siempre están.

-A Ricardo y Guadalupe mis suegros (tengo que solucionar esta situación) y a la “familia marplatense” por su cariño. A Guadalupe por el esfuerzo en comprender mi trabajo y poder reflejarlo en su arte.

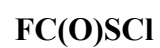
-A los compañeros del Centro de Estudiantes de la Facultad de Ciencias Exactas por su amistad y por la lucha compartida.

-A todos aquellos con quienes comparto el día a día en la facultad. Aunque paradójico, nombrarlos a todos implicaría olvidarme de alguno.

¡MUCHAS GRACIAS!

Mauricio, Marzo de 2005.

MOLÉCULAS ESTUDIADAS EN ESTE TRABAJO



1. PRESENTACIÓN

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

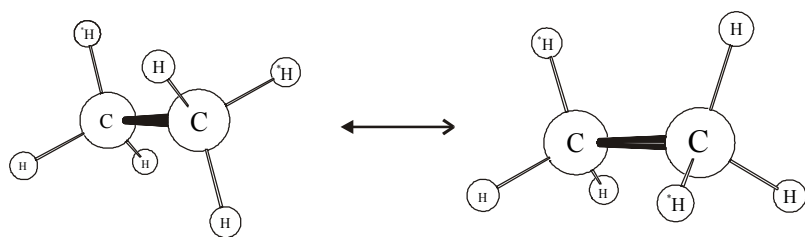
referencias a esta parte del trabajo se encuentran a lo largo de los capítulos que así lo requieren.

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

1.1 Referencias

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

2. CONFORMACIÓN



2.1 Introducción

De acuerdo con las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés *International Union of Pure and Applied Chemistry*), se define con el término conformación al arreglo espacial de átomos que permite una distinción entre estereoisómeros¹ que a su vez pueden interconvertirse por la rotación alrededor de enlaces formalmente simples [1]. Esto es, muchas moléculas pueden rotar alrededor de uno o más de sus enlaces de manera que al completar una rotación de 360 grados recorrerán formas o conformaciones que pueden ser energéticamente más o menos estables.

Las fuerzas que controlan estas rotaciones internas alrededor de enlaces simples se cuentan entre los factores más importantes que determinan la forma y dinámica del plegamiento de moléculas complejas tales como las proteínas. Aunque es relativamente fácil determinar la secuencia de un esqueleto de átomos unidos en una cadena polimérica, es mucho más difícil determinar de qué manera afectarán a la forma global de la macromolécula los diferentes plegamientos y torsiones alrededor de cada enlace del esqueleto.

2.2 Etano, CH₃CH₃: ¿Un caso trivial?

Si bien se ha avanzado mucho en la comprensión de los factores que afectan las barreras de energía potencial para la rotación alrededor de enlaces químicos, las causas del fenómeno están lejos de ser entendidas. Por ejemplo la molécula de etano, CH₃CH₃, es uno de los ejemplos típicos que puede encontrarse en libros de textos donde se muestra la presencia de una barrera de energía potencial para la rotación alrededor de un enlace simple [2]. Cuando uno de los grupos metilo –CH₃ se hace rotar alrededor del enlace central carbono-carbono, la molécula atraviesa alternativamente conformaciones “eclipsadas”, energéticamente menos favorecidas y conformaciones “alternadas”, favorecidas energéticamente (Figura 2.1). En el año

¹ De manera general se define con el término estereoisómero a los isómeros moleculares que poseen idéntica constitución (identidad, conectividad y multiplicidad de enlaces entre átomos en una molécula), pero que difieren en el arreglo de sus átomos en el espacio, abarcando enantiómeros, diastereoisómeros y conformeros moleculares.

1936, a partir de medidas termodinámicas, Kemp y Pitzer [3], establecieron la existencia de una barrera de rotación de $2,875 \text{ kcal mol}^{-1}$ alrededor del enlace carbono-carbono para la molécula de etano, así como la forma del perfil de la energía interna, mostrando la existencia de 3 mínimos o pozos de energía, que corresponden a los estado de rotación más estables o conformeros moleculares del etano.²

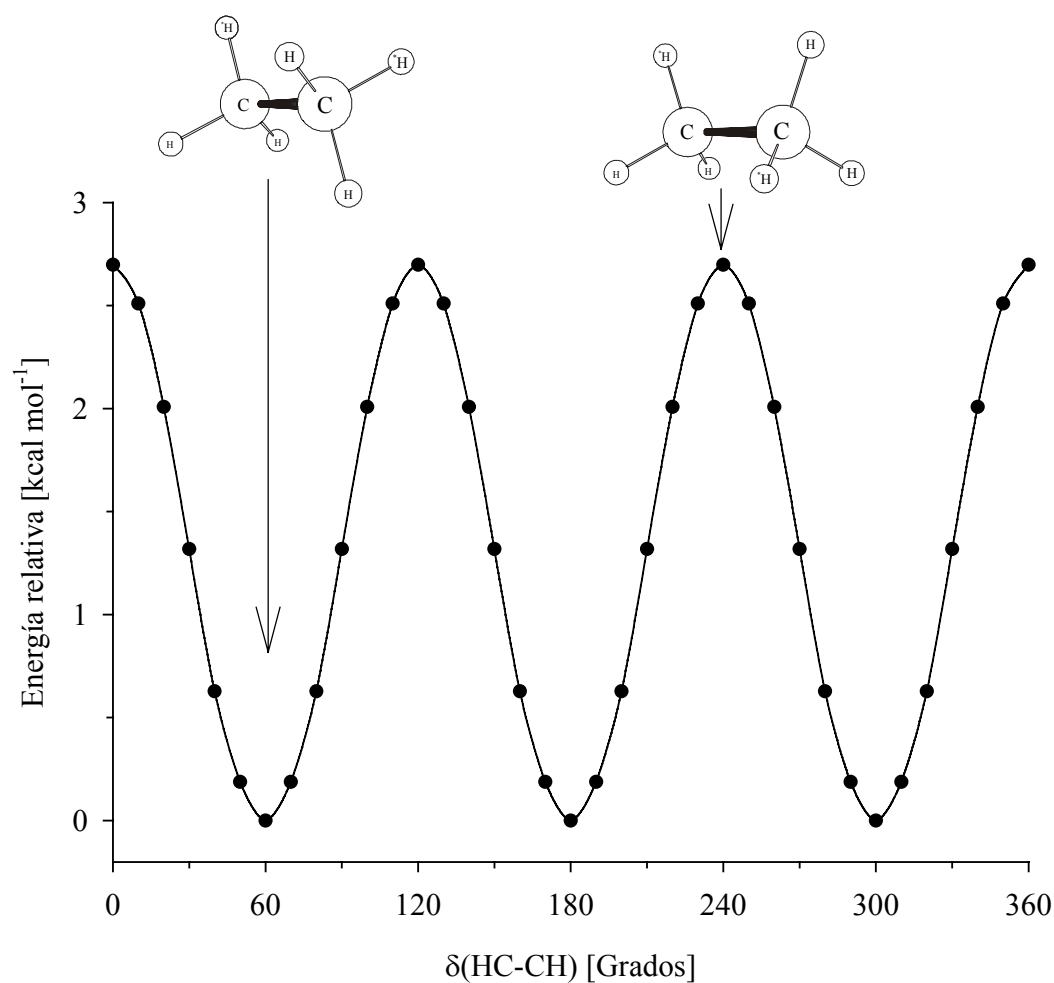


Figura 2.1. Curva de energía potencial para la rotación interna de la molécula de etano, CH_3CH_3 . El ángulo diedro $\delta(\text{HC-CH})$ se define como el ángulo entre un par de enlaces C-H opuestos (marcados con un asterisco). Los resultados corresponden a los valores obtenidos con el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G**

² Conviene hacer notar que los términos “conformero” y “conformación” no pueden ser utilizados de manera intercambiable. En una superficie de energía potencial hay un infinito número de conformaciones, pero sólo los mínimos de esta superficie pueden ser referidos como conformeros.

Los valores de ángulos diedros HC–CH, $\delta(^*HC-CH^*)$; que dan cuenta de la orientación mutua de los enlaces C–H, característicos para estas conformaciones son 60, 180 y 300°. ³ Las estructuras moleculares con valores de ángulos diedros iguales a 0, 120 y 240° corresponden a máximos en la curva de energía potencial, correspondiendo a la forma molecular que se denomina eclipsada.

Aquí surge una importante cuestión teórica, a saber: ¿Cuál es la causa de la barrera de rotación interna entre un mínimo de energía y el siguiente?

La preferencia estructural por la forma alternada se atribuye usualmente a efectos estéricos, esto es, mientras un grupo metilo del etano rota hacia una estructura eclipsada, los electrones de los enlaces C–H de ambos grupos metilos se acercan unos con otros y experimentan un incremento en la repulsión, elevando de esta manera la energía electrónica molecular y originando la barrera de rotación alrededor del enlace C–C.

Según la mecánica cuántica, y de acuerdo al Principio de Exclusión de Pauli, cada orbital puede estar ocupado por un máximo de dos electrones. Una formulación más rigurosa de este principio establece que una función de onda para N electrones (fermiones) debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de un par de electrones cualquiera. Como fue expuesto por Weisskopf [4], dos orbitales completos (doblemente ocupados) no pueden existir en una misma región espacial, excepto mediante el desarrollo de “bucles” adicionales a fin de preservar su ortogonalidad. Esta contorsión o efecto estérico, energéticamente desfavorable, da origen al surgimiento de una “presión cuántica” que se opone al solapamiento de dos (o más) orbitales llenos. Este efecto también recibe el nombre de Repulsión de Intercambio [5]. Esta explicación, simplificada cualitativamente y reducida al término “efecto estérico” es la comúnmente empleada en numerosos libros de texto para dar cuenta de la diferencia de energías observadas para los distintos conformeros del etano.

Sin embargo, en un trabajo aparecido recientemente en la revista *Nature*, Pophristic y Goodman [6] fueron capaces de evaluar cuantitativamente las interacciones de orbitales en el etano. Encontraron que los términos estéricos tienen sólo una importancia secundaria y contrariamente a la idea tan difundida, favorecen

³ La convención seguida para la definición y medida de ángulo diedro, como su correlato con el nombre de la conformación adoptada se sigue de las recomendaciones emanadas por la IUPAC, como se detalla en el Apéndice I.

en realidad a conformaciones de tipo eclipsadas. De acuerdo con estos autores, el origen de la barrera de rotación interna del etano se encuentra en otro efecto mecánico cuántico que surge de la interacción de orbitales electrónicos. Este efecto es comúnmente llamado hiperconjugación o interacción hiperconjugativa y consiste en la rehibridización originada por la interacción entre orbitales llenos y vacíos, mediante la transferencia parcial de electrones desde un orbital doblemente ocupado (o mejor aún, “casi doblemente ocupado”) hacia un orbital vacante (o mejor aún “casi vacante”) [7, 8]. Los orbitales que actúan como donantes electrónicos pueden ser orbitales del tipo enlazantes (enlaces simples, dobles o triples) o no enlazantes (pares libres), mientras que los orbitales que actúan como aceptores de electrones pueden corresponder a orbitales antienlazantes o bien a orbitales del tipo Rydberg. En el caso del etano, la principal interacción de este tipo ocurre entre los orbitales sigma σ enlazantes de un enlace carbono-hidrógeno ($\sigma_{\text{C-H}}$) y un orbital antienlazante del enlace carbono-hidrógeno ($\sigma_{\text{C-H}}^*$) opuesto (Figura 2.2).

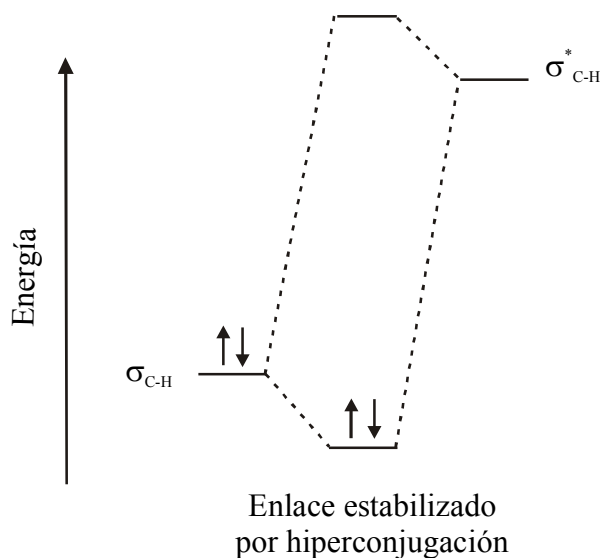


Figura 2.2. Estabilización orbital por la interacción hiperconjugativa de orbitales $\sigma_{\text{C-H}}$ y $\sigma_{\text{C-H}}^*$ de grupos metilos adyacentes

Interesantemente, la posibilidad de que la barrera de rotación del etano sea debida a efectos hiperconjugativos fue planteada por primera vez en el año 1939 por Mulliken [9], a partir de una descripción cualitativa del fenómeno. Pophristic y Goodman [6] fueron capaces de calcular la magnitud de los efectos de repulsión e

hiperconjugación electrónica en forma independiente a medida que se avanza en la curva de energía potencial por rotación del enlace carbono-carbono central. Una vez localizadas las interacciones electrónicas más importantes, pudieron a su vez eliminarlas y obtener nuevas curvas de energía potencial para una molécula de etano hipotética, esto es, sin una dada interacción. Los resultados que estos autores obtuvieron fueron los siguientes:

- 1) Cuando se eliminan las transferencias electrónicas entre enlaces adyacentes el etano adopta una conformación eclipsada.
- 2) Sin embargo, cuando se eliminan las repulsiones coulombicas y de intercambio no se observa inversión de conformación alguna, esto es, la forma adoptada es la alternada.

Por tanto, estos autores llegaron a la conclusión que es la hiperconjugación electrónica y no la presencia de fuerzas repulsivas la responsable de la estructura molecular del etano. Esta explicación da cuenta además, de otro de los efectos previamente discutido para este sistema, a saber, la elongación del enlace central carbono-carbono cuando se pasa de la conformación de mínima energía hacia la forma eclipsada. Esta elongación se adjudicaba al surgimiento de una polarización cuadrupolar de la densidad de carga del enlace carbono-carbono en la forma eclipsada [10]. En esta conformación decrece la magnitud de la interacción atractiva entre cada uno de los núcleos de carbono y las cargas electrónicas en los enlaces del otro átomo, dando origen a la barrera de rotación observada. Desde la óptica del modelo hiperconjugativo, la interacción $\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-H}}$ corresponde a una estructura en la cual el enlace carbono-carbono adquiere en carácter de doble enlace parcial, como se muestra en la Figura 2.3. Un giro alrededor de un enlace doble es difícil de realizar y nuevamente, la rotación se ve impedida.

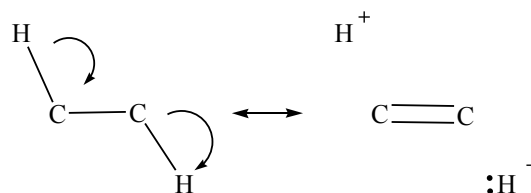


Figura 2.3. Estructuras resonantes originadas a partir de un mecanismo de hiperconjugación electrónica para la forma alternada de CH_3CH_3 ($\delta^*(\text{HC}-\text{CH}^*)=180^\circ$)

2.3 Modelos en pugna

Las conclusiones del trabajo de Pophristic y Goodman [6] tuvieron una repercusión inmediata en la comunidad científica, ya que pusieron en duda explicaciones acerca de la estabilidad conformacional que se creían adecuadas y servían de base para una serie de conceptos relacionados (reactividad y cinética química, isomería, propiedades espectroscópicas, etc.). En un artículo aparecido en el año 2002 en la revista *Angewante Chemie International Edition* [11], abiertamente se alienta sobre la adopción de la visión del efecto hiperconjugativo en los cursos universitarios de química orgánica para la explicación de la barrera de rotación del etano, dejando de lado la explicación anteriormente utilizada basada en la repulsión estérica. Sin embargo, en un artículo aparecido en esa misma revista en el año 2003 [12], Bickelhaupt y Baerends reportaron resultados en total desacuerdo con los trabajos anteriores. En efecto, utilizando un método de cálculo diferente, es decir un modelo explicativo diferente, estos autores pudieron adjudicar la existencia de la barrera de rotación del etano como debida a efectos de repulsión electrónica entre los enlaces C–H.

Debido a que los conceptos involucrados en el planteo de la problemática de la rotación alrededor de enlaces simples (repulsión electrónica, orbitales de enlace, hiperconjugación) son propiedades mecánico cuánticas no-observables y no siempre puede siquiera definirse claramente en términos de funciones de onda, no puede concebirse una prueba experimental para decidir cual de los modelos es “correcto” y cual está “equivocado”. Siguiendo las conclusiones de Bickelhaupt y Baerends, sin temor a caer en una postura ecléctica, puede afirmarse que dentro del método de análisis de estructura electrónica NBO utilizado por Pophristic y Goodman [6], es “verdad” que la hiperconjugación es la causa de la preferencia por la forma alternada del etano. En el marco del modelo de análisis utilizado por Bickelhaupt y Baerends, la “verdadera” causa es la repulsión estérica entre enlaces C–H.

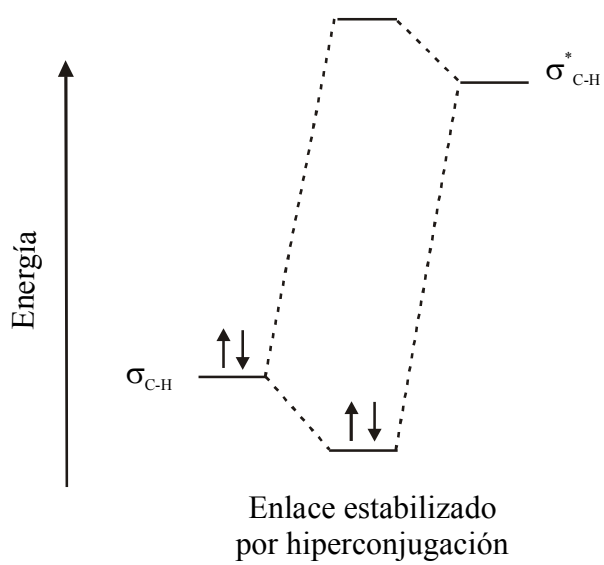
Esta breve introducción pone de manifiesto que a fin de tener una comprensión acabada acerca de los fenómenos íntimos que subyacen al hecho de que una molécula adopte una dada conformación entre varias posibles, es necesario realizar un extenso trabajo tanto experimental como teórico, como así también guardar cuidado en el desarrollo y utilización de modelos explicativos. Aún el caso aparentemente muy sencillo como la rotación interna alrededor del enlace C–C de la molécula de etano

encierra cuestiones aún no comprendidas y genera actualmente profundos debates en la comunidad científica.

2.4 Referencias

- [1] McNaught, A. D.; Wilkinson, A., *International Union of Pure and Applied Chemistry. IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. 2° Edidtion.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 1997.
- [2] Morrison, R. T.; Boyd, R. N., *Química Orgánica*. 5° Edición; Addison-Wesley Iberoamericana: Wilmington, Delaware, E.U.A., 1990.
- [3] Kemp, J. D.; Pitzer, K. S., *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 749.
- [4] Wiesskopf, V. F., Of atoms, mountains, and stars: a study in qualitative physics. *Science* **1975**, *187*, 605-612.
- [5] Badenhop, J. K.; Weinhold, F., Natural steric analysis of internal rotation barriers. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *72*, (4), 269-280.
- [6] Pophristic, V.; Goodman, L., Hyperconjugation not steric repulsion leads to the staggered structure of ethane. *Nature* **2001**, *411*, 565-568.
- [7] Weinhold, F., A new twist on molecular shape. *Nature* **2001**, *411*, 539-541.
- [8] Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F., Natural population analysis. *J.Chem.Phys.* **1985**, *83*, (2), 735-746.
- [9] Mulliken, R. S. Intensities of Electronic Transitions in Molecular Spectra IV. Cyclic Dienes and Hyperconjugation. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, (5), 339-352.
- [10] Bader, R. F. W.; Cheeseman, J. R.; Laidig, K. E.; Wiberg, K. B.; Brenemad, C., Origin of Rotation and Inversion Barriers. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, (18), 6530-6536.
- [11] Schreiner, P. R., Teaching the Right Reasons. Lessons from the Mistaken Origin of the Rotational Barrier in Ethane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, (19), 3579-3581.
- [12] Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J., The Case for Steric Repulsion Causing the Staggered Conformation of Ethane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4183-4188.

3. MODELO HIPERCONJUGATIVO



3.1 Motivación

El denominado modelo hiperconjugativo fue introducido en el capítulo anterior de esta tesis de doctorado a través del concepto de interacciones electrónicas de tipo donante→ aceptor. Este modelo proporciona las herramientas necesarias para una explicación satisfactoria del comportamiento conformacional y de las propiedades estructurales de la molécula de etano. La mecánica cuántica ofrece una descripción cualitativa y cuantitativa del fenómeno del hiperconjugativo a partir del método de cálculo de población electrónica molecular conocido como orbitales naturales de enlace (NBO). Este tipo de cálculos es muy utilizado en la actualidad en trabajos de investigación que persiguen la comprensión de los factores que controlan la conformación molecular¹ y serán utilizados a lo largo del desarrollo de esta tesis doctoral.

Resulta importante en este punto realizar un recorrido por los distintos modelos y teorías que se utilizaron y se utilizan como herramientas teóricas que persiguen la comprensión de efectos similares, comentar sus alcances y limitaciones y su relación con el modelo hiperconjugativo. Se pretende también definir la terminología utilizada comúnmente en el estudio de la problemática conformacional.

Estos tópicos han sido tratados en detalle en libros específicos de la temática y fueron motivo de interesantes y recientes artículos de revisión. Así, el libro “The Anomeric Effect and Related Sterioelectronic Effect at Oxygen” cuyo autor es A. J. Kirby [1] ha sido utilizado como material de consulta básico. El investigador mexicano E. Juaristi ha escrito un interesante artículo de revisión [2] que ha sido de gran ayuda para establecer las bases de la temática relacionada con el efecto anomérico presentada en la presente tesis doctoral. Asimismo, ha sido consultada una cantidad importante de investigaciones relacionadas con estos temas, aparecidas como artículos científicos de revistas de circulación internacional y se hace referencia a ellas oportunamente.

¹ En el sitio web de la Universidad de Wisconsin, Madison, dedicado al programa de cálculo NBO <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5/>, se listan las referencias bibliográficas de los trabajos que utilizan la aproximación NBO, publicados en los últimos 7 años.

3.2 Introducción

La determinación de la estructura molecular de compuestos de la familia de los monosacáridos (polihidroxi aldeídos) representó uno de los desafíos más importantes de la química del siglo pasado y atrajo la atención de científicos como Emil Fischer (premio Nóbel en 1902). Para el caso de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$), con cuatro centros quirales en su forma de cadena abierta, existen dieciséis (2^4) estereoisómeros posibles. El trabajo encarado por Fischer, que puede encontrarse detallado en textos de química universitaria de nivel básico [3], permitió establecer cual de estos isómeros corresponde al estereoisómero más abundante, (+)-glucosa (Figura 3.1).

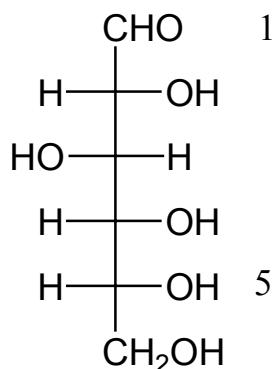


Figura 3.1. Proyección de Fischer de (+)-D-glucosa y numeración de átomos de carbono C(1) y C(5)

Sin embargo, los monosacáridos existen preferentemente como hemiacetales (ó hemicetales) cíclicos, formando anillos de 5 (furanos) ó 6 (piranos) miembros. La formación de una molécula cíclica genera un nuevo centro óptico en el átomo de carbono 1; C(1) (llamado carbono anomérico), y los estereoisómeros se designan con las letras griegas α y β de acuerdo a la relación estereoquímica entre el centro anomérico y la configuración del centro estereogénico más distante (para el caso de anillos piranósicos, estos centros corresponden a los átomos de carbono 1 y 5 de la Figura 3.1). Si ambos grupos se orientan en igual dirección el anómero correspondiente se designa como α , mientras que cuando la orientación entre ambos grupos es opuesta, el estereoisómero se llama β (Figura 3.2). Estos pares de diástereoisómeros se refieren comúnmente como anómeros.

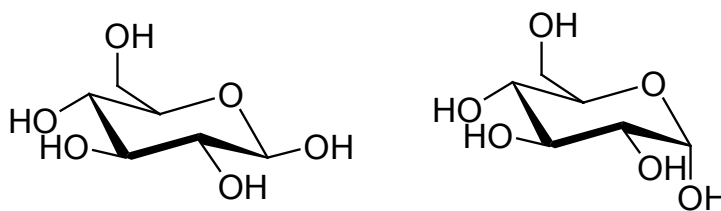


Figura 3.2. Representación de las estructuras anoméricas β (izquierda) y α (derecha) de la serie D- para glucopiranos. Algunos átomos de hidrógeno se han eliminado para facilitar la visualización de las estructuras

Por otra parte, al igual que la molécula de ciclohexano, un anillo de seis miembros puede presentar varias conformaciones, denominadas: silla, bote y bote deformado. De estas tres, la conformación silla es la más estable. A su vez, esta conformación permite la diferenciación de dos tipos de estructuras diferentes, dependiendo si los átomos de carbono C(1) y C(4) se ubican por encima o por debajo del plano de referencia de la silla –formado por los átomos de carbono C(2), C(3) y C(5) y el átomo de oxígeno del ciclo–. Si el átomo de C(1) se encuentra por encima del plano, el conformero correspondiente se denomina 1C_4 (4C_1 en el otro caso). En la mayoría de los casos una de estas formas se encuentra a mayores energías debido a interacciones de van der Waals entre los grupos sustituyentes del anillo. Así, la conformación 1C_4 de β -D-glucopiranososa está claramente desfavorecida comparada con la forma 4C_1 , debido a las repulsiones de van der Waals de los sustituyentes posicionados axialmente, como se observa en la Figura 3.3.

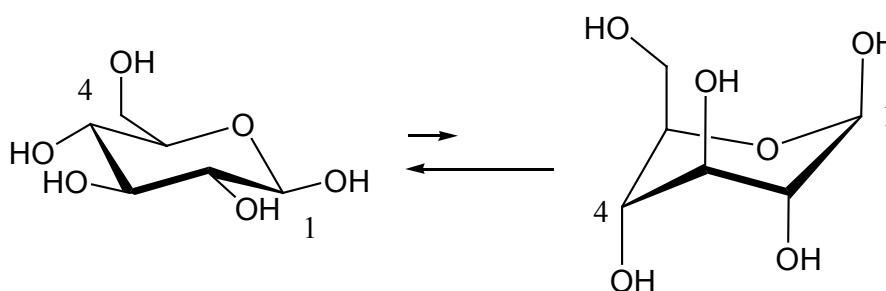


Figura 3.3. Equilibrio conformacional de β -D-glucopiranososa en su forma silla. Conformero 4C_1 (izquierda) y 1C_4 (derecha)

3.3 Modelo electrostático

Como se mencionó en la sección anterior, a partir de la consideración de efectos estéricos, tales como la tensión del anillo y las interacciones de van der Waals entre los grupos sustituyentes en posiciones axiales y ecuatoriales del anillo, pudo establecerse la conformación preferida para una serie de moléculas pertenecientes a la familia de los hidratos de carbono del tipo piranosas.

Sin embargo, indicios experimentales pusieron en duda la generalización de esta preferencia conformacional. Esta evidencia provenía de estudios llevados a cabo para derivados piranósicos sustituidos con grupos electronegativos en el carbono anomérico, especialmente glicósidos. Así, J. T. Edward en el año 1955 [4] propuso que en compuestos del tipo piranosa metoxi o acetoxi sustituidos, la posición axial del grupo alcóxido unido al átomo de carbono C(1), es en general más estable que la posición ecuatorial, contrariamente al orden habitual de estabilidad conformacional. La interpretación dada por Edward se basó en un modelo de tipo electrostático mediante el cual los electrones no compartidos del átomo de oxígeno del anillo piranósico y el enlace C(1)–O, producen una interacción que desestabiliza la conformación ecuatorial respecto a la conformación axial (

Figura 3.4).

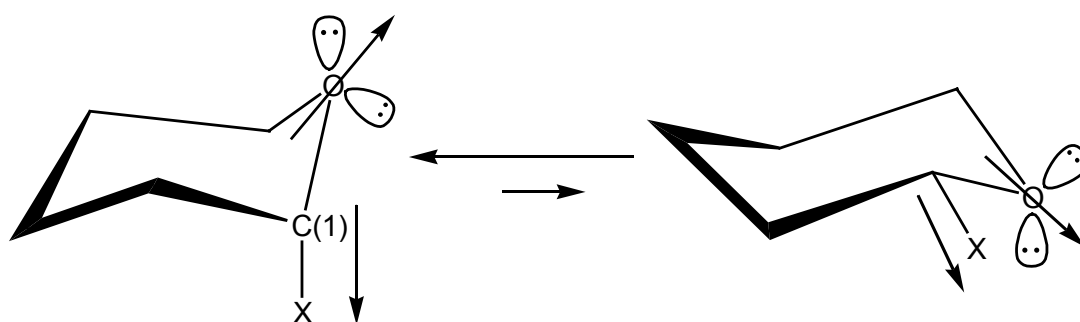


Figura 3.4. Representación esquemática de las interacciones dipolo-dipolo en anillos piranósicos sustituidos con un grupo X (metóxido, acetóxido) en la posición anomérica (C(1)). Izquierda: X orientado en posición axial. Derecha: X orientado en posición ecuatorial

Era bien conocido que interacciones del tipo dipolo-dipolo son importantes en el análisis conformacional y que, generalmente, en fase gaseosa la conformación

preferida es aquella con el menor momento dipolar. A partir de este modelo, se espera además que la forma con mayor momento dipolar, esto es, la menos estable en fase gaseosa, se estabilice en soluciones de solventes polares (solventes con alta constante dieléctrica). Los estudios experimentales realizados para la dependencia del equilibrio conformacional en 2-metoxi-tetra-hidro-pirano disuelto en varios solventes mostraron acuerdo con esta suposición [5].

Durante la misma época, Lemieux presentó resultados de estudios de equilibrios de anomerización en varios derivados de aldo-hexo-piranosas totalmente acetilados confirmando la contribución de factores estereoelectrónicos [5]. En un trabajo presentado en un encuentro de la American Chemical Society introdujo el término “efecto anomérico” para referirse a la tendencia de los sustituyentes del carbono anomérico (C1) a adoptar una posición axial con preferencia a una ecuatorial en un anillo piranósico, en contraste con las predicciones basadas solamente en consideraciones estéricas.

Sin embargo, este modelo de interacción electrostática presenta falencias para comprender las variaciones en longitudes y ángulos de enlace observadas entre ambas formas, y para dar una explicación cuantitativa de la población relativa observada entre ambos conformeros. Además, se reportaron ejemplos de moléculas para las cuales el conformero axial se estabiliza en mayor grado en solventes polares [6-8]. No obstante estas deficiencias, la importancia del modelo radicó en mostrar la relevancia que tienen los electrones no compartidos del átomo de oxígeno en el estudio conformacional de este tipo de moléculas.

Desde un punto de vista histórico, el denominado “efecto anomérico” se conoce también como efecto “Edward-Lemieux”, en honor a los aportes mencionados de estos científicos en el área de la estereoquímica de hidratos de carbono.

3.4 Modelo estereoelectrónico

Un segundo modelo que intenta explicar el comportamiento conformacional en anillos con heteroátomos que presentan sustituyentes, proviene de las investigaciones llevadas a cabo para anillos conteniendo un sistema α -halógeno-éter. En estos compuestos, la preferencia de la orientación gauche (axial) está asociada con un significativo aumento en la longitud de enlace del enlace carbono-halógeno y una

concomitante disminución en la longitud del enlace adyacente carbono-oxígeno. La explicación propuesta [9] se atribuye a la deslocalización de los electrones pares libres del oxígeno hacia el orbital antienlazante del enlace carbono-halógeno. Es importante resaltar que en la conformación axial, el par libre del átomo de oxígeno considerado (*vide infra*) se encuentra en posición antiperiplanar respecto del enlace carbono-halógeno. El modelo recibe el nombre de “estereoelectrónico”, ya que tiene en cuenta dos aspectos: la presencia de electrones pares libres del átomo de oxígeno y de un átomo de halógeno (importancia de efectos electrónicos), y la orientación relativa entre los pares libres y el enlace carbono-halógeno (importancia de efectos espaciales). Siguiendo el lenguaje de la teoría de enlace de valencia, la explicación de este efecto se denomina modelo “doble-enlace/no-enlace” y en la Figura 3.5 se muestra las estructuras resonantes para el 2-cloro-oxano.

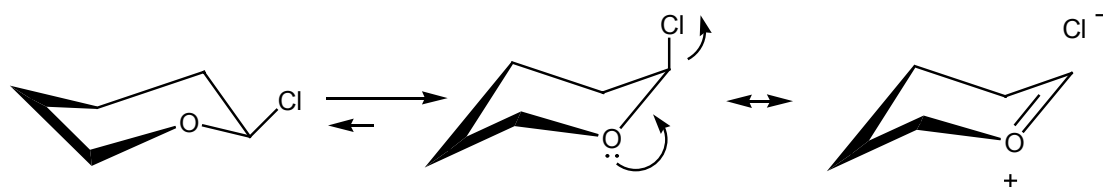


Figura 3.5. Representación esquemática del equilibrio conformacional entre las formas ecuatorial y axial y del modelo “doble enlace/ no-enlace” para 2-cloro-oxano

En el lenguaje de la teoría de orbitales moleculares, la forma axial es energéticamente preferida ya que la interacción entre un orbital ocupado de alta energía que actúa como donante y un orbital vacío que actúa como aceptor produce una estabilización energética neta. Además, esta interacción produce un alargamiento del enlace C–Cl debido a la transferencia de electrones hacia el orbital σ^* antienlazante ($\sigma_{\text{C-Cl}}^*$), mientras el enlace C–O se acorta debido a un aumento de su carácter de doble enlace. Asimismo, se espera que el anillo se muestre más abierto, esto es, que aumente el ángulo de enlace O–C–Cl respecto al valor esperado para el ángulo tetraédrico, debido al carácter parcial de híbrido sp^2 que adquiere el carbono anomérico.

3.5 Naturaleza de los pares libres

La explicación del efecto anomérico involucra a los pares libres del heteroátomo presente en el anillo de la molécula. Por lo tanto, es necesario considerar la naturaleza de estos orbitales no enlazantes con algún detalle. Para los casos considerados, en los cuales el heteroátomo es un átomo de oxígeno divalente de un anillo piranósico, se puede representar a los pares libres de dos maneras diferentes. En la primera de ellas, se consideran dos orbitales canónicos perpendiculares entre sí, denominados; de acuerdo a su simetría, como lp_{σ} y lp_{π} , mientras que en la segunda de las representaciones, los orbitales se consideran como lóbulos de híbridos sp^3 orientados hacia los extremos de un tetraedro (Figura 3.6).

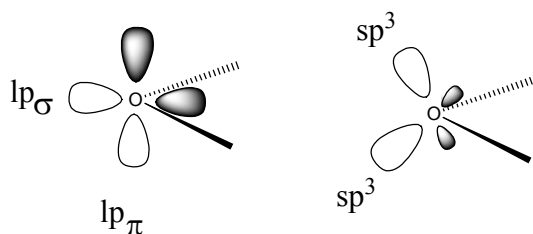


Figura 3.6. Diferentes representaciones de los orbitales pares libres para un átomo de oxígeno divalente. Forma canónica (izquierda) y orbitales híbridos sp^3 (derecha)

Ambas formas de la Figura 3.6 son representaciones matemáticamente equivalentes de orbitales no enlazantes del átomo de oxígeno. Desde un punto de vista físico, las funciones de onda individuales dan lugar a la misma distribución de densidad electrónica. Para muchos propósitos puede utilizarse cualquiera de las dos representaciones. En general, los químicos orgánicos prefieren la representación en términos de orbitales híbridos. Sin embargo, cuando es importante considerar la simetría de la interacción o la energía de estos orbitales, es conveniente la utilización de la representación canónica. Esta representación pone de manifiesto la diferencia de energía que existe entre ambos pares libres, los orbitales de tipo σ se ubican en niveles de energía que se encuentran bien por debajo de los orbitales de tipo π , típicamente por 1-2 eV [10]. De esta manera, en el caso de moléculas saturadas conteniendo oxígeno -en las cuales generalmente el par libre del oxígeno resulta ser el orbital ocupado de mayor energía (HOMO del inglés Highest Occupied Molecular

Orbital)- el origen de la capacidad del átomo de oxígeno para actuar como donante de electrones; ya sea en interacciones inter- o intra-moleculares, se debe al par libre con simetría π .

3.6 Efecto anomérico generalizado

Obviamente los efectos estereoelectrónicos descritos anteriormente son de carácter general y su manifestación puede encontrarse en moléculas distintas a los hidratos de carbono o heterociclos de seis miembros. Así, el llamado “efecto anomérico generalizado” se define como la preferencia de la orientación *synclinal* (*gauche*) sobre la orientación *antiperiplanar* (*anti*) en segmentos del tipo R–X–A–Y, donde A es un elemento de electronegatividad intermedia (por ejemplo C, P, S), Y denota un átomo más electronegativo que A (por ejemplo O, N, o halógeno), X es un átomo que posee pares libres y R designa a un átomo de hidrógeno, o un carbono de resto carbonado [11]. La

Figura 3.7 muestra una representación esquemática a lo largo del enlace A–X de las dos formas mencionadas.

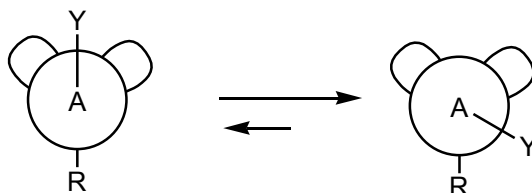


Figura 3.7. Representación esquemática del “Efecto Anomérico Generalizado” para un segmento R–X–A–Y. Conformero anti (izquierda) y gauche (derecha)

3.7 Efecto gauche

Muy relacionado con el anterior concepto de efecto anomérico generalizado, el denominado efecto gauche fue introducido como un intento de explicación de los fenómenos asociados con la presencia átomos adyacentes conteniendo electrones del tipo pares libres (o un átomo conteniendo pares libres, adyacente a enlaces polares) en moléculas o intermediarios reactivos, sistemas en los que se evidencia una tendencia a

adoptar estructuras en las cuales existe un máximo número de interacciones gauche entre los pares de electrones adyacentes y/o enlaces polares [12]. El origen de la estabilización lograda por el efecto gauche en sistemas X-C-C-Y (X, Y electronegativos) resulta preponderante frente a interacciones desfavorables del tipo dipolo-dipolo o estéricas. Este concepto fue introducido por Wolfe en términos de una atracción dominante entre los núcleos y electrones de X e Y [13].

3.8 Paradigma donante→ aceptor

El punto focal en la teoría elemental de enlaces químicos es el concepto de orbital [14, 15]. Puede definirse como una función de onda para un electrón, esto es, la solución de la ecuación de Schrödinger que describe un estado posible para un electrón en un campo de potencial específico debido a los núcleos atómicos y los otros electrones del sistema. Esencialmente cada orbital $\phi(x)$ es una función matemática de la posición espacial que asocia una amplitud de onda ϕ para cada punto del espacio x , tal que la densidad $\rho(x)$ de la distribución electrónica o probabilidad relativa de encontrar un electrón en el elemento lineal dx alrededor del punto x , está dada por²

$$\rho(x) = |\phi(x)|^2$$

Desde un punto de vista químico, cada orbital $\phi(x)$ de un conjunto completo de soluciones de la ecuación de Schrödinger, ya sea que esté ocupado o no, tiene una relevancia potencial como un posible estado de un electrón.

La ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\phi_n(x) = E_n\phi_n(x)$$

permite asociar cada orbital $\phi_n(x)$ con una energía definida en un sistema descrito por el operador cuántico \hat{H} (operador hamiltoniano). De una manera más general, podemos considerar que la mecánica cuántica nos provee un funcional $E[\phi]$ que

² Más estrictamente se reserva un único orbital de espín para cada electrón con un espín particular (α ó β). Aquí se restringe la atención al caso idealizado de un solo electrón, donde esta complicación puede ignorarse

asocia una energía definida con cada orbital ϕ . Específicamente, $E[\phi]$ puede escribirse como el funcional de Rayleigh-Ritz

$$E[\phi] = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \hat{H} \phi(x) dx}{\int |\phi(x)|^2 dx}$$

cuyos valores estacionarios están unívocamente determinados por la ecuación de Schrödinger. Algunas propiedades de este funcional son las siguientes:

1. Invariancia de signo: $E[\phi] = E[-\phi]$

Esta propiedad muestra que la energía orbital no depende del signo de $\phi(x)$, consistentemente con el comentario acerca de que solamente el cuadrado del orbital está relacionado con la densidad electrónica, una propiedad que puede medirse experimentalmente.

2. Invariancia escalar: $E[\lambda\phi] = E[\phi]$, $\lambda \neq 0$

Esta propiedad muestra que la energía orbital no es alterada por la multiplicación por un factor no nulo (como $\lambda = -1$ en el caso anterior).

3. Carácter no distributivo: $E[\phi_1 + \phi_2] \neq E[\phi_1] + E[\phi_2]$

Esta desigualdad establece que si ε_1 y ε_2 son respectivamente las energías orbitales de ϕ_1 y ϕ_2 , ($\varepsilon_1 = E[\phi_1]$ y $\varepsilon_2 = E[\phi_2]$), entonces las energías de la superposición *en fase* de estos orbitales, $E[\phi_1 + \phi_2]$, no es simplemente la suma de las energías orbitales individuales $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ (de manera similar, para la superposición *fuera de fase*: $E[\phi_1 - \phi_2] \neq \varepsilon_1 - \varepsilon_2$). Como una medida general de esta diferencia, se define la cantidad h_{12} como la separación hipotética promedio de las energías orbitales de las superposiciones *en fase* y *fuera de fase*:

$$h_{12} = \frac{1}{2} \{E[\phi_1 + \phi_2] - E[\phi_1 - \phi_2]\} \neq 0$$

Si $\varepsilon_1 = E[\phi_1]$ y $\varepsilon_2 = E[\phi_2]$ son las energías orbitales de ϕ_1 y ϕ_2 , y si h_{12} está definido por la ecuación anterior, puede generalmente encontrarse una superposición orbital óptima de orbitales, Φ_{OPT} , de la forma:

$$\Phi_{\text{OPT}} = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$$

donde ϕ_1 y ϕ_2 pueden corresponder, respectivamente, a un orbital ocupado ϕ_o y a un orbital vacante ϕ_v , centrados en dos centros nucleares. La energía para esta

superposición; $E = E[\Phi_{\text{OPT}}]$, se encuentra resolviendo el determinante de 2×2 dado por la ecuación:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 - E & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_2 - E \end{bmatrix} = 0$$

Para distancias de separación largas, el sistema puede describirse adecuadamente por un orbital de la forma de la ecuación ($\Phi_{\text{OPT}} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$), con la energía correspondiente $E = E[\Phi_{\text{OPT}}]$. Resolviendo la ecuación cuadrática, se obtienen las posibles soluciones, llamadas E_{\pm} :

$$E_{\pm} = \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_o}{2} \pm \left\{ \left(\frac{\varepsilon_v - \varepsilon_o}{2} \right)^2 + h_{ov}^2 \right\}^{1/2}$$

Si se supone que el orbital vacante tiene una energía mayor que el orbital lleno: $\varepsilon_v > \varepsilon_o$, para distancias de separación suficientemente largas ($[h_{ov}] \ll |\varepsilon_v - \varepsilon_o|$), la raíz cuadrada de la ecuación anterior puede expandirse como una serie de Taylor en potencias de $[2h_{ov}/(\varepsilon_v - \varepsilon_o)]^2$ para dar la siguiente expresión:

$$E_{\pm} = \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_o}{2} \pm \left[\frac{\varepsilon_v - \varepsilon_o}{2} + \frac{h_{ov}^2}{\varepsilon_v - \varepsilon_o} + \dots \right]$$

Considerando los órdenes más importantes de la serie, la solución de menor energía E_- , resulta:

$$E_- = \varepsilon_o - \frac{h_{ov}^2}{\varepsilon_v - \varepsilon_o}$$

Por lo tanto, la disminución de energía que resulta de la interacción entre un orbital lleno ϕ_o (donante) con un orbital vacante ϕ_v (aceptor) ΔE_{DA} puede expresarse como:

$$\Delta E_{\text{DA}} = \frac{h_{ov}^2}{\varepsilon_v - \varepsilon_o}$$

Aunque la forma específica de la ecuación anterior es válida sólo bajo las condiciones establecidas, puede mostrarse que de manera más general, las soluciones tienen la forma:

$$E_- = \varepsilon_o - \Delta E_{\text{DA}}$$

$$E_+ = \varepsilon_v + \Delta E_{\text{DA}}$$

La Figura 3.8 esquematiza la interacción donante→ aceptor mostrando la manera en que las energías orbitales iniciales ε_o y ε_v se separan para dar una estabilización energética neta para el nivel ocupado. Considerando el sistema con interacción, el orbital ocupado Φ_- tiene la forma de una superposición deslocalizada de orbitales de la forma $\Phi_- = c_o\phi_o + c_v\phi_v$.

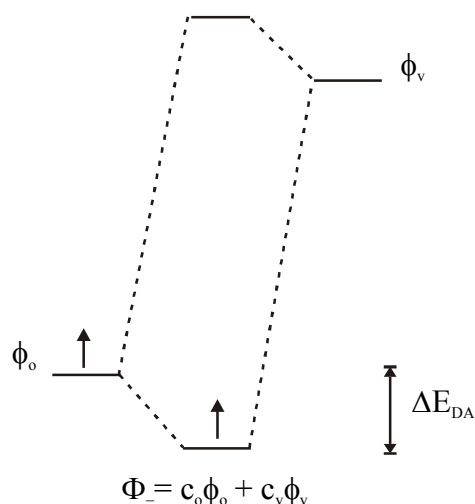


Figura 3.8. Diagrama esquemático de la interacción donante→ aceptor entre un orbital ocupado (ϕ_o) y un orbital vacante (ϕ_v) en el marco de la aproximación “1-electrón”. La estabilización energética está representada por ΔE_{DA}

Conviene resaltar tres aspectos de este tipo de interacción donante→ aceptor:

1. La correspondiente interacción de dos orbitales llenos no necesariamente resultará en una estabilización energética. En principio, debido a que el desdoblamiento de niveles es esencialmente igual y en sentido opuesto, la estabilización neta involucrando dos orbitales llenos será prácticamente nula. La estabilización de un sistema dependerá principalmente de la disponibilidad del orbital desocupado para recibir electrones.
2. La energía de estabilización proveniente de la interacción donante→ aceptor es genérica, asociada solamente con las expresiones de superposición y virtualmente independiente de la forma detallada del operador Hamiltoniano. Es claro que estos términos de energía cinética y potencial del operador son importantes para determinar los valores

específicos de ϵ_o , ϵ_v y h_{ov} y por tanto la estabilización energética, pero cualitativamente la interacción donante \rightarrow aceptor es independiente de estos detalles. En particular, es erróneo intentar explicar las fuerzas atractivas en función de imágenes clásicas de términos de energía cinética o potencial, sin referencia a la superposición.

3. Es remarcable (y enteramente característico de la mecánica cuántica) que la estabilización energética ΔE_{DA} se produzca mediante la mezcla de un orbital de baja energía con otro desocupado de alta energía de simetría adecuada.

Sobre la base del concepto de energía de estabilización previamente discutido, es posible asociar una serie muy amplia de fenómenos químicos, tales como la descripción de enlaces iónicos y covalentes, interacciones del tipo ácido-base de Lewis, puentes de hidrógeno, sistemas con dobles enlaces conjugados, y especialmente válido para el desarrollo de la presente tesis de doctorado ya que sirve para describir interacciones electrónicas del tipo intramoleculares.

3.9 Orbitales naturales de enlace (NBO)

A partir de cálculos *ab initio* se obtiene un conjunto de orbitales moleculares deslocalizados. Sin embargo, muchas propiedades pueden explicarse de manera más clara dentro de una representación de orbitales localizados, o de enlace. En particular, los químicos estamos generalmente interesados en el conocimiento de propiedades químicas como órdenes de enlace, cargas parciales, etc., las cuales en un sentido mecánico cuántico corresponden a no-observables. El cálculo de estas propiedades implica el problema de cómo la densidad electrónica calculada debe “distribuirse dentro de una molécula”.

El análisis de población electrónica conocido como Orbitales Naturales de Enlace (NBO) se originó como una técnica para el estudio de efectos como la hibridización, enlaces covalentes e iónicos, en funciones de onda poliatómicas. El análisis representa un método óptimo para transformar una función de onda en una forma localizada, correspondiente a la estructura de Lewis de la molécula. En este análisis el conjunto base de orbitales atómicos se transforma *via* orbitales atómicos naturales (NAO) y orbitales naturales híbridos (NHO) [16], en orbitales naturales de

enlace (NBO) [17, 18]. Estos NBO corresponden a la representación de Lewis comúnmente utilizada, en la cual tanto los enlaces como los pares libres están localizados en átomos específicos. Por ejemplo, dentro del paradigma NBO, un enlace del tipo σ localizado entre los átomos A y B, con una función de onda ϕ_{AB} está formado por los orbitales naturales híbridos (obtenidos a partir de un conjunto de orbitales atómicos naturales optimizados) h_A y h_B :

$$\phi_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$$

Estos orbitales NBO están máximamente ocupados (casi doblemente ocupados). La energía total del sistema está dada por la suma de las contribuciones covalentes ($E(\text{Lewis})$) y de los efectos no-covalentes ($E(\text{No-Lewis})$), que pueden ser determinados numéricamente:

$$E = E(\text{Lewis}) + E(\text{No-Lewis})$$

Las contribuciones no-covalentes son típicamente mucho menores que el 1% de las contribuciones de Lewis. Por tanto, los orbitales ocupados NBO ϕ_{AB} son adecuados para describir los efectos covalentes dentro de una molécula, mientras los efectos de no-covalencia pueden tratarse utilizando una aproximación de perturbaciones de segundo orden. Así, la generación de orbitales de enlace también conduce a orbitales que están desocupados (casi desocupados) que pueden utilizarse para la descripción de efectos no-covalentes. Los orbitales más importantes de este tipo son los orbitales NBO antienlazantes³, denotados por ϕ_{AB}^* y se originan por la combinación de orbitales híbridos según:

$$\phi_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B$$

El nexo de los NBO con el modelo donante \rightarrow aceptor antes comentado es inmediato [18], la interacción que involucra el orbital lleno ϕ_{AB} (donante) y el orbital antienlazante ϕ_{AB}^* (aceptor) viene dada de acuerdo a la teoría de perturbaciones de segundo orden, por una expresión equivalente a la mostrada anteriormente para ΔE_{DA} , con una estabilización energética del orbital ocupado dada por:

³ Los orbitales NBO antienlazantes no deben confundirse con los orbitales moleculares (OM) virtuales de la teoría HF-SCF. Mientras los OM virtuales están estrictamente desocupados, –y por lo tanto no juegan ningún rol en la función de onda ni en ninguna propiedad observable del sistema–, los orbitales antienlazantes generalmente exhiben una ocupación distinta de cero.

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

donde \hat{F} es el operador de Fock y ε_{ϕ} y ε_{ϕ^*} son las energías orbitales NBO [17].

3.10 Referencias

- [1] Kirby, A. J., *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*. ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1983; Volumen 15, pp 149.
- [2] Juaristi, E.; Cuevas, G., Recent studies of the anomeric effect. *Tetrahedron* **1992**, 48, (24), 5019-5087.
- [3] Morrison, R. T.; Boyd, R. N., *Química Orgánica*. 5^o Edición ed.; Addison-Wesley Iberoamericana: Wilmington, Delaware, E.U.A., 1990.
- [4] Edward, J. T., *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1102.
- [5] Lemieux, R. U.; Pavia, A. A.; Martin, J. C.; Watanabe, K. A., *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 4427.
- [6] Fuchs, B.; Ellencweig, A.; Tartakovsky, E.; Aped, P., Solvent Polarity and the Anomeric Effect. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, (3), 287-289.
- [7] Juaristi, E.; Tapia, J.; Méndez, R., Study of the anomeric effect in 2-substituted 1,3-dithianes. *Tetrahedron* **1986**, 42, (5), 1253-1264.
- [8] Pinto, B. M.; Johnston, B. D.; Nagelkerke, R., Solvent and temperature dependence of the anomeric effect in 2-[(4-methoxyphenyl)seleno]-1,3-dithianes. Dominance of the orbital interaction component. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, (24), 5668-5672.
- [9] Romers, C.; Altona, C.; Buys, H. R.; Havinga, E., Geometry and Conformational Properties of Some Five- and Six-Membered Hetero- cyclic Compounds Containing Oxygen and Sulfur. *Topics Stereochem.* **1969**, 4, 39.
- [10] Dunning, J. T. H.; Pitzer, R. M.; Aung, S., Near Hartree-Fock Calculations on the Ground State of the Water Molecule: Energies, Ionization Potentials, Geometry, Force Constants, and One-Electron Properties. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, (12), 5044-5051.
- [11] Krol, M. C.; Huige, C. J. M.; Altona, C., The anomeric effect: Ab-Initio studies on molecules of the type X-CH₂-O-CH₃. *J. Comp. Chem.* **1990**, 11, 765.

-
- [12] Wolfe, S., The Gauche Effect. Some Stereochemical Consequences of Adjacent Electron Pairs and Polar Bonds. *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 102-111.
- [13] Brunck, T. K.; Weinhold, F., Quantum-Mechanical Studies on the Origin of Barriers to Internal Rotation about Single Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, (7), 1700-1709.
- [14] Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*. First Edition Revised; McGraw Hill: New York, 1989; pp 466.
- [15] Weinhold, F., Chemical Bonding as a Superposition Phenomenon. *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, (8), 1141-1146.
- [16] Foster, J. P.; Weinhold, F., Natural hybrid orbitals. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, (24), 7211-7218.
- [17] Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F., Natural population analysis. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, (2), 735-746.
- [18] Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F., Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, 88, (6), 899-926.

4. PARTE EXPERIMENTAL

“Evans boldly put 50 atm. of ethylene in a cell with 25 atm. of oxygen. The apparatus subsequently blew up, but luckily not before he had obtained the spectra shown in Figure 8...”

Merer, A. J.; Mulliken, R. S., *Chem. Rev.* 69(5), 639 (1969)

4.1 Procedimientos generales

La mayoría de las sustancias reportadas en el presente trabajo de tesis doctoral son especies que a temperatura ambiente son vapores o bien se presentan en estado líquido con presiones de vapor por encima de 10 mbar ($1013,25 \text{ mbar} = 760 \text{ Torr}$). Así, con estas sustancias puede trabajarse con comodidad en líneas de vacío de uso convencional en cualquier laboratorio de química inorgánica especializado en el estudio de moléculas gaseosas. Esta posibilidad de trabajar en líneas de vacío tiene aparejada una serie de ventajas, entre las que se puede mencionar:

1. En todo momento es posible evitar el contacto de las sustancias con el aire, por lo que pueden manipularse sin inconvenientes sustancias higroscópicas y/o sensibles al oxígeno atmosférico.
2. Es posible la purificación de las sustancias en la misma línea de vacío utilizando técnicas de condensaciones múltiples por el método de destilación “trampa a trampa”
3. Se disminuyen considerablemente los riesgos de intoxicación asociados con la manipulación de sustancias tóxicas.
4. Se evita la emisión de olores desagradables al ambiente del laboratorio, cuestión no menor para las moléculas en estudio.

Se utilizaron líneas de vacío de vidrio equipadas con válvulas con sistema PTFE (Young, Londres, Reino Unido), y manómetros de capacitancia para el monitoreo de la presión (221 AHS-1000 y 221 AHS-10, MKS Baratron, Burlington, MA). La línea de vacío utilizada en el laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad Gerhard Mercator (Duisburg, Alemania) estuvo conectada a una celda de infrarrojo (camino óptico de 200 mm y ventanas de Si de 0,5 mm de espesor) ubicada en el compartimiento de medida de un espectrómetro FTIR Nicolet Impact 400D. Este arreglo permitió observar con comodidad el curso de reacciones de síntesis con el tiempo, como así también el avance en los procesos de purificación con las sucesivas destilaciones.

Las sustancias sólidas fueron manipuladas en una caja seca Braum Unilab, mantenida en una atmósfera de nitrógeno y conteniendo menos que 1 ppm de agua y oxígeno (Duisburg, Alemania) o bien en una bolsa seca, bajo atmósfera de nitrógeno seco (La Plata). Como procedimiento estándar, las sustancias sólidas que fueron

utilizadas como reactivos se secaron en vacío durante algunas horas mientras el recipiente que las contenía era calentado en baño de aceite.

Los productos puros fueron almacenados en contenedores del tipo Dewar enfriados con nitrógeno líquido, dentro de tubos de 6 mm de espesor de diámetro externo, cerrados en vacío mediante la fusión del vidrio a la llama. Oportunamente, estos tubos se abrieron en la línea de vacío utilizando un dispositivo que permite repetir el procedimiento de apertura y cierre varias veces, asegurando el estado de pureza de la muestra en estudio [1].

4.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para las medidas de RMN realizadas en La Plata se utilizó un equipo Bruker AC 250 disponible en el Laboratorio de Servicios a la Industria y al Sistema Científico (LaSeISiC) que permite la medición de espectros de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P RMN. Por otro lado, en las experiencias realizadas en la Universidad Gerhard Mercator (Duisburg, Alemania), se utilizó un equipo Bruker MSL 200 que posee un cabezal dual para las medidas de los espectros de ^1H y ^{19}F RMN y otro cabezal de prueba multinuclear para las medidas de los espectros de ^{13}C , y que opera a valores de frecuencia de respectivamente 188,31 y 50,33 MHz para los cabezales arriba mencionados de ^{19}F y ^{13}C RMN, respectivamente. Típicamente, para cada espectro de ^1H o ^{19}F RMN se acumularon 4 barridos con un tiempo de retardo de 2,2 segundos entre ellos. Para el espectro de ^{13}C RMN se acumularon 132 barridos con tiempos de retardo de 60 segundos entre barrido y barrido. Este equipo posee un sistema de control de temperaturas que permite la medida de espectros a baja temperatura, que fue utilizado en casos en que la muestra podía descomponerse a temperatura ambiente, o por cuestiones de seguridad cuando se midieron muestras de presión de vapor muy elevada.

A fin de evitar el contacto de las sustancias con la humedad y el oxígeno del ambiente, la mayoría de las muestras se midieron como películas utilizando referencias y look externos. Para esto, se condensó la cantidad de sustancia necesaria para la medida en un tubo de 4 mm de diámetro externo, el cual se cerró al vacío y se introdujo en tubos especiales de RMN conteniendo una mezcla de la sustancia

utilizada como look; normalmente CD_3CN (Merck) o CDCl_3 (Merck) y el estándar interno; usualmente CFCl_3 (Merck) ó $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (Merck).

4.3 Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo de transformadas de Fourier, FTIR, fueron obtenidos en los laboratorios del LANAIS-EFO (La Plata) y de Química Inorgánica de la Universidad Gerhard Mercator (Duisburg, Alemania), con un equipo marca Bruker, modelos IFS 66 y IFS 66v, respectivamente. Típicamente el rango de números de onda estudiado fue desde 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 1 cm^{-1} .

El interferómetro de Michelson constituye el corazón de los espectrómetros FTIR, y sustituye a la red de difracción como elemento seleccionador de frecuencias. Un interferómetro de Michelson está constituido por un divisor de haz (beamsplitter), un espejo fijo y un espejo móvil. El divisor de haz (normalmente se trata de una película delgada de germanio) genera dos ondas en fase viajando en direcciones diferentes, hacia los espejos. Una vez reflejados en éstos, las dos ondas se recombinan nuevamente en el divisor de haz, produciéndose una interferencia entre ambas. Una vez recombinadas, el detector registrará una intensidad que dependerá de la diferencia de camino impuesta por la posición de los espejos. La señal que recibe el detector en el interferómetro de Michelson corresponde a la transformada de Fourier de la distribución espectral de la fuente infrarroja en estudio. Esta señal recibe el nombre de interferograma. Una vez que se conoce el interferograma por medida directa, se obtiene la distribución espectral de irradiancia de la fuente infrarroja sin más dificultad que la realización del cálculo de la transformada de Fourier inversa. Similarmente, si en el camino óptico de la señal se coloca una muestra, se obtendrá la distribución espectral correspondiente.

Para la medida de los espectros en fase gaseosa se emplearon celdas para gases con ventanas de KBr o de silicio, con un camino óptico de típicamente 10 o 20 cm.

4.4 Espectroscopia infrarroja de matrices a temperaturas criogénicas

La técnica de aislamiento de moléculas en matrices a temperaturas criogénicas fue desarrollada a comienzos de los años 1950 en forma independiente por los grupos

de trabajo de Porter [2] (galardonado con el premio Nóbel de Química en el año 1967 por sus trabajos concernientes a estudios de reacciones químicas extremadamente rápidas) y Pimentel [3]. La técnica perseguía el estudio de intermediarios de reacción y compuestos inestables en condiciones normales. La idea básica del método consiste en “congelar” estas especies a temperaturas comprendidas entre 10 y 40 K, formando una matriz rígida de una sustancia químicamente inerte, como gases nobles o nitrógeno. Asimismo, se suprimen las reacciones entre partículas aisladas debido a la alta dilución de la muestra (típicamente 1 parte de la sustancia en estudio en 1000 partes del gas soporte). Por otra parte, a 10 K las velocidades de reacciones intramoleculares son despreciables para barreras de reacción suficientemente altas. De esta manera, es posible investigar especies muy inestables utilizando técnicas espectroscópicas (IR, UV-Visible, EPR).

La utilización de espectroscopia infrarroja como herramienta de estudio asociada con la técnica de aislamiento de matrices ofrece otra ventaja, dada por la ausencia de estructura rotacional de las bandas de especies atrapadas en la matriz rígida. Por tanto, las bandas de absorción de un espectro infrarrojo de matrices a temperaturas criogénicas son generalmente muy estrechas, posibilitando la resolución de bandas que en otras condiciones de muestra (gas o líquida) resultan superpuestas. Así, la técnica resulta sumamente pertinente para el estudio vibracional de especies estables, con especial hincapié en análisis de equilibrios conformacionales.

La representación esquemática del equipo utilizado para las medidas de espectros de infrarrojo de la sustancia aislada en una matriz de gases nobles a temperaturas criogénicas se muestra en la Figura 4.1. En la imagen izquierda se muestra el soporte de la matriz y el dispositivo de inserción de muestra (tubo de cuarzo de dimensiones 6×1 mm, con un diámetro interno en el extremo de 1 mm), que permite su calentamiento mediante un sistema de resistencias. El soporte de la matriz consiste en un bloque de cobre con dos caras espejadas. Este bloque es enfriado mediante un intercambiador de calor que funciona con flujo continuo de helio líquido. El soporte está rodeado por un escudo metálico enfriado con nitrógeno líquido que previene la incidencia de radiación sobre la matriz. El sistema completo está contenido en una cámara de alto vacío ($P < 10^{-7}$ mbar) y el soporte puede rotarse 180° de manera de colocar la matriz frente a las diferentes ventanas (KBr, cuarzo, PE) que posee el equipo, manteniendo en todo momento el vacío de la cámara [5]. Se realizaron

medidas de espectros FTIR en el rango $\tilde{\nu} = 4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, resolución típica de 1 cm^{-1} , con un espectrofotómetro Bruker IFS 66v/S (Karlsruhe, Alemania), en el modo reflectancia, utilizando un separador de haz (beam splitter) de KBr/Ge.

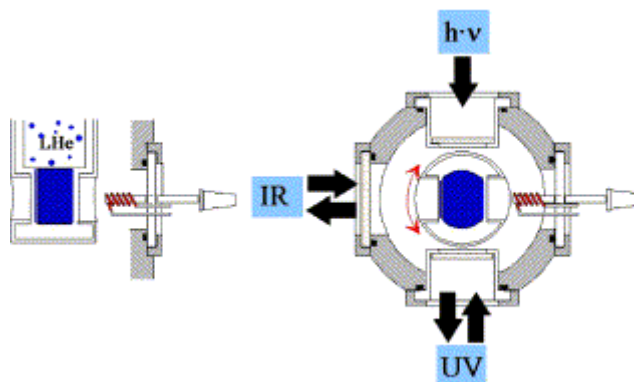


Figura 4.1. Representación esquemática de cortes seccionales del equipo de matrices a temperaturas criogénicas utilizado en el laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad Gerhard Mercator, Duisburg, a cargo del Dr. H. Willner (imagen tomada de la referencia [4]). Sistema de inserción de muestra (izquierda) y vista superior de la cámara de muestra (derecha)

Los experimentos de fotólisis de matrices se llevaron a cabo en la región UV-Visible utilizando una lámpara de mercurio de alta presión TQ 150, Hereaus (Hanau, Alemania), en combinación con un filtro de agua a fin de eliminar radiación infrarroja.

Para la deposición de la muestra se utilizaron los sistemas conocidos como “deposición continua” y “deposición por arrastre”. En el primero de ellos, previamente a la deposición, se prepara la mezcla de la muestra con argón (relación típica muestra:argón utilizada fue 1:1000) en un recipiente de acero inoxidable de 1,1 L de capacidad, utilizando una línea de vacío *ad hoc* con bomba difusora de aceite. Subsecuentemente se deposita la cantidad de muestra requerida, típicamente 0,6 mmoles de mezcla, haciéndola pasar a través de un capilar de acero inoxidable que conecta el recipiente de mezcla con el dispositivo de deposición.

Para el caso de sustancias que pueden reaccionar o descomponerse en contacto con las paredes del recipiente de mezcla (en el presente trabajo el $\text{FC}(\text{O})\text{OOCF}_3$), se utilizó el segundo método de deposición. Se coloca la muestra en una trampa con forma de “U” conectada en serie al sistema de entrada de gases y la cámara de la

matriz, en una posición cercana a la entrada de muestra. La muestra se refrigera con un baño de acetona e hielo seco y se hace pasar el argón a una velocidad de flujo controlada. Mediante ajuste de la temperatura del baño, la sustancia presentará la presión de vapor adecuada para que sea arrastrada por la corriente de argón y depositada en el soporte de la matriz, reduciendo al mínimo el tiempo de contacto con superficies metálicas.

Como se mencionó, el sistema de inserción de muestra permite el calentamiento de la mezcla previo a su deposición como una matriz a temperaturas criogénicas. Este dispositivo resultó sumamente útil para la determinación de equilibrios conformacionales de un importante número de moléculas estudiadas en este trabajo. Para la determinación de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas y la derivación de otras propiedades termodinámicas, se asume que el equilibrio conformacional existente en la fase gaseosa previo a la deposición de la muestra no se altera por el proceso de formación de la matriz. El estudio termodinámico del equilibrio conformacional requiere la identificación y asignación de bandas del espectro infrarrojo correspondientes a los dos conformeros en equilibrio. La absorbancia integrada (A) de las áreas del espectro infrarrojo está relacionada con la concentración de la especie (C) y el coeficiente de extinción del modo de vibración (ϵ) mediante la Ley de Lambert y Beer $A = \epsilon \times C \times l$, donde l es el camino óptico (en el presente caso el espesor de la matriz formada). La condición de equilibrio establece que:

$$\ln \frac{A_{\text{anti}}}{A_{\text{syn}}} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} + \ln \frac{\epsilon_{\text{anti}}}{\epsilon_{\text{syn}}}$$

A partir de la integración del área de las bandas de absorción para los dos conformeros a diferentes temperaturas, puede obtenerse el llamado gráfico de van't Hoff que da cuenta de la variación de $\ln \frac{A_{\text{anti}}}{A_{\text{syn}}}$ vs $1/T$ (T en grados Kelvin). En las condiciones establecidas, este gráfico es una recta a partir de cuya pendiente puede conocerse el valor de ΔH^0 .

El conocimiento de la constante de equilibrio del sistema (o del valor de ΔG^0) requiere la determinación de relación entre los coeficientes de extinción (ϵ) de las bandas en estudio. En el caso que la cantidad total de la especie permanezca constante

durante la experiencia ($C = C_{\text{anti}} + C_{\text{syn}} = \text{constante}$), se obtiene fácilmente la siguiente expresión:

$$A_{\text{anti}} = \varepsilon_{\text{anti}} \times l \times C - \frac{\varepsilon_{\text{anti}}}{\varepsilon_{\text{syn}}} A_{\text{syn}}$$

Por consiguiente, la representación de la absorbancia integrada del confórmero anti en función de la absorbancia integrada de la forma syn conduce a una recta, de cuya pendiente es posible conocer la relación $\frac{\varepsilon_{\text{anti}}}{\varepsilon_{\text{syn}}}$. A partir de este valor y la ordenada al origen del gráfico de van't Hoff, es posible obtener el ΔS^0 , completando el análisis termodinámico del sistema.

Sin embargo, la metodología experimental utilizada impide asegurar que la condición anterior ($C = \text{constante}$) se mantenga a lo largo de las experiencias utilizando distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra (inclusive el espesor l de la matriz formada puede variar entre una y otra deposición), por lo que no es factible determinar con precisión el valor experimental de la relación $\frac{\varepsilon_{\text{anti}}}{\varepsilon_{\text{syn}}}$.

A fin de salvar esta dificultad, se utiliza en el análisis pares de bandas que pertenezcan a un mismo modo de vibración para ambos confórmeros, de manera que los valores de ε de las bandas analizadas sean similares. Finalmente, se recurre a la ayuda de cálculos químico cuánticos a fin de calcular el valor de ΔS^0 y obtener el ΔG^0 entre ambas formas a partir del valor de ΔH^0 hallado experimentalmente. Puede ser también necesario el empleo de las relaciones de los valores de ε calculadas mediante cálculos teóricos toda vez que los coeficientes de extinción pueden mostrar diferencias de valores apreciables para el mismo modo vibracional proveniente de diferentes confórmeros.

La confiabilidad, reproducibilidad y sensibilidad hacia este tipo de estudios del equipo utilizado puede encontrarse en el artículo de Willner y colaboradores relativo al equilibrio conformacional de CH_3ONO [6].

4.5 Espectroscopia Raman

Se utilizó un espectrómetro Raman marca Bruker modelo RFS 100/S FT-Raman que utiliza una fuente de excitación láser de Nd:YAG, marca ADLAS, DPY

301 (Lübeck, Alemania) con emisión de radiación de longitud de onda de 1064 nm, con potencia variable, con un máximo de 500 mW. Se midieron las muestras en estado líquido, contenidas en tubos de vidrio de 4 ó 6 mm de espesor de diámetro externo, con una resolución típica de 4 cm^{-1} .

Para las medidas del espectro Raman de $\text{CH}_3\text{OC(O)SCl}$ se utilizó un espectrómetro Yobin-Yvon modelo U-1000, provisto de un láser de argón Spectra-Physics modelo 165 disponible en el Laboratorio de Espectroscopia Molecular (LEM) de la Universidad de San Pablo, con la colaboración del Prof. Dr. Osvaldo Sala. Se midió la muestra en estado líquido contenida en un tubo de 6 mm de diámetro externo. Se utilizó la radiación de 514,5 nm y se realizaron medidas con polarización paralela y perpendicular.

4.6 Espectroscopia UV-Visible

Se registraron espectros de absorción UV-Visible en el rango espectral 190 y 600 nm utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer (Norwalk, Connecticut) modelo Lambda 900 con un sistema de detección de arreglo de diodos (Duisburg, Alemania). Se midieron las sustancias en fase gaseosa contenida en celdas con ventanas de cuarzo de 10 cm de camino óptico. Típicamente el tiempo de integración utilizado fue de 0,5 seg y se utilizó una resolución de 1 nm.

Se registró el espectro de absorción UV-Visible de $\text{CH}_3\text{OC(O)SCl}$ en fase gaseosa con un espectrofotómetro con detección de arreglo de diodos Hewlett-Packard HP 8452A entre 190 y 500 nm disponible en el CEQUINOR. Se empleó una celda con ventanas de cuarzo de 10 cm de camino óptico.

4.7 Difracción de electrones en fase gaseosa

Para las experiencias de medidas de difracción de electrones en fase gaseosa se utilizó un equipo Gasdiffraktograph KD-G2 de la firma Balzers A. G. disponible a través de convenios de cooperación que nuestro grupo de trabajo mantiene con el Prof. Dr. Heinz Oberhammer de la Universidad de Tübingen (Tübingen, Alemania). Sucintamente, el equipo está conformado por tres partes: una fuente de electrones, un sistema óptico para la focalización del haz de electrones y una cámara de difracción

[7]. El haz de electrones es producido por un cátodo caliente y se acelera mediante la aplicación de un voltaje de aceleración. Este haz se focaliza utilizando un sistema de lentes y rendijas sobre el área de difracción, donde se encuentra con la muestra de la sustancia gaseosa que se pretende medir. La cámara de difracción propiamente dicha consiste de un cilindro vertical de acero, montado sobre un dispositivo que permite variar la distancia entre el área de difracción de muestra y el plato fotográfico. La cámara se encuentra en condiciones de alto vacío (aproximadamente 10^{-6} mbar), mediante bombeo con una bomba difusora. El sistema de entrada de gas permite variar la temperatura de entrada de muestra.

Para la detección de la señal difractada se utilizaron platos fotográficos Kodak Electron Plates, de 13×18 cm. La medida de la distribución de la densidad óptica de los platos fotográficos se realizó mediante un sistema digital que básicamente reconoce escalas de grises y la evaluación de los datos experimentales se llevó a cabo mediante la utilización de distintos programas computacionales desarrollados en la Universidad de Tübingen [8].

El recipiente de entrada de muestras para las sustancias medidas en la presente tesis de doctorado se mantuvo a las temperaturas dadas a continuación:

$\text{CH}_3\text{OC(O)SCl}$	20 °C
FC(O)OOCF_3	-80 °C
ClC(O)OCF_3	-60 °C
$\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$	-40 °C
FC(O)SSC(O)CF_3	0 °C

4.8 Difracción de rayos X a bajas temperaturas

La determinación de las estructuras cristalinas de sustancias que son líquidas o gaseosas a temperatura ambiente requiere un procedimiento que permita la cristalización de la sustancia y la medida del patrón de difracción a bajas temperaturas [9]. El equipo utilizado en este trabajo de tesis doctoral cuenta con un sistema de cristalización *in situ* a bajas temperaturas [10]. La muestra se coloca en un capilar de vidrio de 0,2-0,3 mm de diámetro que se encuentra cerrado en ambos extremos. Sucintamente, el procedimiento consiste en disminuir la temperatura de la muestra mediante el pasaje de una corriente de gas enfriado. Se utiliza un microscopio

acoplado y solidario al difractor con el cual se observa la aparición de microcristales (policristalinos) con la disminución de la temperatura de la corriente de gas. Se enfría la muestra aproximadamente a 15 K por debajo de su punto de fusión y se recurre a un procedimiento de fusión por zonas y subsiguiente recristalización mediante la utilización de un láser de luz infrarroja que se focaliza sobre una zona muy pequeña de la muestra, permitiendo el crecimiento de un monocristal adecuado para la medida de difracción de rayos X. La descripción detallada de esta técnica está reportada en la literatura [9]. Se utilizó un difractor de cuatro ciclos Nicolet R3m/V que opera con radiación proveniente de una fuente de molibdeno Mo K α ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$). Las estructuras fueron resueltas por el método de Patterson y refinadas con el programa SHELXTL-Plus Versión SGI IRIS Indigo (Siemens, Alemania, 1991) [11]. Estas medidas fueron posibles gracias a convenios de cooperación que nuestro grupo de trabajo mantiene con el Prof. Dr. Ronald Boese de la Universidad de Essen (Essen, Alemania).

Los datos cristalográficos de las estructuras obtenidas fueron depositados en el Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) y pueden ser requeridos gratuitamente dirigiéndose directamente a este centro vía correo postal a la siguiente dirección: 12 Union Road, Cambridge, U.K. CB2 1EZ, o por correo electrónico a la siguiente dirección: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Seguidamente se listan los números de referencia asignados a cada sustancia que se requiere consignar para la realización de dichas requisitorias.

CH ₃ OC(O)SCl	163674
ClC(O)OCF ₃	219229
ClC(O)CF ₃	220881
CF ₃ OSO ₂ Cl	206367
FC(O)SSC(O)CF ₃	pendiente de registro

Asimismo en el Apéndice II se muestran en formato de tablas las condiciones de medida particulares de cada sustancia y los métodos de refinamiento estructural utilizado.

4.9 Química computacional

La química computacional ha adquirido en los últimos años una importancia creciente en diversos campos de la química. Tal vez el mejor testimonio de esta importancia esté reflejado en el hecho que el premio Nobel de Química del año 1998 fuera otorgado a los doctores W. Kohn y J. A. Pople, por el “desarrollo de la teoría de los funcionales de la densidad” y de los “métodos computacionales en química cuántica”, respectivamente. Otro ejemplo de la importancia de esta disciplina consiste en la diversidad de programas de cálculo disponibles (de uso gratuito y comercial) y la cantidad de referencias que reciben dichos programas. La descripción de los fundamentos de la mecánica cuántica puede encontrarse tratada en excelentes libros, ya sea de texto [12] ó especializados [13], y no será discutida aquí.

La elección de un método de cálculo y un conjunto de funciones base define un modelo de cálculo. El modelo será más sofisticado cuanto mejor sea el método teórico y más completo sea el conjunto de funciones base empleado. La disponibilidad computacional y el tamaño del sistema en estudio constituyen factores fundamentales al momento de seleccionar un modelo. Estos dos aspectos, conjuntamente con la capacidad de un modelo para reproducir resultados experimentales de una manera confiable, son los factores que intervienen en la elección del modelo de cálculo utilizado para el estudio teórico de un sistema.

Cabe destacar que desde un punto de vista puramente teórico, un modelo se perfecciona tanto por el aumento del método de cálculo como del conjunto de funciones base utilizado. Por tanto la mejor elección sería utilizar -en todos los casos- el modelo más sofisticado accesible con los recursos computacional disponibles. Sin embargo, un aumento en la sofisticación del modelo no necesariamente conduce a una mejor descripción del sistema en estudio. Lejos de ser paradójico, esta situación se explica por el hecho que los modelos son aproximaciones teóricas que pueden conducir a diferentes tipos de cancelación de errores [12]. Por tanto, si se juzga un modelo teórico por la capacidad para reproducir un conjunto de parámetros experimentales, la elección de un modelo de cálculo no es tan simple. Por ejemplo, si se quiere mejorar un modelo no basta con mejorar el método teórico o el conjunto de funciones bases de manera independiente, sino que se deben mejorar ambos de manera simultánea.

Por lo expuesto anteriormente, es habitual realizar el análisis teórico utilizando distintos modelos y comparar los resultados obtenidos con valores experimentales. Teniendo en cuenta los estudios teóricos llevados a cabo previamente en nuestro grupo de trabajo [14, 15] y los resultados reportados para el estudio de estructuras moleculares, equilibrios conformacionales y análisis vibracional de moléculas relacionadas, se eligieron un conjunto de modelos teóricos de acuerdo a la molécula en estudio.

Así, las aproximaciones de cálculo comúnmente utilizadas fueron: el método autoconsistente de Hartree-Fock (HF), los métodos provenientes de la teoría de los funcionales de la densidad B3LYP y B3PW91 y la teoría de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset (MP2). Los conjuntos de funciones base empleados más frecuentemente en estos cálculos fueron las llamadas funciones de Pople. La función más extendida que se utilizó fue la denominada 6-311++G(2p,3df), que corresponde a una base tipo triple zeta, con funciones difusas y de polarización en todos los átomos de la molécula en estudio (incluso hidrógeno).

El esquema de cálculo típico consistió en la consecución de los siguientes pasos:

1. Se obtuvo la curva de energía potencial para la variación del ángulo diedro en estudio, optimizando el resto de los parámetros geométricos.
2. Una vez encontradas las estructuras correspondientes a los mínimos de dichas curvas, se realizó la optimización de la geometría molecular relajando la totalidad de los parámetros.
3. Se calcularon las frecuencias normales de vibración y las correcciones termodinámicas necesarias para el cálculo de energía. Estos cálculos sirven para la confirmación del estatus de estado estacionario y mínimo de la superficie de energía potencial de la estructura en estudio, caracterizado porque los autovalores de la matriz Hessiana son todos positivos.
4. Se calcularon los estados de transición de primer orden o de ensilladura que unen conformaciones estables. Estas estructuras se caracterizan por ser estados estacionarios de la superficie de energía potencial, pero a diferencia de los mínimos posee un autovalor negativo en la matriz Hessiana.

5. Se realizaron análisis de población de Orbitales Naturales de Enlace (NBO) para las conformaciones estables.

Usualmente los puntos 2 y 3 se repitieron utilizando diferentes niveles de aproximación de cálculo.

El estudio de la molécula modelo FONF₂ (Capítulo 13) requirió la utilización de un modelo de cálculo a un nivel de sofisticación muy alto. En efecto, para la descripción de este sistema se utilizó el método de Cluster Acoplados con sustituciones del determinante de Hartree-Fock simples, dobles y triples (estas últimas de una manera no iterativa) [16], conjuntamente con el conjunto de funciones base desarrollado por Dunning, con correlación consistente del tipo doble zeta y con el agregado de funciones difusas [17]. Este método se representa como CCSD(T)/cc-aug-pVDZ. Los cálculos para FONF₂ se realizaron en colaboración y utilizando los recursos computacionales del grupo de trabajo del Dr. Pis Diez (CEQUINOR).

Los resultados de cálculos químico cuánticos mostrados en la presente tesis doctoral fueron llevados a cabo utilizando el programa Gaussian 98 [18] bajo distintas configuraciones. La más utilizada consistió en un arreglo de “clusters” de cuatro procesadores Pentium II funcionando en paralelo mediante el programa Linda, bajo sistema operativo Unix.

Se realizaron simulaciones de los espectros infrarrojos utilizando los resultados provenientes de los cálculos químico cuánticos (números de onda e intensidades relativas) según el método recomendado por Francisco y colaboradores [19]. El espectro simulado se generó usando las frecuencias calculadas como el máximo de una distribución Lorentziana con un ancho total a media altura (FWHM Half Width–Half Maximum) de 16 cm⁻¹ ú 8 cm⁻¹. Para la optimización de este procedimiento se desarrolló un pequeño programa de cálculo con la ayuda del Ing. Daniel Turne (CEQUINOR).

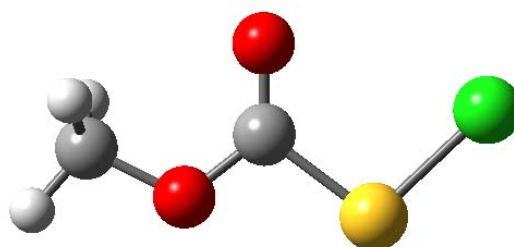
Asimismo, los resultados provenientes del cálculo de frecuencias normales de vibración; especialmente la animación de sus vectores desplazamiento, fueron visualizados utilizando el entorno gráfico del programa HyperChem™ 7.01 (Hypercube Inc., 2002).

4.10 Referencias

- [1] Gombler, W.; Willner, H., Method for opening and resealing glass ampoules several times under sustained vacuum. *J. Phys. E* **1987**, 20, (10), 1286-1288.
- [2] Norman, I.; Porter, G., *Nature* **1954**, 174, 508.
- [3] Dows, D. A.; Pimentel, G. C.; Whittle, E., Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, (11), 1943.
- [4] von Ahsen, S.; Willner, H.; Argüello, G. A., Fluorocarbon oxy and peroxy radicals. *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, (7), 1057-1070.
- [5] Schnöckel, H.; Willner, H., *Matrix-isolated molecules*. VCH: Weinheim, Germany, 1995; pp 297.
- [6] Bodenbinder, M.; Ulic, S. E.; Willner, H., A Gas-Phase and Matrix Isolation Study of the Equilibrium $\text{CH}_3\text{ONO (cis)} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{ONO (trans)}$ by FTIR Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (26), 6441-6444.
- [7] Oberhammer, H., *Molecular Structure by Diffraction Methods*, The Chemical Society: London, 1976; Volumen 4.
- [8] Oberhammer, H.; Gombler, W.; Willner, H., On the geometry and internal rotation of XSCF_3 compounds ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ and CF_3). *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 273-286.
- [9] Brodalla, D.; Mootz, D.; Boese, R.; Oßwald, W., Programmed Crystal Growth on the Diffractometer with Focused Heat Radiation. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 316-319.
- [10] Boese, R.; Nussbaumer, M., *In situ* Crystallisation Techniques. In *Organic Crystal Chemistry*, Jones, D. W., Oxford University: Oxford, 1994; pp. 20-37.
- [11] Siemens *SHELTX-Plus Version SGI IRIS Indigo, a Complex Software Package for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures*, Germany, 1991.
- [12] Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*. First Edition Revised; McGraw Hill: New York, 1989, pp 466.
- [13] Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., *Reviews in Computational Chemistry*; VCH Publishers: New York, 1993.
- [14] Romano, R. M. Preparación, estudios estructurales y espectroscópicos en compuestos N-sulfinilimínicos (R-NSO). Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1998.

-
- [15] Gobbato, K. I. Estudios estructurales y conformacionales de moléculas en fase gaseosa. Difracción de electrones y cálculos químico-cuánticos. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1997.
- [16] Bartlett, R. J.; Stanton, J. F., Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial. In *Reviews in Computational Chemistry*, Editores: Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., VCH Publishers: New York, 1994; Volumen 5, pp 65–169.
- [17] Dunning, T. H. J., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, (2), 1007-1023.
- [18] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratman, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslovski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzales, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzales, C.; Head-Gordon, M.; Replogle; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.7; Pittsburgh PA, 1998.
- [19] Good, D. A.; Kamboures, M.; Santiago, R.; Francisco, J. S., Atmospheric Oxidation of Fluorinated Ethers, E143a (CF₃OCH₃), E134 (CHF₂OCHF₂), and E125 (CHF₂OCF₃). *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, (46), 9230-9240.

**5. CLORURO DE METOXICARBONILSULFENILO,
CH₃OC(O)SCI**



5.1 Motivación

A lo largo de la segunda mitad del siglo pasado, los cloruros de carbonilsulfenilo, compuestos de fórmula general XC(O)SCl , fueron objeto de una considerable atención que abarcó la síntesis de varios derivados, el estudio de propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas y la búsqueda de posibles aplicaciones en la industria química y farmacéutica. El compuesto de partida utilizado para la síntesis de cloruros de carbonilsulfenilos es generalmente ClC(O)SCl . Esta molécula es bifuncional, con dos centros electrofílicos: los átomos de azufre y carbono [1]. Mediante reacciones con nucleófilos fuertes del tipo XH , ClC(O)SCl puede sufrir sustituciones en el átomo de carbono carbonílico y generar los correspondientes derivados XC(O)SCl [2]. Esta estrategia sintética fue utilizada largamente por el Dr. A. Haas, dando lugar a la síntesis de una variedad muy importante de compuestos sulfenilcarbonílicos [3, 4]. A partir del año 1980, en el laboratorio de química inorgánica de La Plata, se estudiaron con profundidad las propiedades espectroscópicas de dos miembros de esta familia de compuestos, ClC(O)SCl y el derivado fluorado, FC(O)SCl [5]. Durante una estadía posdoctoral en el grupo de trabajo del Dr. Haas (Universidad de Bochum, Alemania), el Dr. Della Védova sintetizó nuevas sustancias y dio comienzo al estudio sistemático de la estructura y las propiedades vibro-conformacionales de esta familia de compuestos [6].

Desde el punto de vista de la estructura y conformación molecular, es bien conocido que moléculas del tipo XC(O)SY , pueden presentar dos conformeros estables alrededor del grupo $-\text{C(O)SY}$, siendo ambas formas planas, caracterizadas por valores de ángulos diedro $\delta(\text{C(O)-SY}) = 0^\circ$ y $\delta(\text{C(O)-SY}) = 180^\circ$, llamadas *syn* y *anti*, respectivamente. En la Figura 5.1 se muestra una representación esquemática de ambas formas.

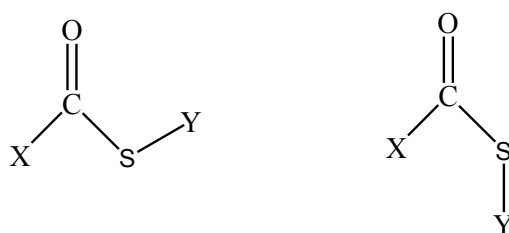


Figura 5.1. Representación esquemática de las formas *syn* (izquierda) y *anti* (derecha) para especies XC(O)SY

Para el caso particular de moléculas del tipo XC(O)SCL pueden encontrarse en la literatura varios estudios estructurales y conformacionales. Por ejemplo, el ClC(O)SCL fue estudiado utilizando la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa. La curva de distribución radial fue interpretada teniendo en cuenta una composición conformacional mayoritaria de la forma *syn*, mientras que no pudo descartarse un aporte de una segunda forma en equilibrio, presumiblemente la conformación *gauche* [7].

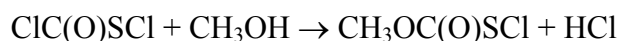
Por su parte, el análisis de las curvas de distribución radial obtenidas en experiencias de difracción de electrones en fase gaseosa para FC(O)SCL, conjuntamente con el uso de cálculos químico cuánticos, arrojaron un valor de $\Delta G^0 = G^0_{\text{anti}} - G^0_{\text{syn}} = 1,2(3) \text{ kcal mol}^{-1}$. Este valor mostró un muy buen acuerdo con el deducido a partir de medidas de espectros infrarrojo de la sustancia diluida en matrices de argón a temperaturas criogénicas ($\Delta G^0 = 1,4(1) \text{ kcal mol}^{-1}$) [8]. A la luz de estos resultados, se recalcularon las curvas obtenidas para ClC(O)SCL, resultando en la presencia casi exclusiva del conformero *syn*, con una pequeña contribución de la forma *anti* (1(3)%) [9].

El BrC(O)SCL fue obtenido mediante irradiación en matrices de argón de una muestra de ClC(O)SBr, encontrándose una preferencia conformacional hacia la forma *syn* [10]. Finalmente, el CF₃C(O)SCL mostró poseer una estructura con un plano de simetría, estando presente a temperatura ambiente sólo la forma *syn* [11].

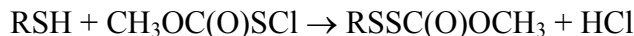
Dentro de esta familia de compuestos, las propiedades conformacionales de cloruro de metoxycarbonilsulfenilo; CH₃OC(O)SCL permanecen desconocidas. A pesar del considerable número de compuestos sulfenilcarbonílicos que han sido objeto de estudios, las propiedades estructurales y conformacionales no se encuentran sistematizadas. Por ejemplo, no existe una comprensión acabada acerca de la preferencia mostrada hacia la adopción de la forma *syn* y de la razón por la cual sólo algunos compuestos poseen una contribución de la forma menos estable. En este trabajo de tesis doctoral se encaró el estudio de CH₃OC(O)SCL, buscando aportar evidencias para obtener una sistematización de resultados en la serie de compuestos XC(O)SCL.

5.2 Introducción

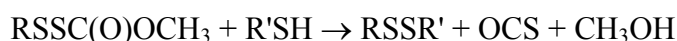
La síntesis de CH₃OC(O)SCl involucra el ataque nucleofílico de metanol, CH₃OH sobre el átomo de carbono de ClC(O)SCl. Las condiciones de reacción son suaves y se lleva a cabo utilizando éter como solvente a temperatura ambiente [12]. El proceso de síntesis puede representarse por la siguiente reacción:



El CH₃OC(O)SCl es un compuesto muy utilizado para síntesis químicas en las cuales se aprovecha la facilidad que presenta esta sustancia para formar disulfuros en presencia de tioles [13]. En particular, el derivado sustituido con ¹³C, ¹³CH₃OC(O)SCl, ha sido utilizado para verificar la presencia y ubicación de enlaces disulfuro en proteínas reducidas presentes en la clara de huevo [14, 15]. El compuesto ha sido utilizado en la desprotección de grupos funcionales análogos de la cisteína [16] y en la síntesis de disulfuros terciarios no-simétricos envolviendo penicil-amina [17]. En la reacción con tioles, el CH₃OC(O)SCl conduce a la formación de un enlace disulfuro del tipo RS–SC(O)OCH₃ (tiocarbonato sulfenílico), donde R puede ser un grupo orgánico de complejidad diversa:



El grupo –SSC(O)O– resultó ser estable para una amplia gama de sustituyentes R. Más aún, es remarcable que este tipo de compuestos reacciona a temperatura ambiente con tioles; R'SH, de una manera cuantitativa y limpia para generar disulfuros asimétricos de acuerdo con la siguiente reacción [18]:



Este esquema de reacción es ampliamente utilizado para la síntesis de disulfuros asimétricos de interés biológico [19, 20]. Recientemente se reportó la formación de puentes trisulfuros en polipéptidos como la oxitocina mediante tratamientos químicos en solución y en fase sólida utilizando CH₃OC(O)SCl como reactivo principal [21].

Adicionalmente, como fue reportado por Barany [22], la sustancia mostró poseer una gran versatilidad para la síntesis de polisulfuros de fórmula general (CH₃OC(O))₂S_n, n= 1-9.

El cloruro de metoxycarbonilsulfenilo, CH₃OC(O)SCl, es una sustancia disponible comercialmente. La muestra utilizada se adquirió a la compañía Aldrich, que comercializa la sustancia asegurando una pureza mayor al 97 %. El producto

comercial se purificó en línea de vacío, mediante repetidas destilaciones del tipo “trampa a trampa”. La pureza final de la muestra se chequeó mediante procedimientos espectroscópicos, que incluyeron medidas del espectro IR de la sustancia gaseosa y de espectros de RMN de ¹H y ¹³C del líquido [22], utilizando (CH₃)₄Si y CDCl₃ como compuestos de referencia y estándar interno, respectivamente.

5.3 Estudio teórico del espacio conformacional

Durante el proceso de purificación de la muestra se detectó la presencia de dos bandas bien definidas en la zona del estiramiento carbonílico en el espectro IR de la sustancia en fase gaseosa. La más intensa de estas bandas se observa a 1779 cm⁻¹, mientras que la otra, de mediana intensidad está centrada en 1733 cm⁻¹. La intensidad relativa de las bandas no mostró variación con la repetición de los procesos de destilación. La presencia y persistencia de estas bandas suscitó de inmediato la cuestión acerca de la posibilidad de la existencia de más de un conformero para la sustancia a temperatura ambiente.

Se realizó una búsqueda de los conformeros estables de CH₃OC(O)SCL mediante la utilización de cálculos computacionales. Se obtuvieron las curvas de energía potencial para la rotación alrededor de los enlaces simples O–C y C–S utilizando la aproximación de los funcionales de la densidad al nivel B3LYP/6-31++G**. La curva obtenida para la variación del ángulo diedro $\delta(\text{C}(\text{O})\text{--SCL})$ se muestra en la Figura 5.2. Se calculó la energía electrónica de la molécula de CH₃OC(O)SCL resultante de optimizar los restantes parámetros geométricos para un ángulo diedro $\delta(\text{C}(\text{O})\text{--SCL})$ dado. La variación de éste ángulo se produjo en pasos de 30 grados, mientras el ángulo diedro $\delta(\text{CO}\text{--C}(\text{O}))$ se optimizó para valores correspondientes a su conformación syn.

Asimismo en la Figura 5.3 se muestra la curva de energía potencial correspondiente a la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CO}\text{--C}(\text{O}))$ en pasos de 30 grados, optimizando todos los restantes parámetros geométricos, para valores del ángulo diedro $\delta(\text{C}(\text{O})\text{--SCL})$ cercanos a cero (conformación syn).

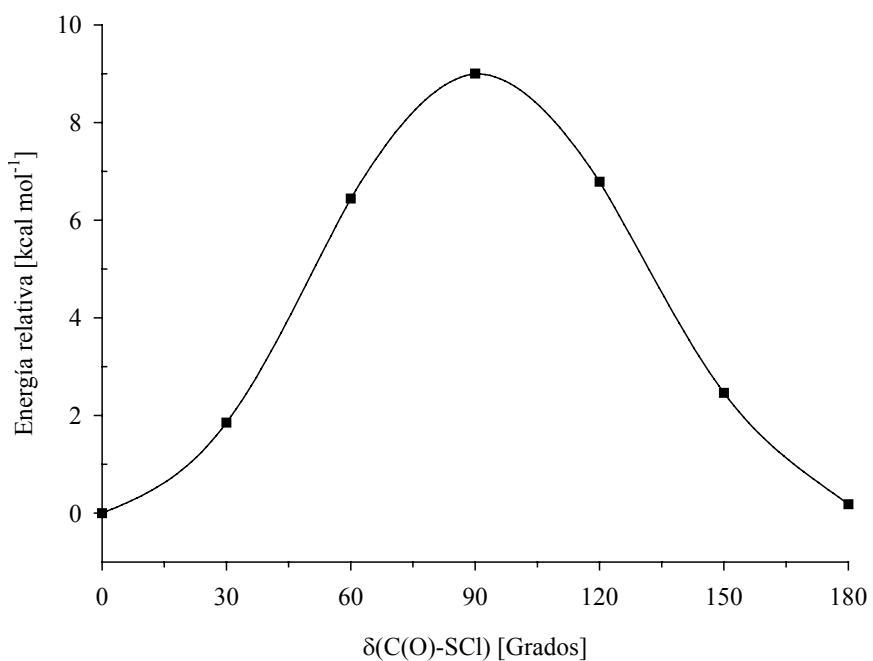


Figura 5.2. Curva de energía potencial de CH₃OC(O)SCl en función de la variación del ángulo diedro δ(C(O)-SCl) calculada con la aproximación B3LYP/6-31++G**

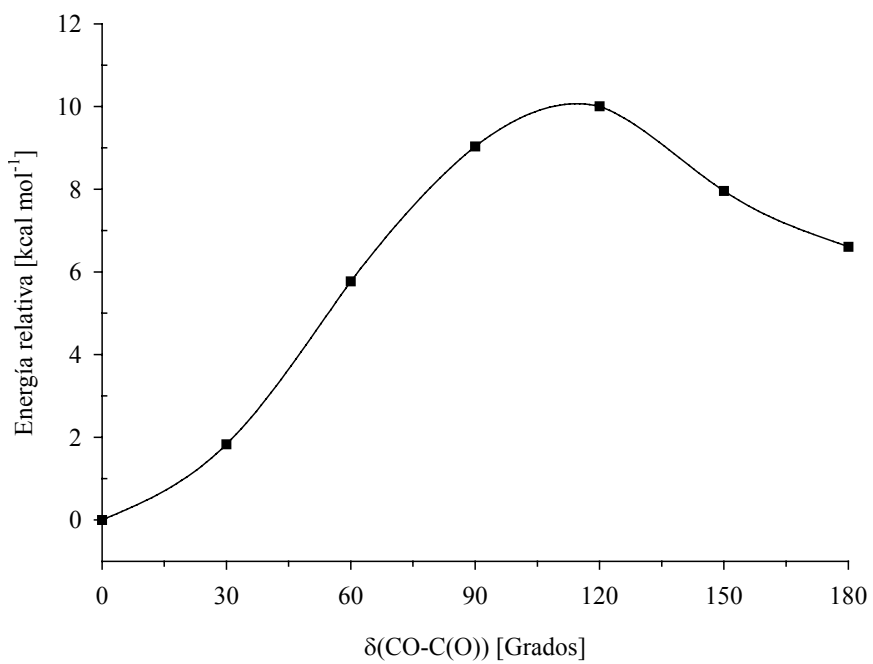


Figura 5.3. Curva de energía potencial de CH₃OC(O)SCl en función de la variación del ángulo diedro δ(CO-C(O)) calculada con la aproximación B3LYP/6-31++G**

A partir de estas curvas se tiene que la molécula CH₃OC(O)SCL puede presentar, al menos, 4 conforméromos con simetría molecular C_s, que corresponden a la combinación de los mínimos de energía de las dos curvas. Estas conformaciones se denominan; de acuerdo a la orientación relativa de los enlaces O–C y C–S: syn-syn ($\delta(\text{CO}-\text{C}(\text{O})) = \delta(\text{C}(\text{O})-\text{SCL}) = 0^\circ$), syn-anti ($\delta(\text{CO}-\text{C}(\text{O})) = 0^\circ$, $\delta(\text{C}(\text{O})-\text{SCL}) = 180^\circ$), anti-syn ($\delta(\text{CO}-\text{C}(\text{O})) = 180^\circ$, $\delta(\text{C}(\text{O})-\text{SCL}) = 0^\circ$) y anti-anti ($\delta(\text{CO}-\text{C}(\text{O})) = \delta(\text{C}(\text{O})-\text{SCL}) = 180^\circ$). Una representación esquemática de estas conformaciones se muestra en la Figura 5.4.

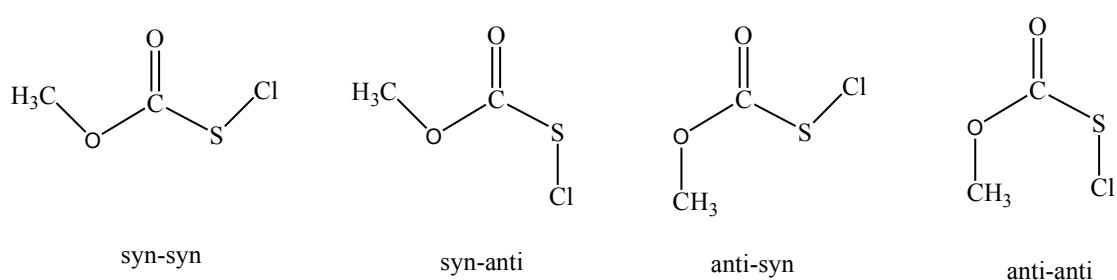


Figura 5.4. Representación esquemática de las posibles conformaciones de CH₃OC(O)SCL, según los mínimos encontrados en las curvas de energía potencial alrededor de los enlaces C(sp³)–O y C(sp²)–S

Para cada una de estas 4 conformaciones se realizó la optimización completa de la geometría y se calcularon los modos normales de vibración a fin de corroborar su naturaleza de mínimo en la hipersuperficie de energía potencial. Así, la conformación anti-anti no resulta ser un conforméromo de CH₃OC(O)SCL, ya que posee una frecuencia imaginaria, posiblemente debido a efectos de repulsión estérica entre el grupo metilo y el átomo de cloro.

Con el fin de arrojar más luz acerca de la estabilidad relativa de estos conforméromos, se realizaron cálculos químico cuánticos complementarios utilizando el mismo funcional de la densidad con diferentes conjuntos de funciones bases, como así también mediante el uso del funcional B3PW91. Además, se obtuvieron los valores de energía para todos los conforméromos utilizando el método HF con el uso de varias funciones bases. Finalmente se realizaron cálculos utilizando teoría de perturbaciones de segundo orden al nivel MP2/6-311G*. Los valores de energía relativa que arrojaron estos métodos se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Energías relativas (kcal mol⁻¹) de las estructuras de CH₃OC(O)SCI representadas en la Figura 5.4, calculadas con diferentes modelos y niveles de aproximación teórica

Método	syn-syn	syn-anti	anti-syn
HF/6-31G*	0,00	1,00	9,56
HF/6-31++G**	0,00	0,90	9,30
HF/6-311++G**	0,00	1,02	9,07
B3LYP/6-31G*	0,00	0,23	7,60
B3LYP/6-31++G**	0,00	0,18	6,61
B3LYP/6-311++G**	0,00	0,35	6,55
B3PW91/6-311++G**	0,00	0,40	6,15
MP2/6-311G*	0,00	1,62	7,33

Todas las aproximaciones utilizadas mostraron acuerdo en cuanto la mayor estabilidad del conformero syn-syn, seguido por el conformero syn-anti y por último el conformero anti-syn. Asimismo, para un mismo método de cálculo, los valores de energía relativa mostraron una variación pequeña con los distintos conjuntos de funciones bases utilizadas. Empero, se observan diferencias importantes cuando se comparan distintos métodos de cálculo. Así, el método HF predice diferencias de energía mayores que los métodos DFT, mientras que los valores encontrados utilizando el método MP2/6-311G* son aún mayores que los predichos por el método HF. Las diferencias calculadas de energías libres de Gibbs estándar, ΔG^0 , entre los distintos conformeros son similares a los valores calculados de energías electrónicas.

Si bien estos resultados muestran un acuerdo cualitativo con lo observado en el espectro infrarrojo, respecto a la posible presencia de más de un conformero a temperatura ambiente, los valores de ΔG^0 obtenidos según los distintos métodos de cálculo utilizados no resultaron concluyentes a la hora de explicar la importancia relativa de los dos conformeros predominantes syn-syn y syn-anti. Con todo, tomando en cuenta el valor promedio para la diferencia de energía libre de Gibbs estándar $\Delta G^0 = G^0_{\text{syn-syn}} - G^0_{\text{anti-syn}}$ obtenido con los modelos de cálculos antes mencionados, cercano a 6 kcal mol⁻¹, se espera que la contribución a las propiedades termodinámicas y espectroscópicas de CH₃OC(O)SCI del conformero anti-syn sea despreciable.

5.4 Estudio vibracional

A fin de profundizar el estudio conformacional de CH₃OC(O)SCl, se llevó a cabo un estudio detallado de su espectro vibracional. Si bien en trabajos de síntesis del compuesto puede encontrarse un listado de las bandas más intensas del espectro IR de la especie en estado líquido [20], estos reportes sólo se utilizaron como un criterio de pureza de la muestra, sin que exista un análisis ni asignación de las bandas.

Con el propósito de realizar un estudio sistemático de las propiedades vibracionales de CH₃OC(O)SCl, se midieron los espectros infrarrojo de transformadas de Fourier entre 4000 y 400 cm⁻¹ de la sustancia en fase gaseosa y diluida en matrices de Argón a temperaturas criogénicas (relación CH₃OC(O)SCl:Ar 1:1000). Asimismo se obtuvo por primera vez el espectro Raman de la sustancia en estado líquido con medidas de polarización. Los espectros de FTIR en fase gaseosa y Raman de CH₃OC(O)SCl líquido se muestran en la Figura 5.5.

Los $3N-6=21$ modos normales de vibración para CH₃OC(O)SCl con simetría molecular plana C_s (en cualquiera de sus conformaciones principales syn-syn o syn-anti) pueden clasificarse como 14 modos en-el-plano (de simetría A') y 7 modos fuera-del-plano (de simetría A''), todos modos infrarrojo y Raman activos. Para la asignación de los modos normales de vibración se realizaron comparaciones con los estudios reportados para las moléculas similares ClC(O)SCl [23, 24] y CH₃OC(O)H [25]. También se estudiaron los valores de frecuencias armónicas fundamentales y la animación de los vectores de desplazamientos obtenidos de los cálculos teóricos. Las medidas de polarización realizadas para el espectro Raman de la sustancia en fase líquida permitieron una asignación confiable de los modos normales de vibración con simetría A'' (despolarizados) y A' (polarizados).

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados experimentales obtenidos, los correspondientes valores de números de onda para los modos normales de vibración calculados al nivel B3LYP/6-31++G** para las conformaciones syn-syn y syn-anti y la asignación de bandas propuesta para el CH₃OC(O)SCl.

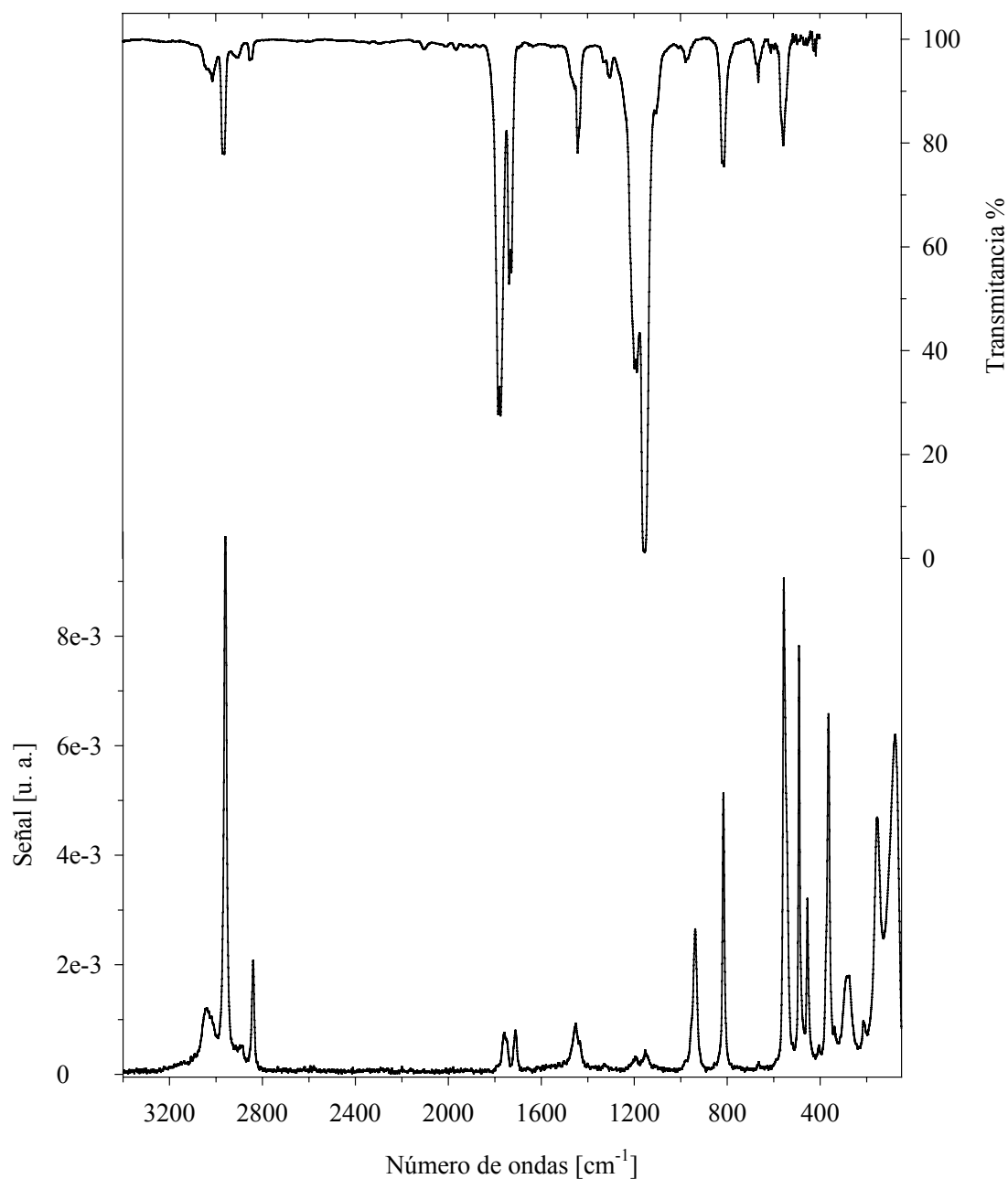


Figura 5.5. Espectros vibracionales de CH₃OC(O)SCI. Trazo superior: espectro FTIR del gas, contenido en una celda de 10 cm de longitud, con ventanas de silicio, presión 8,2 mbar y 1 cm⁻¹ de resolución. Trazo inferior: espectro Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio de 6 mm de diámetro externo, tomado con la línea de excitación de 528,5 nm de un láser de Ar, con 100 mW de potencia y 2 cm⁻¹ de resolución

Tabla 5.2. Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de CH₃OC(O)SCI

Experimental			Teórico ^{d, e}		Simetría/ Asignación/ Descripción aproximada
IR (gas) ^a	Raman (líquido) ^b	IR (matriz Ar) ^c	syn-syn	syn-anti	
3014 (1,9)	3039		3191 (2,4)	3195 (<0,1)	A'/v ₁ /v _{as} (CH ₃)
2850 (1,1)	2840		3073 (5,3)	3076 (4,8)	A'/v ₂ /v _s (CH ₃)
1779(25,5) ^g 1733* ^g	1756p 1712*	1772 1723*	1821 (52,2)	1772 (56,3)	A'/v ₃ /v(C=O)
1454 (5,2)		1465	1499 (2,4)	1497 (2,0)	A'/v ₄ /δ _s (CH ₃)
1302 (1,7)	1329	1435	1488 (1,8)	1489 (1,8)	A'/v ₅ /δ _{as} (CH ₃)
1194 (22)	1196p	1190 1208*	1211 (35,5)	1232 (100)	A'/v ₆ /ρ _s (CH ₃)
1154(100)		1152	1179 (100)	1169 (<0,1)	A'/v ₇ /v _{as} (C–O–C)
977 (1)	937p	954	963 (0,5)	976 (1,6)	A'/v ₈ /δ(C–O–C)
813 (6,2)	816p	812	812 (7,0)	824 (6,1)	A'/v ₉ /δ(O–C=O)
558 (5,2)	555p 547*	562	534 (3,9)	513 (6,4)	A'/v ₁₀ /v(S–Cl)
	489p		481 (0,2)	448 (<0,1)	A'/v ₁₁ /v(S–C)
	363p 374		351 (3,7)	361 (0,9)	A'/v ₁₂ /δ(C–O–C)
	274p		260 (1,5)	268 (2,9)	A'/v ₁₃ /ρ(C–O–CH ₃)
	155p		143 (<0,1)	152 (0,7)	A'/v ₁₄ /δ(C–S–Cl)
2966 (5,7)	2959		3159 (2,4)	3163 (2,2)	A''/v ₁₅ /v _{as} (CH ₃)
1437(5,5)	1452dp	1450	1470 (2,0)	1470 (3,1)	A''/v ₁₆ /δ _{as} (CH ₃)
1159sh	1153dp	1181*	1168 (0,2)	1197 (30,5)	A''/v ₁₇ /ρ _{as} (CH ₃)
666 (1,8)	664dp	665	661 (2,1)	663 (2,2)	A''/v ₁₈ /oop(C=O) ^h
			139 (0,6)	130 (0,4)	A''/v ₁₉ /ρ _{as} (O–CH ₃)
			106 (0,4)	112 (0,2)	A''/v ₂₀ /τ(O–CH ₃)
			82 (0,2)	88 (<0,1)	A''/v ₂₁ /τ(O–C)

^a Los valores relativos de absorbancia en el máximo de la banda se dan en paréntesis; ^b p: polarizada, dp: despolarizada, ^c La posición de las bandas del conformero anti corresponden a una mezcla Ar/CH₃OC(O)SCI depositada manteniendo el dispositivo de deposición de muestra a 220 °C; ^d B3LYP/6-31++G**, ^e En paréntesis se muestra la intensidad relativa respecto al máximo: syn-syn 100 ≡ 544 km mol⁻¹ y syn-anti 100 ≡ 513 km mol⁻¹, ^g Contorno de bandas tipo B; ^h oop: deformación “fuera del plano”. Las bandas marcadas con un * se asignan al conformero syn-anti

Las bandas de mayor intensidad del espectro infrarrojo de CH₃OC(O)SCl en fase gaseosa se deben a los modos normales de vibración ν_3 y ν_7 . El primero de ellos; ubicado a 1779 cm⁻¹, se asigna con toda confianza al modo de estiramiento carbonílico (para ClC(O)SCl $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1809$ cm⁻¹ [23]). No obstante se nota claramente la presencia de otra banda en esta zona del espectro, a 1733 cm⁻¹. Se mencionó anteriormente que el interés por el estudio conformacional de CH₃OC(O)SCl se originó en la observación de este par de bandas en la zona correspondiente al estiramiento carbonílico del espectro IR de la sustancia en fase gaseosa. Aún más, un análisis detallado de estas bandas revela un contorno de banda de tipo B para aquella ubicada a frecuencias mayores, mientras que la banda a 1733 cm⁻¹ mostró un contorno de banda del tipo híbrido AB. En la Figura 5.6 se muestra la región del estiramiento C=O del espectro infrarrojo de CH₃OC(O)SCl en fase gaseosa registrado a una presión de muestra de 8 mbar. Es sabido que los contornos de banda dependen de los momentos de inercia principales “A” y “B” y que los momentos de inercia son distintos para diferentes conformaciones moleculares.

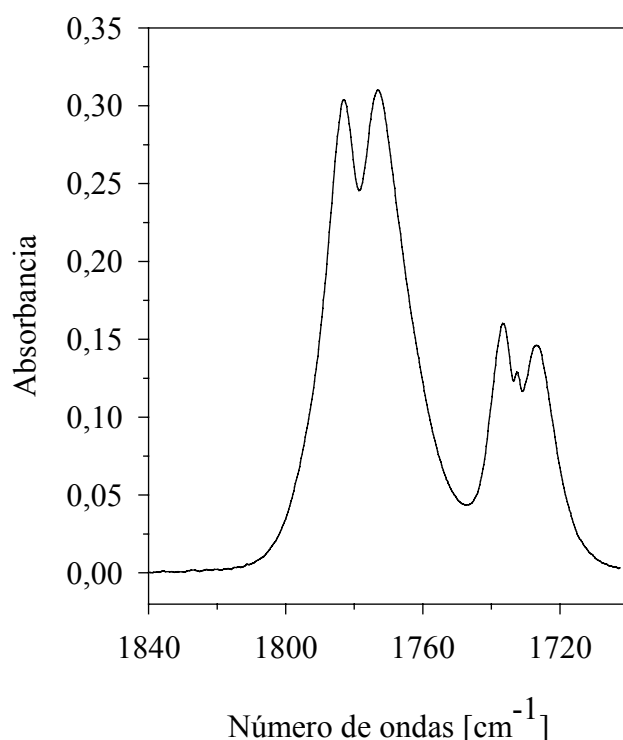


Figura 5.6. Región del espectro infrarrojo correspondiente al modo de estiramiento carbonílico de CH₃OC(O)SCl en estado gaseoso (presión de muestra 8 mbar, camino óptico 10 cm)

El cálculo de los momentos fundamentales de inercia para los conformeros syn-syn y syn-anti mostraron que el contorno de bandas observado en el espectro infrarrojo concuerda con la presencia de estas formas en equilibrio, para las cuales la orientación del oscilador del grupo carbonilo respecto a los principales ejes de inercia resultan en bandas del tipo B y del tipo híbrido AB, respectivamente. En efecto, en la Figura 5.7 se muestran los ejes principales de inercia A y B calculados para los conformeros syn-syn y syn-anti. Los ejes A y B se encuentran en el plano molecular, mientras que el eje C es perpendicular a dicho plano.

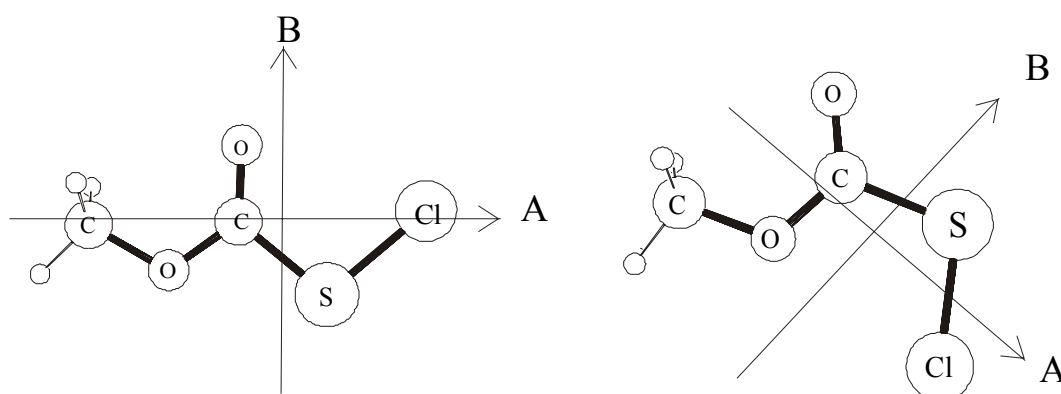


Figura 5.7. Principales ejes de inercia para los conformeros syn-syn (izquierda) y syn-anti (derecha) de CH₃OC(O)SCL

Sobre la base de los cálculos de modos normales de vibración (Tabla 5.2), puede suponerse que los valores del cuadrado del momento de transición para el estiramiento carbonílico de los conformeros syn-syn y syn-anti de CH₃OC(O)SCL son iguales. A partir de la medida de la intensidad integrada de las bandas del espectro infrarrojo puede estimarse la relación de abundancia entre ambos conformeros. Esta relación de áreas arrojó un valor de 0,39 para el espectro medido a temperatura ambiente que; de acuerdo a la relación de Boltzmann, corresponde a un valor de diferencia de energía libre de Gibbs estándar (ΔG^0) de 0,6 kcal mol⁻¹ para el equilibrio entre las conformaciones syn-anti y syn-syn.

El modo ν_7 se asigna a un estiramiento antisimétrico de los enlaces C–O–C en el plano molecular. En el espectro infrarrojo en fase gaseosa aparece como una banda

intensa a 1154 cm⁻¹, solapada con otra ubicada a mayores números de onda, asignada a la deformación simétrica (rocking) del grupo metilo.

El modo de estiramiento característico $\nu(\text{S}-\text{Cl})$ apareció como una banda de baja intensidad a 558 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo, mientras que el espectro Raman muestra una señal muy intensa a 555 cm⁻¹ asignada a este modo. El correspondiente modo de vibración fue reportado para ClC(O)SCl [23] a 552 cm⁻¹. De manera similar, el modo correspondiente a la deformación $\delta(\text{C}-\text{S}-\text{Cl})$ se observa en el espectro Raman del líquido como una banda intensa centrada en 155 cm⁻¹, en buen acuerdo con el valor reportado para este modo en ClC(O)SCl de 159 cm⁻¹ [23].

Tal como fue discutido en párrafos anteriores, la región del estiramiento carbonílico del espectro infrarrojo en fase gaseosa manifiesta la presencia de equilibrio conformacional para CH₃OC(O)SCl. El resto del espectro muestra bandas de absorción relativamente anchas, que dificultan la identificación de otras bandas pertenecientes a la forma menos estable. Así, en vistas de la mejor definición de bandas que generalmente puede lograrse utilizando la técnica de matrices a bajas temperaturas, resulta atrayente el estudio del espectro infrarrojo de la sustancia utilizando esta técnica.

El espectro infrarrojo de la sustancia aislada en una matriz de Ar a 14 K conjuntamente con el espectro calculado para la forma más estable syn-syn se muestra en la Figura 5.8. El espectro infrarrojo de matriz muestra una mejor resolución de bandas que el espectro en fase gaseosa. Además, puede observarse un buen acuerdo entre los rasgos principales del espectro de matrices y el calculado para el conformero syn-syn, con bandas de elevada intensidad en la zona de números de onda comprendida entre 1100 y 1200 cm⁻¹ y en la región del estiramiento carbonílico. Sin embargo, en ambas regiones del espectro, se observa la presencia de una cantidad mayor de bandas en el espectro experimental que las esperadas si se supone la presencia de un conformero único. Más aún, el análisis del espectro y su comparación de los valores de números de onda calculados utilizando métodos químico cuánticos (Tabla 5.2) sugieren la presencia del conformero syn-anti.

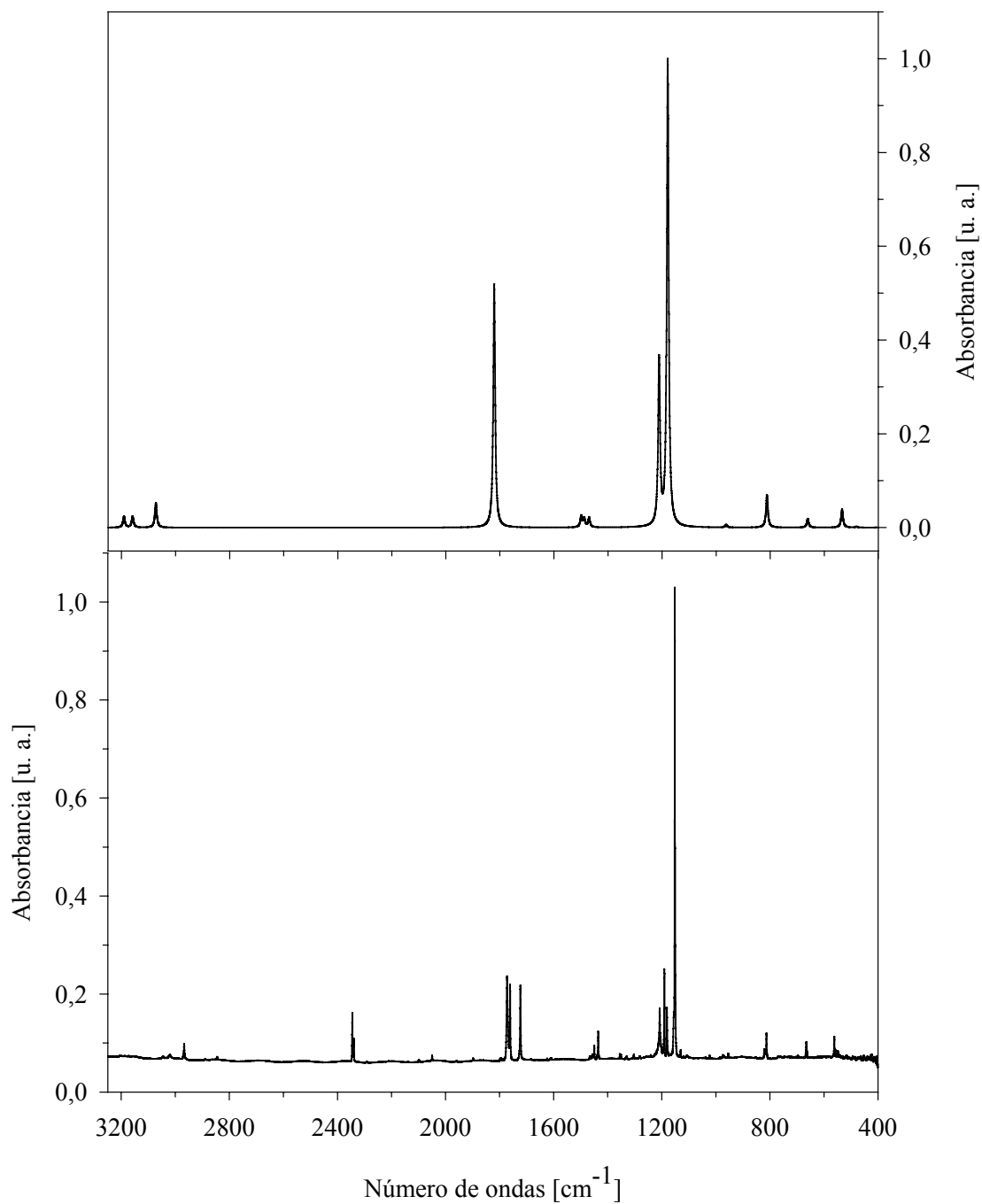


Figura 5.8. Arriba: espectro infrarrojo simulado a partir de los valores teóricos (B3LYP/6-31++G**) obtenidos para el conformero syn-syn CH₃OC(O)SCl. Abajo: espectro FTIR a 15 K de CH₃OC(O)SCl diluido en matriz de argón (relación CH₃OC(O)SCl:Ar= 1:1000) depositado a 300 K

5.5 Espectroscopia FTIR de matrices de argón a distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra

A partir de los comentarios realizados en el párrafo anterior respecto a la presencia de bandas pertenecientes a la forma syn-anti en el espectro infrarrojo de matrices, se llevaron a cabo experiencias utilizando diferentes temperaturas del dispositivo de deposición de muestra. En la Figura 5.9 puede observarse el comportamiento de la intensidad de las bandas de la región del estiramiento carbonílico con el aumento de la temperatura del dispositivo de deposición.

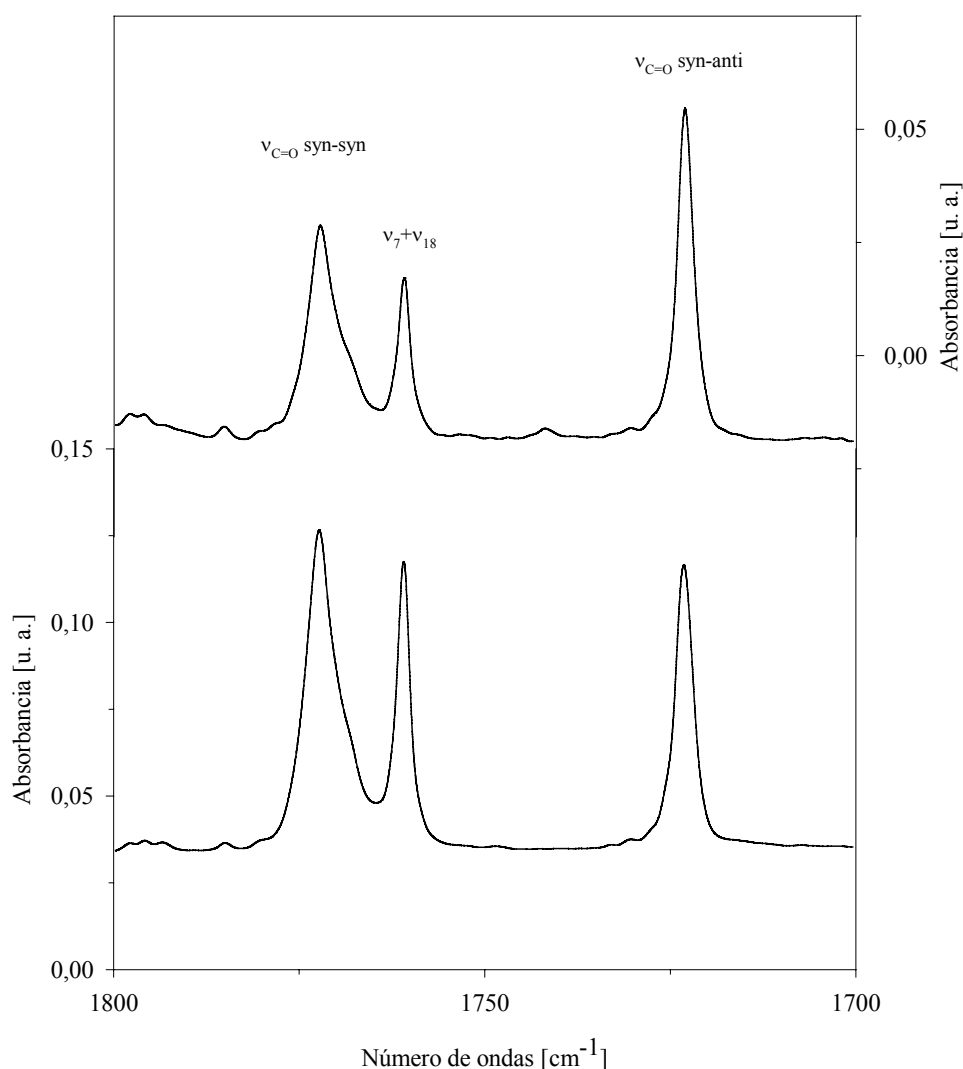


Figura 5.9. Espectro de IR de matrices de CH₃OC(O)SCI diluido en argón (relación 1:1000) en la región de los modos estiramientos $\nu(\text{C}=\text{O})$ obtenidos para distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra. Arriba: 493 K, Abajo: 300 K

A temperatura ambiente se detecta la presencia de tres bandas de absorción de similar intensidad ubicadas a 1772, 1761 y 1723 cm⁻¹. Con el aumento de temperatura, aquellas a mayores números de onda disminuyen su intensidad, mientras que ocurre lo contrario con la absorción a 1723 cm⁻¹. Debe notarse que la diferencia calculada (B3LYP/6-31++G**) para los números de onda del modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ entre los conformeros syn-anti y syn-syn, $\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) = -49 \text{ cm}^{-1}$, valor que resulta igual al encontrado entre las bandas a 1772 y 1723 cm⁻¹. Por tanto, se asignan estas bandas a los conformeros syn-syn y syn-anti, respectivamente. La tercer banda a 1761 cm⁻¹ puede atribuirse a la combinación de los modos ν_7 y ν_{18} ($1152 \text{ cm}^{-1} + 665 \text{ cm}^{-1} = 1817 \text{ cm}^{-1}$) intensificado por una Resonancia de Fermi con el modo de estiramiento carbonílico del conformero más estable. Por tanto, se espera que esta señal disminuya su intensidad con el aumento de la temperatura de deposición de la mezcla de matriz.

A fin de calcular el valor experimental de la diferencia de entalpía entre ambos conformeros ($\Delta H^0 = H^0_{\text{syn-anti}} - H^0_{\text{syn-syn}}$) se obtuvieron espectros IR de matrices de argón de la sustancia depositada utilizando diferentes temperaturas del dispositivo de deposición de muestra. Se midieron espectros a cuatro temperaturas diferentes de deposición: 20, 110, 220 y 330 °C. En la Figura 5.10 se muestra el gráfico de van't Hoff que se deriva 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 0,68(15) kcal mol⁻¹. Utilizando la diferencia de entropía entre ambos conformeros calculada al nivel de aproximación B3LYP/6-31++G**, $\Delta S^0 = -0,28 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, se obtiene un valor de diferencia de energía libre de Gibbs estándar para ambos conformeros ΔG^0 de 0,76(15).

Mediante estas experiencias pudo corroborarse además, la asignación realizada para las bandas observadas en los espectros de matrices ubicadas a 1208 cm⁻¹ y 1181 cm⁻¹. Ambas bandas mostraron un aumento de sus intensidades relativas -respecto a aquellas asignadas al conformero syn-syn- a medida que se aumentó la temperatura del dispositivo de deposición de muestra, por lo que se respalda la asignación de estas bandas como pertenecientes al conformero syn-anti.

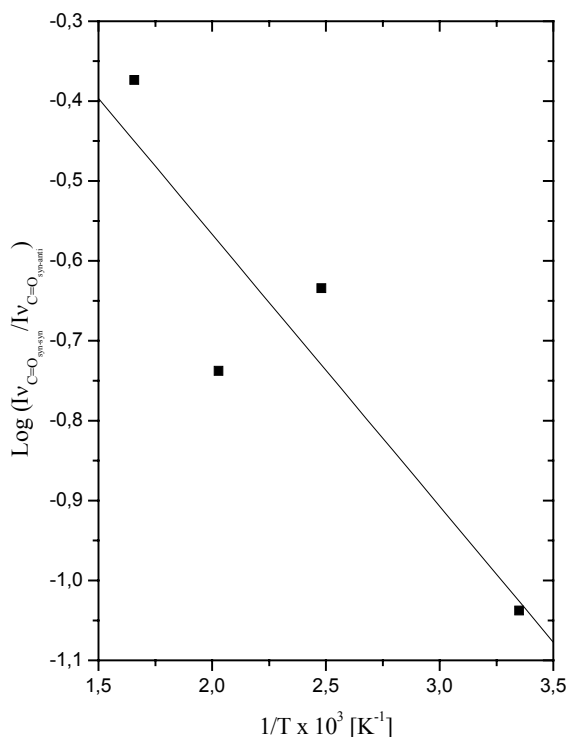


Figura 5.10. Gráfico de van't Hoff derivado de espectros de matrices de CH₃OC(O)SCl para la dependencia de intensidades de las bandas de absorción carbonílicas de las formas syn-syn y syn-anti

5.6 Espectroscopia FT-Raman del líquido a distintas temperaturas

Al igual que el espectro IR, el espectro Raman de la sustancia en fase líquida mostró la presencia de dos bandas en la zona del estiramiento carbonílico, como otra manifestación del equilibrio conformacional de CH₃OC(O)SCl. A fin de tener una mejor comprensión de este equilibrio en la fase líquida, se obtuvieron espectros Raman a diferentes temperaturas de muestra (-50, -20, 0, 20 y 50 °C). A partir de estas medidas se obtuvo el gráfico de van't Hoff mostrado en la Figura 5.11. A partir del análisis de regresión lineal, el valor de ΔH^0 para la interconversión entre las formas syn-syn y syn-anti del CH₃OC(O)SCl en la fase líquida obtenido es de 0,43(4) kcal mol⁻¹.

De esta manera se observa una disminución en el valor de entalpía para la interconversión entre los conformeros en estado líquido respecto a la fase gaseosa. Esta disminución estaría asociada con interacciones moleculares presentes en el líquido que favorecen a la segunda conformación. Estas interacciones serían también

las responsables del corrimiento de la banda correspondiente al estiramiento carbonílico hacia frecuencias menores cuando se comparan los espectros vibracionales de las fases gaseosa y líquida (Tabla 5.2).

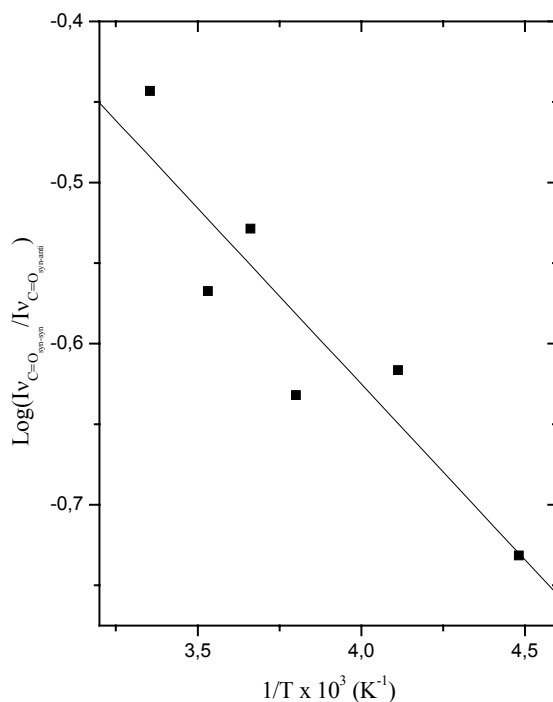


Figura 5.11. Gráfico de van't Hoff derivado de espectros Raman de CH₃OC(O)SCI en estado líquido para la dependencia de intensidades de las bandas carbonílicas de las formas syn-syn y syn-anti

5.7 Estabilidad térmica y fotoquímica en matrices

El CH₃OC(O)SCI es una sustancia relativamente estable, que puede almacenarse por días a temperaturas cercanas a los 8 °C sin que se produzcan cambios en su índice de refracción [22]. De acuerdo con esta estabilidad, en las experiencias de matrices no se encontraron productos de descomposición cuando la muestra fue sometida a un proceso de calentamiento previamente a la deposición.

En la Figura 5.12 se muestra el espectro UV-Visible de la sustancia en fase gaseosa. El espectro mostró la presencia de dos bandas ubicadas a 195 y 288 nm. Mediante la comparación con el espectro UV-Visible de ClC(O)SCI [26], estas bandas fueron asignadas a las transiciones electrónicas $\pi_{\text{C=O}} \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*$ e $lp\pi_{\text{S}} \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*$.

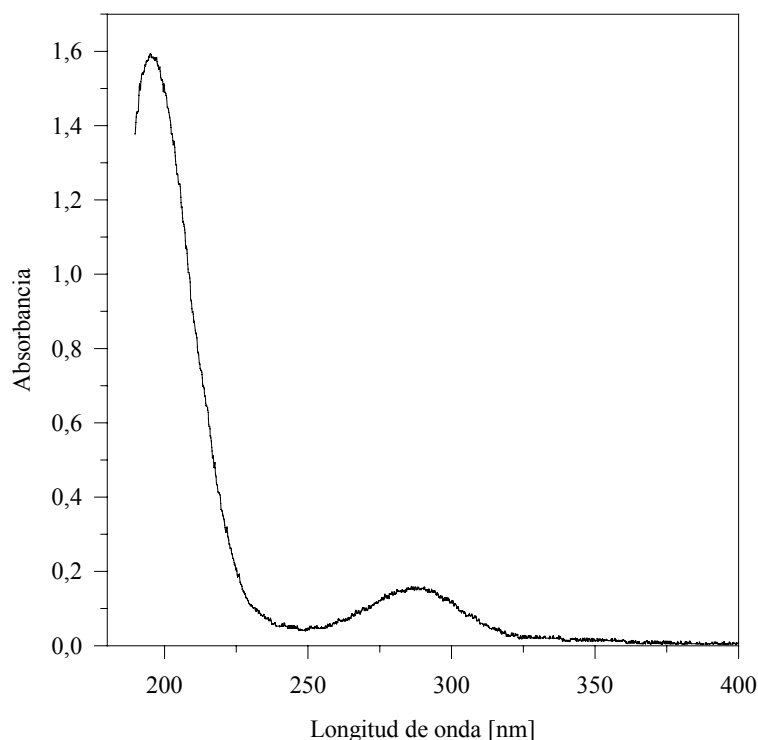


Figura 5.12. Espectro UV-Visible de CH₃OC(O)SCI en fase gaseosa (Presión 8,2 mbar) contenido en una celda con ventanas de cuarzo de 10 cm de camino óptico

A partir de estos resultados, es dable esperar que la sustancia absorba radiación UV-Visible producida por una lámpara de helio de alta presión. Se procedió a la deposición de una nueva matriz de argón y a la irradiación de la muestra con luz UV-Visible de ancho espectro (sin filtros de corte, excepto agua). Se tomaron espectros infrarrojo para tiempos de irradiación correspondientes a 2, 3, 10, 30, 60 y 80 minutos.

En la Figura 5.13 se muestra la zona del espectro infrarrojo correspondiente al estiramiento carbonílico para la muestra sin irradiar y luego de 10 y 80 minutos de irradiación.

En primer lugar se observa un fenómeno de interconversión entre los confórmeros syn-syn y syn-anti, evidenciado por un aumento de intensidad de la banda ubicada a 1723 cm⁻¹ y la disminución de las bandas asignadas al confórmero syn.

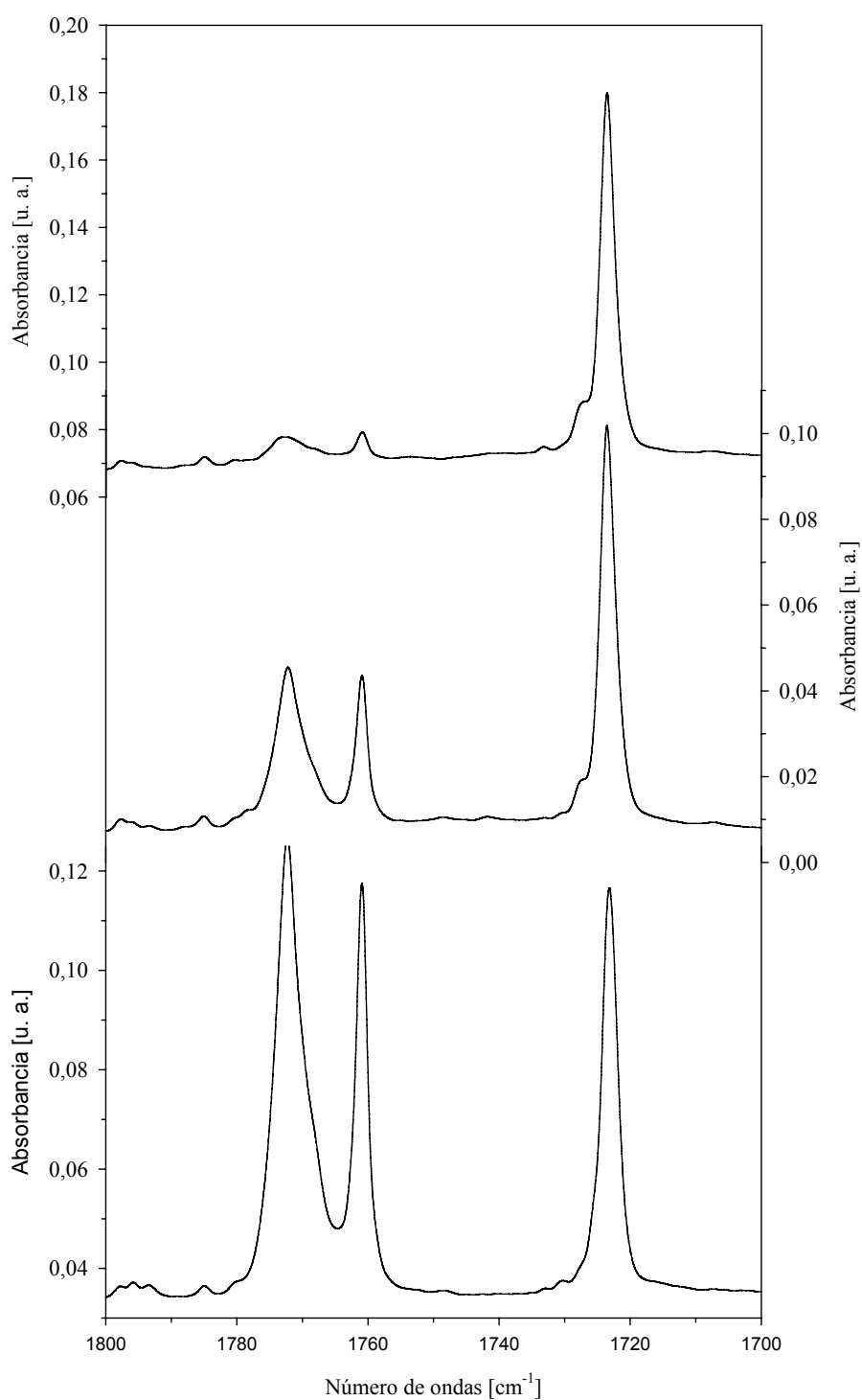
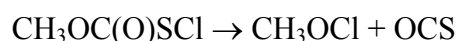


Figura 5.13. Espectro de IR de matrices de CH₃OC(O)SCl diluido en argón (relación 1:1000) en la región de los modos estiramientos $\nu(\text{C}=\text{O})$ obtenidos para distintos tiempos de irradiación de la muestra. Abajo: sin irradiar, Centro: 10 minutos, Arriba: 80 minutos

Asimismo, la intensidad de las bandas ubicadas en 1208 y 1181 cm⁻¹, asignadas a la forma syn-anti, muestran un aumento a medida que aumenta el tiempo de irradiación. Concomitantemente, se detecta la presencia de bandas asignadas a la molécula de OCS. Para tiempos de irradiación cortos se advirtió la presencia de CH₃OCl caracterizada por una pequeña banda a 1008 cm⁻¹ [27]. La aparición de estas bandas puede explicarse mediante la siguiente reacción fotoquímica:



Sin embargo, para tiempos de irradiación más prolongados no se detecta un aumento en la formación de CH₃OCl. Por otro lado, la zona de estiramientos de la molécula OCS (cerca a 2050 cm⁻¹), se vuelve compleja, mostrando la presencia de varias bandas. Este último comportamiento es típico de la formación de complejos moleculares entre el OCS y otras especies que pudiesen formarse en el mismo sitio de matriz [28].

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

Se realizó la determinación estructural de CH₃OC(O)SCI en fase gaseosa mediante un estudio de difracción de electrones. Las intensidades moleculares promediadas obtenidas en esta experiencia, en los rangos de s entre 2 y 8 y entre 8 y 35 Å⁻¹, en intervalos de 0,2 Å, se muestran en la Figura 5.14. 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 5.15. Asimismo, en esta última figura se muestran las funciones de distribución radial calculadas para las conformaciones syn-syn y syn-anti y la numeración de los átomos de CH₃OC(O)SCI utilizada en las discusiones siguientes.

Como se observa en la Figura 5.15, las curvas calculadas para ambas conformaciones difieren fuertemente en el rango de las primeras distancias de no-enlace (2,2 - 3,2 Å), reflejando cambios entre los ángulos de enlace de las formas syn-syn y syn-anti. Además, la RDF para la forma syn-syn posee un pico a 5,2 Å que corresponde a la distancia C2...Cl, mientras que para el conformero syn-anti no se esperan distancias más largas que los 5 Å. Un análisis preliminar de la RDF obtenida

experimentalmente, conduce a una contribución de cerca del 25 % de la forma menos estable.

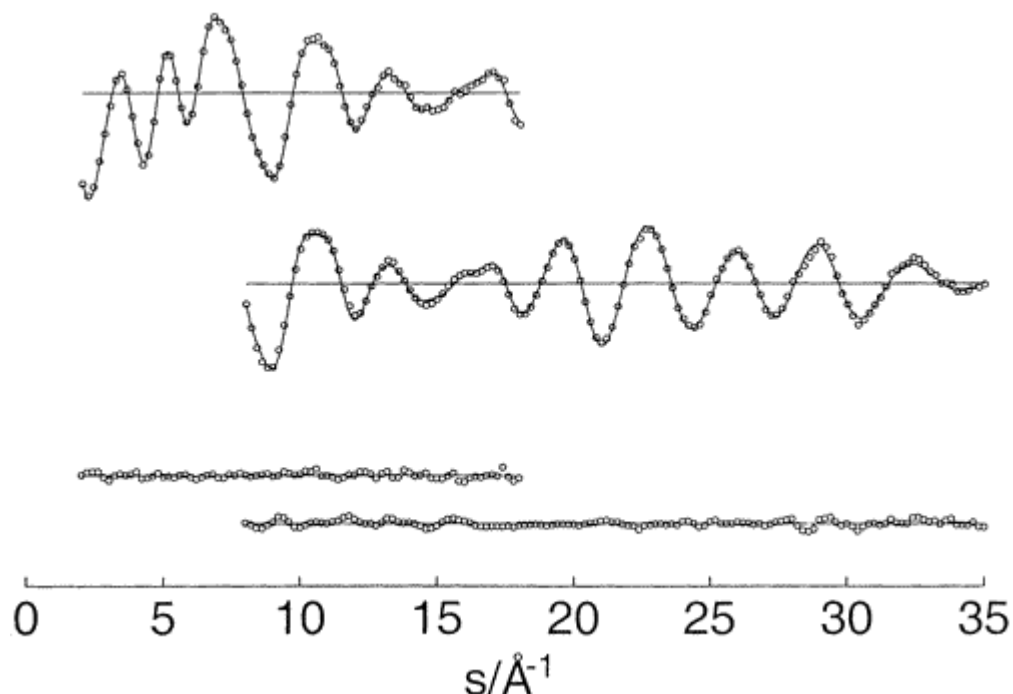


Figura 5.14. Intensidades de difracción moleculares experimentales (···), teóricas (—) y curva diferencia para el CH₃OC(O)SCl. Las distancias al plato fotográfico son 25 y 50 cm para las gráficas superior e inferior, respectivamente

Los parámetros geométricos del conformero syn-syn fueron refinados mediante una regresión por cuadrados mínimos de las intensidades moleculares. Para dicho análisis se hicieron las siguientes suposiciones: (i) el grupo CH₃ se mantuvo fijo adoptando una simetría C_{3V} y el ángulo de tilt entre el eje C_3 y la dirección del enlace O–C se fijó en el valor calculado. (ii) La diferencia entre las distancias de enlace O–C, ΔCO fue fijada al valor calculado (MP2/6-311G*) y se tomó en cuenta un valor de $\pm 0,010 \text{ \AA}$ para las incertidumbres individuales de las distancias de enlace O–C. (iii) Las amplitudes vibracionales que causaron correlaciones grandes entre los parámetros geométricos o que estuvieron pobremente determinadas en las experiencias de difracción de electrones se mantuvieron fijas a los valores calculados. (iv) Los parámetros geométricos para el conformero syn-anti fueron sujetos a los correspondientes de la forma syn-syn, mediante el uso de las diferencias calculadas

(MP2/6-311G*) para los mismos. Mientras que las distancias de enlace entre ambos rotámeros difieren poco, típicamente 0,010 Å o menos, algunos ángulos cambian considerablemente. Así, el ángulo O=C–S decrece 9,8° y el ángulo C–S–Cl aumenta 5,6° cuando el ángulo diedro $\delta(\text{C}(\text{O})\text{--SCl})$ rota de 0° a 180°. En el análisis del conformero syn-anti se utilizaron las amplitudes vibracionales calculadas. Con las anteriores suposiciones, se refinaron simultáneamente 10 parámetros geométricos ($p1$ - $p10$) y 10 amplitudes vibracionales ($l1$ - $l10$). Los siguientes coeficientes de correlación mostraron valores superiores a $|0,5|$: $p3/p8 = -0,53$, $p6/p7 = -0,90$, $p1/l1 = 0,54$, $p9/l7 = 0,56$, $l4/l5 = 0,58$ y $l8/l9 = 0,59$.

El valor menor de R que se obtuvo por cuadrados mínimos utilizando diferentes concentraciones relativas de ambos conformeros correspondió a un porcentaje del 28(8) % de la forma syn-anti. La incertidumbre relacionada con este porcentaje se derivó a partir del test de Hamilton basado en el nivel de significación del 1%.

Los resultados experimentales obtenidos para las distancias interatómicas y amplitudes vibracionales se muestran en la Tabla 5.3, juntamente con los correspondientes valores teóricos calculados al nivel B3LYP/6-31++G**.

Tabla 5.3 . Distancias interatómicas y amplitudes vibracionales experimentales y calculadas para CH₃OC(O)SCl en fase gaseosa.^a

	Distancia	Amplitud (Exp.)		Amplitud (B3LYP) ^b		Distancia	Amplitud (Exp.)		Amplitud (B3LYP) ^b
C–H	1,09	0,076 ^c		0,076	O2···S	2,48	0,071(6)	<i>l4</i>	0,069
C=O	1,19	0,033(5)	<i>l1</i>	0,037	O1···S	2,64	0,070(7)	<i>l5</i>	0,059
O2–C1	1,33	0,045 ^c		0,045	O1···C2	2,69	0,098 ^c		0,089
O2–C2	1,43	0,049 ^c		0,049	C1···Cl	2,89	0,081(13)	<i>l6</i>	0,086
C–S	1,78	0,055(4)	<i>l2</i>	0,053	O1···Cl	2,97	0,123(12)	<i>l7</i>	0,131
S–Cl	2,00	0,048(2)	<i>l3</i>	0,048	C2···S	3,84	0,083(13)	<i>l8</i>	0,071
O1···O2	2,27	0,051 ^c		0,051	O2···Cl	4,07	0,094(11)	<i>l9</i>	0,076
Cl1···C2	2,32	0,065 ^c		0,065	C2···Cl	5,20	0,111(18)	<i>l10</i>	0,101

^a Distancias en Å. Para la numeración de los átomos ver

Figura 5.15, El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ .^b Conjunto de funciones base 6-31++G**^c Sin refinar.

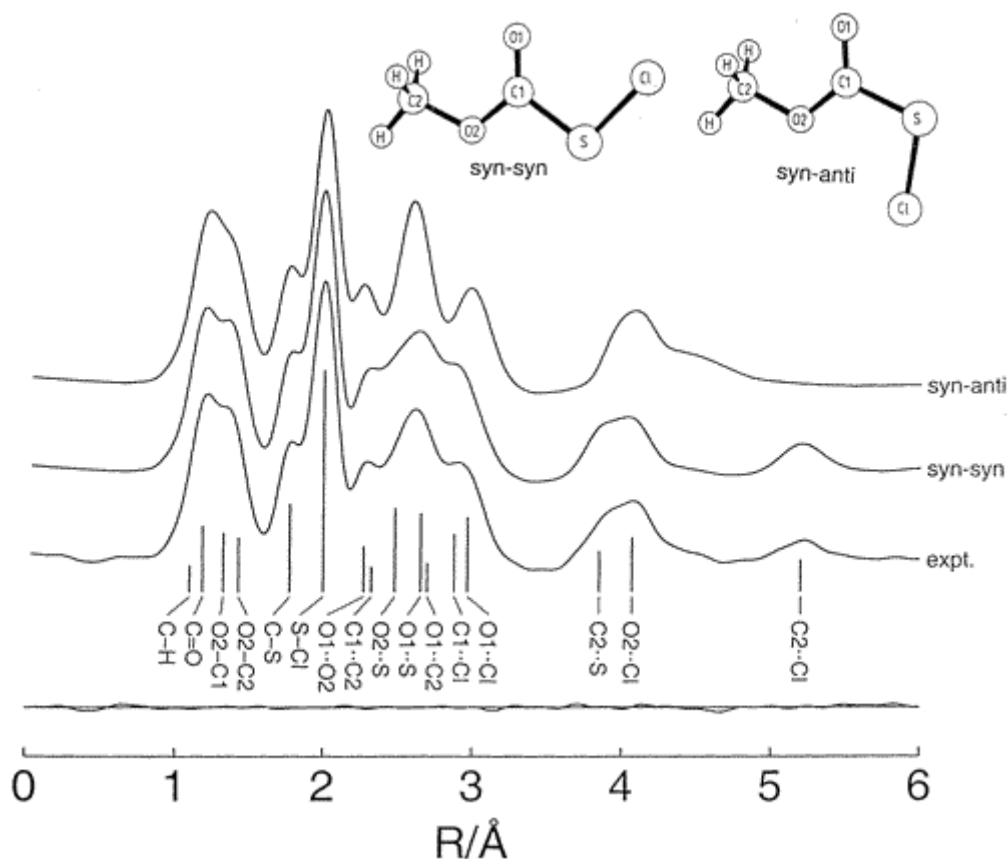


Figura 5.15. Funciones de distribución radial experimental y calculadas para los conformeros syn-syn y syn-anti de CH₃OC(O)SCL y curva diferencia para la mezcla de conformeros con un 28% de la forma menos estable. Se muestran los modelos moleculares y la numeración para las formas syn-syn y syn-anti. Las distancias interatómicas se indican con barras verticales

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

Fue posible obtener un cristal de CH₃OC(O)SCL mediante la técnica de cristalización *in situ* a bajas temperaturas y conocer la estructura cristalina que presenta la sustancia mediante la medida de su patrón de difracción de rayos X.

Se obtuvo un cristal de 0,3 mm de diámetro a una temperatura de 173(2) K que presentó las siguientes características cristalográficas: la sustancia cristaliza en el sistema monoclinico, con cuatro moléculas por celda unidad y parámetros de celda unidad $a= 7,7364(18)$ Å, $b= 8,807(2)$ Å, $c= 8,200(2)$ Å, $\alpha= \gamma= 90^\circ$ y $\beta= 116,121(18)^\circ$, mientras que el grupo espacial adoptado es el $P21/c$. En el Apéndice II se detalla el método de análisis y refinamiento estructural empleado. Finalmente, en este mismo

Apéndice se muestra en formato de tablas las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de CH₃OC(O)SCl.

El modelo molecular obtenido del análisis de difracción de rayos X se representa en la Figura 5.16. Asimismo, en la Figura 5.17 se presenta una vista del empaquetamiento cristalino de CH₃OC(O)SCl.

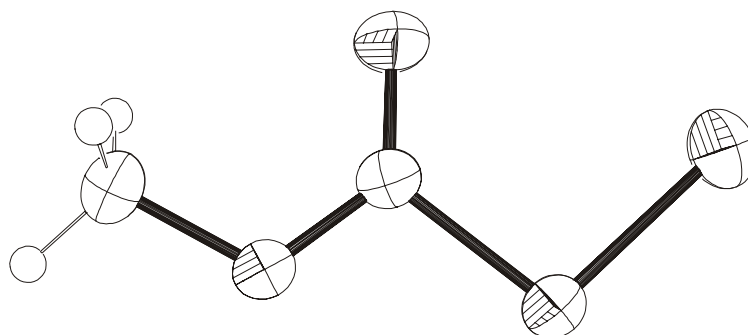


Figura 5.16. Estructura de CH₃OC(O)SCl determinada por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

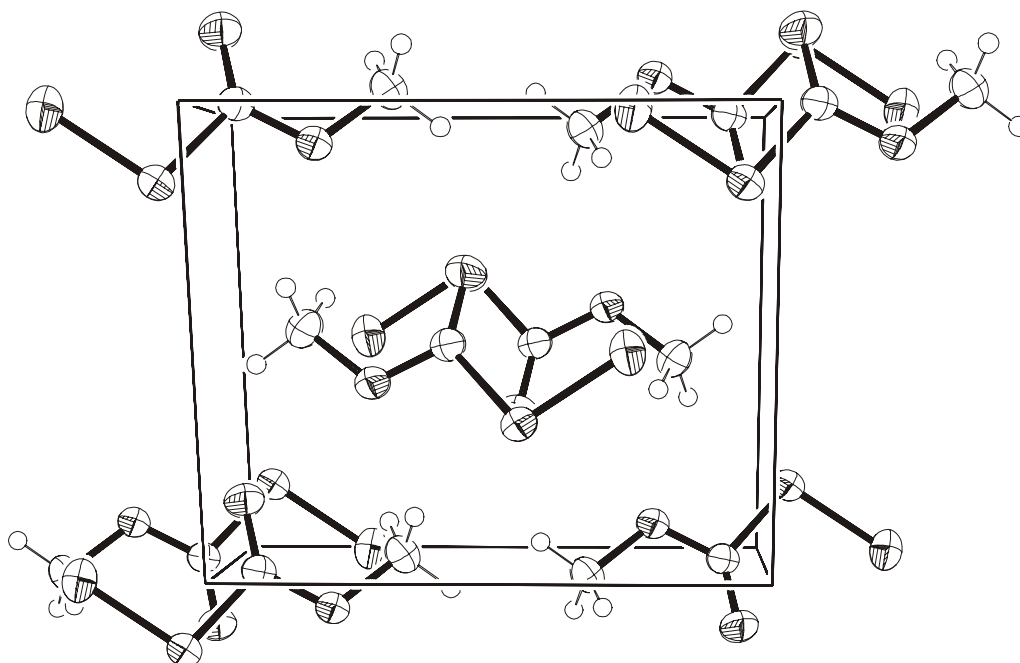


Figura 5.17. Vista del empaquetamiento cristalino de CH₃OC(O)SCl determinado por el análisis de difracción de rayos X a baja temperatura

Las distancias de no enlace más cortas encontradas en el cristal corresponden a las distancias intermoleculares entre el átomo de oxígeno del grupo carbonilo y el grupo metilo de una molécula vecina. Así, las distancias C=O...H-C y C=O...C-H resultaron ser 2,682 y 3,056 Å, siguiendo un arreglo del tipo cabeza-cola como el adoptado por las moléculas ubicadas en el centro de la celda unidad de la Figura 5.17. Las moléculas preservan un esqueleto básicamente plano, con planos de simetría molecular no paralelos.

En la Tabla 5.4 se muestran los parámetros geométricos derivados de la experiencia de difracción de electrones, conjuntamente con los valores obtenidos por difracción de rayos X para la molécula en fase cristalina. Asimismo se muestran los valores obtenidos con los diferentes métodos de cálculo utilizados para esta molécula. Si se toman en cuenta las diferencias sistemáticas encontradas entre los métodos de difracción de electrones y de rayos X, debidas a la presencia de efectos vibracionales diferentes y/o a efectos de empaquetamiento presentes en el cristal, los parámetros geométricos obtenidos para la fase gaseosa y cristalina están en buen acuerdo. Los cálculos químicos cuánticos reproducen todas las distancias y ángulos de enlace de manera satisfactoria, excepto la distancia de enlace S-Cl que es predicha demasiado larga (0,04 y 0,06 Å para los métodos MP2 y B3LYP).

El ángulo de tilt del grupo CH₃ se define como el ángulo formado por el eje C₃ del grupo CH₃ y la dirección del enlace O2-C2, y puede calcularse a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Tilt (CH}_3\text{)} = \frac{2}{3} [\alpha(\text{H}_{\text{ec1}}\text{-C1-O1)} - \alpha(\text{H}_{\text{ec2}}\text{-C1-O1})]$$

La orientación del grupo CH₃ respecto al enlace O2-C1 no puede determinarse por el método de difracción de electrones debido al bajo poder difractor de los átomos de hidrógeno. Los cálculos químicos cuánticos predicen que la orientación más estable del grupo metilo corresponde a una forma del tipo alternada, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{C1O2-C2H}) = 180^\circ$. No obstante, la altura de la barrera potencial que separa a configuraciones alternadas equivalentes tiene un valor de sólo 1,2 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-31++G**).

Tabla 5.4. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) derivados de los análisis de difracción de rayos X y de difracción de electrones en fase gaseosa de CH₃OC(O)SCl. Se incluyen los valores teóricos provenientes de distintos niveles de aproximación ^a

Parámetro	GED ^b		Rayos X ^c	MP2/ 6-311G*	B3LYP/ 6-31++G**	HF/ 6-31++G**
C–H	1,093(16)	<i>p</i> 1		1,089	1,089	1,079
C=O	1,185(3)	<i>p</i> 2	1,1902(16)	1,199	1,202	1,178
(O–C) _{promedio}	1,381(4)	<i>p</i> 3	1,392(2)	1,391	1,395	1,371
ΔOC ^e	0,103[10] ^g		0,134(2)	0,103	0,108	0,116
O2–C1	1,329(7)		1,3249(16)	1,340	1,341	1,313
O2–C2	1,432(7)		1,4587(17)	1,443	1,449	1,428
C–S	1,778(4)	<i>p</i> 4	1,7846(13)	1,792	1,811	1,786
S–Cl	1,999(2)	<i>p</i> 5	2,0006(7)	2,042	2,057	2,017
O1=C1–O2	129,1(7)	<i>p</i> 6	127,69(12)	127,5	127,3	126,9
O1=C–S	126,1(7)	<i>p</i> 7	126,40(11)	127,5	127,2	126,5
C1–O2–C2	114,3(10)	<i>p</i> 8	115,49(10)	113,5	115,8	117,2
C1–S–Cl	99,1(3)	<i>p</i> 9	99,46(5)	99,2	100,3	101,0
(H–C–H) _{promedio}	111,1(34)	<i>p</i> 10		110,6	110,0	108,4
tilt(CH ₃) ^f	3,3 ^d			3,3	4,2	3,5
δ(CO–C(O))	0,0 ^d		–2,86(21)	0,0	0,0	0,0
δ(CO–CS)	180,0 ^d		176,82(9)	180,0	180,0	180,0
δ(CIS–C(O))	0,0 ^d		1,43(14)	0,0	0,0	0,0
δ(CIS–CO)	180,0 ^d		–178,25(8)	180,0	180,0	180,0
%(syn-anti) ^h	28(8)			6	41	18
ΔG ⁰ (kcal mol ⁻¹)	0,57(19)			1,62	0,21	0,89

^a Para la numeración de los átomos ver Figura 5.15. ^b El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ . ^c El error máximo puede alcanzar el valor de σ . ^d Sin refinar ^e ΔOC = (O2–C2) – (O2–C1), calculado al nivel MP2/6-311G*, ^f Ángulo de tilt entre el eje C₃ del grupo CH₃ y la dirección del enlace O2–C2 apartándose del enlace C=O. ^g Error estimado, ^h % (syn-anti) representa la concentración relativa porcentual de la forma menos estable.

5.10 Cálculos de NBO

Estudios experimentales previos llevados a cabo para compuestos del tipo XC(O)SCl (X= F, Cl y CF₃) demostraron que las formas syn y anti corresponden a conformaciones estables para la rotación alrededor del enlace C–S, siendo la más estable de ellas la forma syn con δ(C(O)–SCl) = 0°. Para el caso de FC(O)SCl la

presencia de la forma anti alcanza una concentración relativa cercana al 9% a temperatura ambiente. En este contexto, CH₃OC(O)SCl es la molécula de la familia de los sulfenilcarbonilos que presenta una mayor composición de la forma anti.

A fin de conocer acerca de la influencia del grupo X enlazado al carbono carbonílico en la serie de sustancias del tipo XC(O)SCl, se realizaron cálculos teóricos de análisis poblacional, mediante la aproximación de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO) al nivel de cálculo B3LYP/6-31+G* para las cinco moléculas de la serie FC(O)SCl, ClC(O)SCl, BrC(O)SCl, CF₃C(O)SCl y CH₃OC(O)SCl. Las energías de interacción más relevantes para el estudio de las propiedades conformacionales se muestran en la Tabla 5.5. Las interacciones del tipo donante→ aceptor investigadas son aquellas en las que los donantes electrónicos son los orbitales conteniendo electrones del tipo pares libres localizados en el átomo de azufre $lp\sigma_s$ y $lp\pi_s$ del grupo sulfenilcarbonilo. En particular, las interacciones responsables del efecto hiperconjugativo involucran al orbital no enlazante del átomo de azufre que se encuentra en el plano de simetría molecular y a los orbitales antienlazantes $\sigma^*_{C=O}$ y σ^*_{C-X} que actúan como aceptores de electrones para las conformaciones syn y anti, respectivamente. La orientación preferencial que adopta el orbital $lp\sigma_s$ para ambas conformaciones estables syn y anti de compuestos XC(O)SCl se representa esquemáticamente en la Figura 5.18.

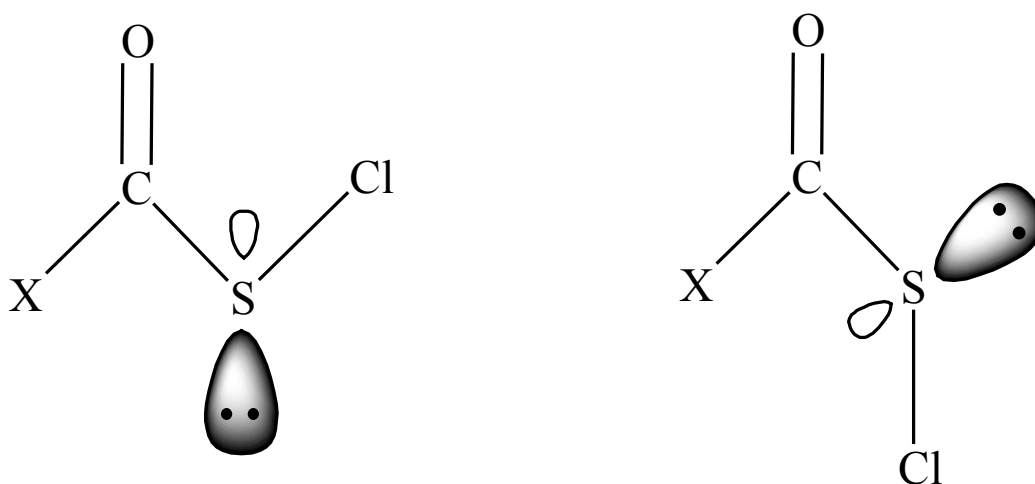


Figura 5.18. Representación esquemática de la orientación espacial del orbital $lp\sigma_s$ en los conformeros syn (izquierda) y anti (derecha) de compuestos XC(O)SCl

Tabla 5.5. Energías de interacción relevantes (kcal mol⁻¹) para las conformaciones syn y anti de especies XC(O)SCI (X=F, Cl, Br, CF₃ y OCH₃) calculadas al nivel B3LYP/6-31+G*

	F		Cl		Br		CF ₃		OCH ₃	
	syn	anti	syn	anti	syn	anti	syn	anti	syn	anti
$lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$	28,32	28,01	30,30	27,50	31,38	27,55	29,90	29,14	24,39	25,19
$lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C=O}$	5,80	–	5,93	–	6,14	–	4,65	–	5,28	–
$lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C-X}$	–	3,30	–	4,38	–	4,84		2,05	–	3,08
$\Delta Anomérico^a$	–2,50		–1,55		–1,30		–2,60		–2,20	
$\Delta Mesomérico^{b,c}$	–0,31 (11,2)		–2,80 (12,5)		–4,03 (13,8)		–0,76 (11,7)		+0,80 (9,0)	
$^*\Delta Total^d$	–2,81		–4,35		–5,33		–3,36		–1,40	
ΔE	1,01		2,64		3,78		3,05		0,12	

^a $\Delta Anomérico = (lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C-X})_{anti} - (lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C=O})_{syn}$, ^b $\Delta Mesomérico = (lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O})_{anti} - (lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O})_{syn}$, ^c entre paréntesis se muestran los valores calculados (B3LYP/6-31+G*) para la barrera de rotación (kcal mol⁻¹) alrededor del enlace C–S, ^d $\Delta Total = \Delta Anomérico + \Delta Mesomérico$.

La interacción más intensa ocurre entre el $lp\pi_S$ y el orbital antienlazante $\pi^*_{C=O}$. Esta interacción es conocida como interacción de resonancia (ó efecto mesomérico) y conduce a la preferencia por una geometría molecular plana, con valores de ángulos diedros $\delta(C(O)-SCI)$ de 0° (syn) y 180° (anti). Se observó una variación importante en los valores de esta interacción, hasta 4 kcal mol⁻¹ entre ambas conformaciones a lo largo de la serie analizada, por lo que debe ser tenida en cuenta en el análisis conformacional. También se muestran en la Tabla 5.5 los valores de energía calculados para los estados de transición que conectan ambos mínimos de energía de la curva potencial alrededor del enlace C–S. Estos valores se correlacionan con los valores respectivos calculados para la interacción $lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$, tal lo esperado de acuerdo a la imposibilidad de aporte mesomérico para el estado de transición ($\delta(C(O)-SCI) = 90^\circ$). Por su parte, las energías de interacción atribuidas al efecto anomérico muestran una preferencia clara hacia la conformación syn. En efecto, la diferencia entre estas interacciones orbitales ($\Delta Anomérico$) favorecen a la forma syn por 2,5, 1,5, 1,3, 2,6 y 2,2 kcal mol⁻¹ para la serie de compuestos XC(O)SCI, X= F, Cl, Br, CF₃ y OCH₃, respectivamente. Finalmente, la suma de los aportes calculados para los efectos mesoméricos y anoméricos ($\Delta Total$) conduce a un ordenamiento de energías de interacción donante → aceptor entre ambas formas de la serie que resulta paralelo a la diferencia de energía electrónica calculadas entre ambos conformeros.

5.11 Conclusiones

La combinación de varias técnicas experimentales, conjuntamente con la asistencia de cálculos químico cuánticos permitieron estudiar con profundo detalle el equilibrio conformacional de CH₃OC(O)SCl, caracterizado por una mezcla de los conformeros syn-syn y syn-anti a temperatura ambiente. La contribución del segundo conformero se estima alrededor del 25 %. De acuerdo con los espectros Raman, una mezcla de composición similar se encuentra presente en el estado líquido. Cuando la temperatura se disminuye lo suficiente para que la sustancia cristalice, se obtiene un monocristal que adopta naturalmente la conformación más estable syn-syn.

El valor de $\Delta G^0 = 0,76(15)$ kcal mol⁻¹ derivado de las experiencias de matrices acuerdan dentro del error experimental con el valor obtenido de los experimentos de difracción de electrones en fase gaseosa ($\Delta G^0 = 0,57(19)$ kcal mol⁻¹). Sin embargo, las diferencias de energía calculadas para ambas formas dependen del método computacional. Los valores calculados de ΔE^0 y ΔG^0 difieren por menos de 0,1 kcal mol⁻¹. Mientras que la aproximación de HF predice diferencias de energía que son sólo levemente superiores a los valores experimentales, los cálculos DFT conducen a valores de ΔG^0 que son demasiado pequeños. El valor obtenido con el método MP2 es muy elevado. Así, si bien todos los métodos predicen un correcto ordenamiento y descripción cualitativa del comportamiento conformacional en CH₃OC(O)SCl, los métodos provenientes de los funcionales de la densidad y de la teoría de perturbaciones de segundo orden con el conjunto de funciones bases utilizados, fallaron a la hora de dar una descripción cuantitativa de la diferencia energética que existe entre los conformeros más estables.

5.12 Referencias

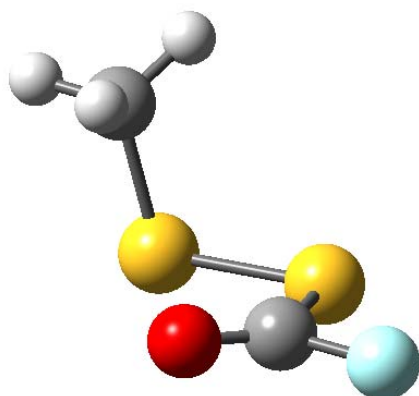
- [1] John, E. O.; Shreeve, J. M., Some Fluorinated Heterocyclic and Acyclic Derivatives of Chlorocarbonyl-Sulfonyl Chloride. *J. Fluorine Chem.* **1987**, 36, 429-438.
- [2] Haas, A.; Helmbrecht, J.; Klug, W.; Koch, B.; Reinke, H.; Sommerhoff, J., Reaktionen der halogencarbonylsulfensaurechloride XC(O)SCl. *J. Fluorine Chem.* **1974**, 3, (3-4), 383-395.

-
- [3] Haas, A.; Reinke, H., Halogenocarbonylschwefel-pseudohalogenide. *Angew. Chem.* **1967**, 79, (15), 687-688.
- [4] Haas, A.; Reinke, H., Pseudohalogenverbindungen, XII. Halogencarbonylsulfenyl-pseudohalogenide. *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2718-2727.
- [5] Della Védova, C. O. Estudios espectroscópicos de infrarrojo y Raman en compuestos moleculares. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1983.
- [6] Della Védova, C. O.; Haas, A., Synthese und Charakterisierung von Halogencarbonylmercapto-Verbindungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 145-151.
- [7] Shen, Q., *Acta Chem. Scand.* **1977**, 31A, 795.
- [8] Mack, H.-G.; Oberhammer, H.; Della Védova, C. O., Conformational Properties and Gas-Phase Structure of (Fluorocarbonyl)sulfenyl Chloride, FC(O)SCl. Electron Diffraction, Vibrational Analysis, and ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, (11), 4238-4241.
- [9] Shen, Q.; Krisak, R.; Hagen, K., The molecular structure of methyl chlorothioformate by gas-phase electron diffraction and microwave spectroscopy data. *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 13-19.
- [10] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Greene, T. M., Matrix Photochemistry of syn-(Chlorocarbonyl)sulfenyl Bromide, syn-ClC(O)SBr: Precursor to the Novel Species anti-ClC(O)SBr, syn-BrC(O)SCl, and BrSCl. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (24), 5794-5801.
- [11] 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.
- [12] Böhme, H.; Steadel, H.-P., Assymetrical diacylsulfides and their fission by chlorine or bromine. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 730, 121-132.
- [13] Kamber, B., Die gezielte Synthese offenkettiger asymmetrischer cystinpeptide mittels thiol-induzierter Fragmentierung von Sulfenylthiocarbonaten. Insulinfragmente mit intakter Disulfidbrücke A20-B19. *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, (4), 1370-1381.

-
- [14] Galpin, I. J.; Hoyland, D. A., Semisynthesis II - formation of a covalently linked 1-12/106-129 -fragment of hen egg-white lysozyme. *Tetrahedron* **1985**, 41, (5), 901-905.
- [15] Galpin, I. J.; Hoyland, D. A., Semisynthesis I - Cleavage of methionyl peptide bonds by sulphenyl chlorides. *Tetrahedron* **1985**, 41, (5), 895-900.
- [16] Yang, H.; Sheng, X. C.; Harrington, E. M.; Ackermann, K.; Garcia, A. M.; Lewis, M. D., Synthesis of Sulfur-Containing Olefinic Peptide Mimetic Farnesyl Transferase Inhibitors Using the Nozaki-Hiyama-Kishi Reaction and Cuprate S_N2 Displacements. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, (1), 242-251.
- [17] Field, L.; Ravichandran, R., Organic Disulfides and Related Substances. 42. Synthesis and Properties of Some Tertiary Disulfides, Especially Involving Penicillamine. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, (15), 2624-2629.
- [18] Brois, S. J.; Pilot, J. F.; Barnum, H. W., A New Pathway to Unsymmetrical Disulfides. The Thiol-Induced Fragmentation of Sulphenyl Thiocarbonates. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, (26), 7629-7631.
- [19] Heimer, N. E.; Field, L.; Neal, R. A., Biologically Oriented Organic Sulfur Chemistry. 21. Hydrodisulfide of a Penicillamine Derivative and Related Compounds. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, (7), 1374-1377.
- [20] Barany, G.; Schroll, A. L.; Mott, A. W.; Halsrud, D. A., A general strategy for elaboration of the dithiocarbonyl functionality, -(C:O)SS-: application to the synthesis of bis(chlorocarbonyl)disulfane and related derivatives of thiocarbonic acids. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, (24), 4750-4761.
- [21] Chen, L.; Zouliková, I.; Slaninová, I.; Barany, G., Synthesis and Pharmacology of Novel Analogues of Oxytocin and Deaminoxytocin: Directed Methods for the Construction of Disulfide and Trisulfide Bridges in Peptides. *J. Med. Chem.* **1997**, 40, (6), 864-876.
- [22] Barany, G.; Mott, A. W., Chemistry of Bis(alkoxycarbonyl) polysulfanes and related compounds. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, (6), 1043-1051.
- [23] Della Védova, C. O.; Cutín, E. H.; Varetti, E. L.; Aymonino, P. J., Infrared and Raman Spectra and Force Constants of Chlorocarbonylsulphenyl Chloride, ClC(O)SCL. *Can. J. Spectrosc.* **1984**, 29, (3), 69-74.

-
- [24] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parson, S.; Smith, C., Structural and vibrational properties of ClC(O)SY compounds with Y= Cl and CH₃. *New J. Chem.* **2003**, 27, 514-519.
- [25] Susi, H.; Scherer, J. R., *Spectrochim. Acta* **1969**, 25A, 1243.
- [26] 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). *Croatica Chem. Acta* **1987**, 60, (2), 207-213.
- [27] Jungkamp, T. P. W.; Kirchner, U.; Schmidt, M.; Schindler, R. N., UV absorption cross-section data for the hypochlorites ROCl (R= H, CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, tert-C₄H₉). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, 91, (1), 1-6.
- [28] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J., Matrix Photochemistry of the Chlorocarbonyl Sulfenyl Compounds ClC(O)SY, with Y = Cl or CH₃. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, (35), 7179-7187.

**6. DISULFURO DE METILO Y FLUOROCARBONILO,
FC(O)SSCH₃**



6.1 Motivación

Si bien el disulfuro de metilo y fluorocarbonilo, FC(O)SSCH₃, fue objeto de trabajos de investigación previos en nuestro grupo, en el marco de este trabajo de tesis, el interés por el estudio de las características estructurales y conformacionales de esta molécula en su estado electrónico fundamental surgió por las siguientes razones:

1. El análisis de los resultados experimentales disponibles no resuelve unívocamente la cuestión suscitada acerca de la ocurrencia de equilibrio conformacional a temperatura ambiente entre las formas *syn* y *anti*.
2. Se midió el espectro fotoelectrónico de FC(O)SSCH₃ y para su correcta interpretación es menester conocer las características de la superficie de energía potencial de la molécula en su estado electrónico basal.
3. La molécula resulta *a priori* ser un interesante modelo para el estudio de sistemas complejos que presentan fenómenos de resonancia e hiperonjugación electrónica a través de enlaces disulfuros, pares libres y dobles enlaces.

No se habían realizado estudios utilizando cálculos químico cuánticos para esta molécula. Así, se llevó a cabo un extenso estudio estructural y conformacional de FC(O)SSCH₃ utilizando una batería de técnicas y métodos derivados de la química computacional, que fueron contrastados con los resultados experimentales disponibles.

6.2 Introducción

La síntesis de disulfuro de metilo y fluorocarbonilo; FC(O)SSCH₃, a partir de FC(O)SCl y CH₃SH, conjuntamente con su caracterización espectroscópica (¹³C y ¹⁹F RMN, IR y espectro de masa) se reportaron por primera vez en el año 1991 por Della Védova y Haas [1]. Sus propiedades conformacionales y vibracionales fueron estudiadas mediante la utilización de técnicas espectroscópicas de infrarrojo (gas y matrices) y Raman (líquido) [2]. También se reportó tempranamente un estudio estructural de esta molécula a partir del análisis de su espectro de microondas [3]. A partir de esta extensa evidencia experimental, se encontró que la especie presenta

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

6.3 Estudio teórico del espacio conformacional

Se obtuvo un barrido bidimensional de la superficie de energía potencial del estado electrónico fundamental de FC(O)SSCH₃ variando simultáneamente los ángulos diedros $\delta(\text{SS–C(O)})$ y $\delta(\text{CS–SC})$. Se utilizó el método de cálculo HF/6-31G para calcular la energía electrónica de estructuras optimizadas de FC(O)SSCH₃ variando ambos ángulos diedros en pasos de 30 grados. La representación de estos resultados como curvas de contornos isoenergéticos se muestra en la Figura 6.1.

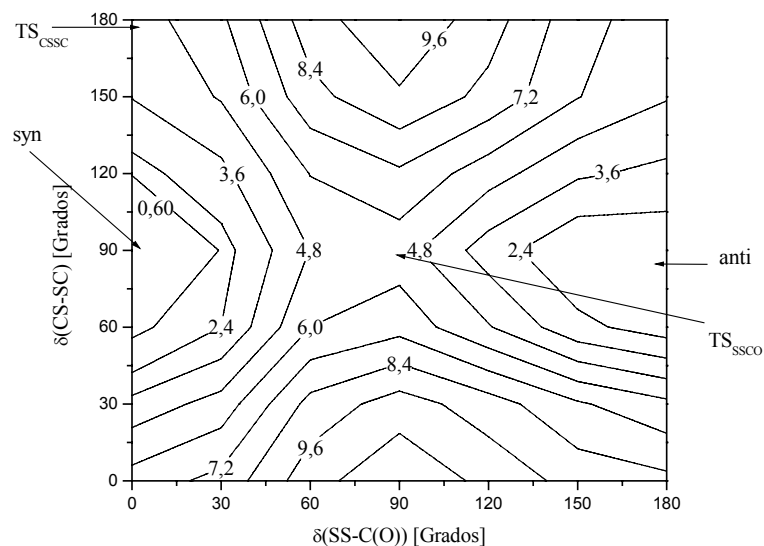


Figura 6.1. Curvas de contornos isoenergéticos calculadas con el nivel HF/6-31G, para la variación simultánea de los ángulos diedros $\delta(\text{SS–C(O)})$ y $\delta(\text{CS–SC})$ de FC(O)SSCH₃. Se indica la región de la superficie donde se localizan los mínimos correspondientes a los conformeros syn y anti y a los estados de transición (TS) rotacionales

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

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

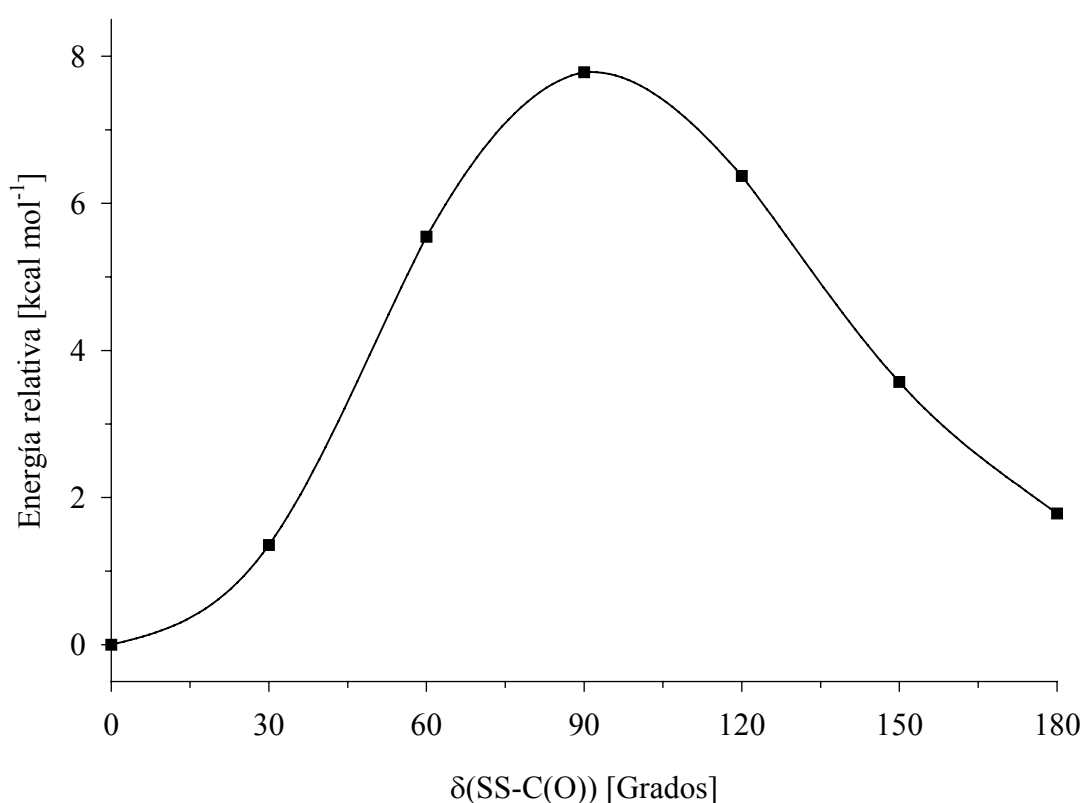


Figura 6.2. Curva de energía potencial de FC(O)SSCH₃ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))$ calculada con la aproximación HF/6-31+G*

La curva mostró dos mínimos, correspondientes a las conformaciones syn y anti, según la orientación relativa de los enlaces S-S y C=O. El primero de estos mínimos correspondió a la conformación más estable de FC(O)SSCH₃. La representación esquemática para las formas syn y anti se muestra en la Figura 6.3.

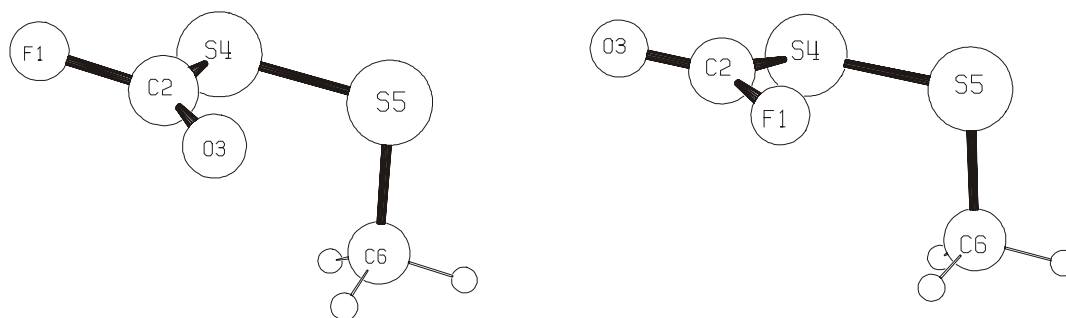


Figura 6.3. Modelos moleculares de las formas syn (izquierda) y anti (derecha) para FC(O)SSCH₃

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

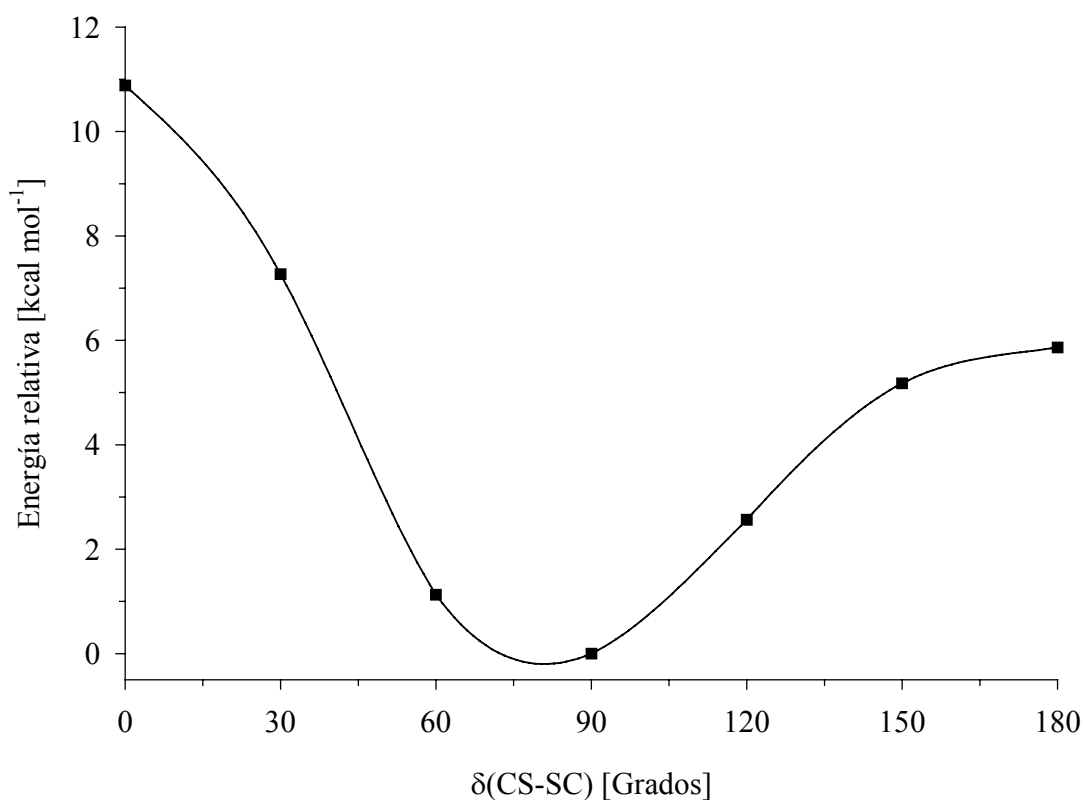


Figura 6.4. Curva de energía potencial de FC(O)SSCH₃ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CS-SC})$ calculada con la aproximación HF/6-31+G*

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

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

Tabla 6.1. Energías relativas (kcal mol^{-1}) para las conformaciones más relevantes de FC(O)SSCH₃ obtenidas utilizando distintos niveles de aproximación teórica

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

Todos los métodos de cálculo utilizados predicen que el conformero syn corresponde a la forma más estable de FC(O)SSCH₃. Se advierte que para un mismo método de cálculo, ambos conjuntos de funciones bases utilizadas (6-31++G** y 6-311++G**) arrojan valores de ΔE similares. No obstante, se encuentran diferencias entre los distintos métodos de cálculo utilizados para la estimación de ΔE . En efecto, la diferencia de Energía Libre de Gibbs, ΔG^0 , calculada según el método B3PW91/6-311++G** fue de 1,40 kcal mol^{-1} (notablemente cercano al valor de ΔE^0 listado en la Tabla 6.1). A temperatura ambiente se espera una relación de concentraciones entre las formas syn y anti de aproximadamente 91:9. En cambio, si se utiliza el valor que arroja el método MP2/6-311++G**, la concentración relativa de la forma menos estable decae a un valor por debajo del 3 %, cercano al límite de detección para el método de espectroscopia de infrarrojo utilizado en los estudios experimentales.

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

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

En la Tabla 6.1 también se muestran las energías obtenidas para los estados de transición (caracterizados como puntos de ensilladura en la superficie de energía potencial por mostrar una frecuencia negativa) que conectan estructuras que son mínimos en la superficie de energía potencial. El estado de transición TS_{SSCO} conecta las conformaciones syn y anti de FC(O)SSCH₃ y posee un ángulo diedro $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))$ de alrededor de 90°, dependiendo del método de cálculo utilizado. El estado de transición para la rotación alrededor del enlace disulfuro S-S corresponde a una conformación con orientación relativa anti de los enlaces C-S, con un ángulo diedro $\delta(\text{CS}-\text{SC})$ de 180°. Por su parte, la estructura con un ángulo diedro $\delta(\text{CS}-\text{SC})=0^\circ$ no resultó corresponder a un estado de transición, probablemente debido a efectos de repulsión estérica entre los grupos -CH₃ y -FC(O). Los datos reportados para los valores de la energía correspondientes a barreras de transición de torsiones alrededor de enlaces disulfuros son muy escasos. Para el compuesto más sencillo de la serie HSSH, a partir del análisis de la banda correspondiente al modo de torsión alrededor del enlace disulfuro aparecida en el espectro de infrarrojo lejano, Regington [4] estimó una barrera de rotación de 6,9 kcal mol⁻¹, valor que puede considerarse como un promedio entre las barreras correspondientes a los estados de transición syn ($\delta(\text{HS}-\text{SH})=0^\circ$) y anti ($\delta(\text{HS}-\text{SH})=180^\circ$) de HSSH. En el caso de CH₃SSCH₃ se reportó un valor de 5,8 kcal mol⁻¹ para la energía del estado de transición con simetría C_{2h}, correspondiente a una orientación anti ($\delta(\text{CS}-\text{SC})=180^\circ$), estimado con el modelo de cálculo G2 [5]. El valor correspondiente obtenido para el estado de transición de anti FC(O)SSCH₃ al nivel B3PW91/6-311++G** fue de 5,7 kcal mol⁻¹.

6.4 Estructura en fase gaseosa

En la Tabla 6.2 se muestran valores de los parámetros geométricos de FC(O)SSCH₃ calculados a los niveles HF, B3PW91 y MP2 utilizando el conjunto de funciones bases 6-311++G**, conjuntamente con los resultados del análisis del espectro de microondas previamente reportados [3].

Tabla 6.2. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados), constantes rotacionales (MHz) y momento dipolar (Debye) calculados para syn FC(O)SSCH₃ utilizando modelos teóricos. Se muestran los valores derivados del análisis del espectro de microondas ^a

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

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

Los valores de distancia y ángulos de enlace calculados mostraron buen acuerdo con los respectivos valores experimentales (la diferencia se mantiene por debajo de los 0,03 Å para las distancias de enlace y 1° para los ángulos), excepto para los ángulos de enlace S-S-C que mostraron diferencias mayores. Los cálculos químico cuánticos predicen valores similares para ambos ángulos de enlace (de aproximadamente 101°), mientras que los determinados experimentalmente son 98(2)° y 108(1)° para los ángulos de enlace S-S-C(sp²) y C(sp³)-S-S, respectivamente. Los parámetros geométricos determinados recientemente para la molécula relacionada FC(O)SSCF₃ utilizando la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa, muestran para estos ángulos de enlace valores de 101,4(4) y 100,0(4) grados [6]. Estos resultados concuerdan con los obtenidos con cálculos químico cuánticos al nivel B3PW91/6-31G*. Es posible entonces que la estructura “plausible”

de FC(O)SSCH₃ obtenida del análisis del espectro de microondas posea un error mayor al reportado.

La longitud de enlace S–S calculada resulta ser típicamente 0,03 Å mayor que el valor que arroja el análisis del espectro de microondas (2,035 Å). Como se reportó anteriormente [6], los valores de enlace disulfuros para moléculas del tipo X–S–S–Y en las cuales X e Y enlazan al azufre mediante un átomo de carbono (X, Y= CF₃, FC(O), Me, ter-butilo) son cercanos a los 2,02 Å. Esta deficiencia de los cálculos teóricos para describir correctamente al enlace disulfuro, está relacionada con la necesidad de utilizar conjuntos bases que incluyan un funciones de polarización en el átomo de azufre. En efecto, se realizó una optimización de la estructura para el conformero *syn* FC(O)SSCH₃ utilizando el método B3PW91 con el conjunto de funciones bases muy ampliado, denominado aug-cc-pVTZ. Se obtuvo un valor para la distancia de enlace S–S de 2,046 Å, sólo 0,01 Å mayor que el valor experimental.

6.5 Análisis vibracional

El espectro IR reportado para FC(O)SSCH₃ en fase gaseosa muestra la presencia de dos bandas en la zona del estiramiento carbonílico, la más intensa de estas bandas está localizada a 1833 cm⁻¹, mientras la segunda se ubica a 1781 cm⁻¹. Una explicación plausible para la aparición de este par de bandas en esta zona del espectro es la presencia de dos conformaciones. Sin embargo, la banda localizada a 1781 cm⁻¹ puede deberse a una combinación entre los modos correspondientes a los estiramientos C–F y H₃C–S del conformero más estable (1050 + 738= 1788 cm⁻¹) intensificada por una resonancia de Fermi con el modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ [2].

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

La asignación de las bandas se llevó a cabo mediante la comparación con los espectros y asignaciones reportadas para moléculas similares (ClC(O)SSCH₃ y FC(O)SSCF₃) [6] y la observación de los números de onda, intensidades relativas y vectores desplazamiento calculados.

Tabla 6.3. Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de FC(O)SSCH₃

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

^a Gas, ^b líquido, ^c Conjunto de funciones base 6-311++G**

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

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

6.6 Análisis de NBO

Con el objeto de estudiar el efecto de la interacción entre orbitales en la estabilización relativa de los confórmeros syn y anti de FC(O)SSCH₃ se realizó un análisis de las energías de interacción donante→ aceptor computadas mediante la aproximación de Orbitales Naturales de Enlace (NBO). En la Tabla 6.4 se muestran las principales energías de interacción que se establecen entre los orbitales de ambos confórmeros de FC(O)SSCH₃. Para la realización de estos cálculos se utilizó el método HF/6-31+G*.

Tabla 6.4. Energías de interacción (kcal mol⁻¹) relevantes para las conformaciones syn y anti de FC(O)SSCH₃ calculadas al nivel HF/6-31+G*

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

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

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

Las energías de interacción que mostraron mayor relevancia para el estudio conformacional alrededor del enlace C(sp²)-S fueron aquellas que involucraron a los pares libres del azufre, que actúan como orbitales donantes y los orbitales antienlazantes del grupo FC(O)- que lo hacen como orbitales aceptores. Estas interacciones se denominan también interacciones “vecinas”, ya que el orbital donante está ubicado en un átomo que es vecino al orbital antienlazante que actúa como aceptor. Las energías de interacción englobadas en el denominado “efecto mesomérico”; aquellas en las que el orbital aceptor es un orbital de antienlace de tipo π , favorecen a la forma syn. Así, la energía de estabilización $lp_{S4} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ calculada para el conformero syn fue de 37,4 kcal mol⁻¹, mientras para la otra forma fue de 33,6 kcal mol⁻¹. Por otro lado, el efecto anomérico o hiperconjugativo, para el cual los orbitales aceptores son orbitales antienlazantes de carácter sigma, σ , mostró una mayor energía de estabilización para la primera forma. Esta preferencia se evidenció para el caso de las energías de interacción $lp_{S4} \rightarrow \sigma^*_{C=O}$ (forma syn) y $lp_{S4} \rightarrow \sigma^*_{C-F}$ (conformero anti), con valores de 7,8 y 5,1 kcal mol⁻¹, respectivamente. La suma de estas energías de interacción favorece a la forma syn por 6,6 kcal mol⁻¹, que excede al valor de 1,9 kcal mol⁻¹ obtenido mediante el cálculo de las energías electrónicas con el mismo método de cálculo.

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

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

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

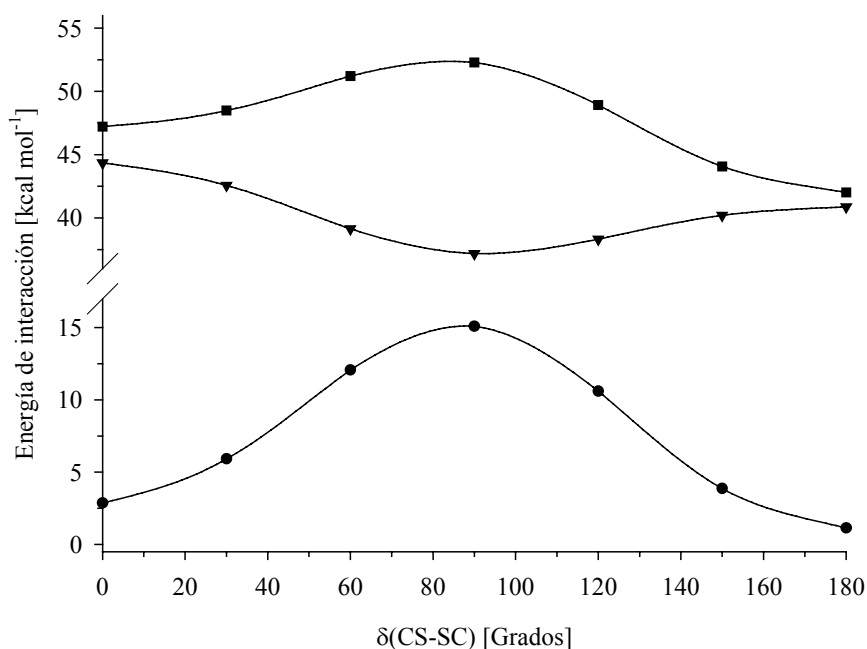


Figura 6.5. Variación de las energías de interacción (kcal mol⁻¹) donante \rightarrow aceptor de resonancia $\text{lp}\pi_{\text{S4}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$ (—▼—) e hiperconjugativas $\text{lp}\pi_{\text{S}} \rightarrow \sigma^*_{\text{S-C}}$ (—●—) con el ángulo diedro $\delta(\text{CS–SC})$ de FC(O)SSCH₃ calculadas al nivel HF/6-31+G*. Suma de ambas interacciones (—■—)

Se observa que la interacción de resonancia $lp\pi_{S4} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ favorece las conformaciones alrededor del enlace S–S del tipo planas, con ángulos diedro ($\delta(\text{CS–SC}) = 0^\circ$ y $\delta(\text{CS–SC}) = 180^\circ$). Estas conformaciones permiten una mejor superposición de los orbitales $\pi^*_{C=O}$ y $lp\pi_S$, caracterizadas por estructuras resonantes del tipo ($[\text{FC}(\text{O})\text{–S–SCH}_3 \leftrightarrow \text{F}^- \text{C}(\text{O}) = ^+\text{SSCH}_3 \leftrightarrow \text{FC}(\text{O}^-) = ^+\text{SSCH}_3]$). Por el contrario, las interacciones hyperconjugativas favorecen una orientación del tipo gauche, con un máximo de energía de estabilización de 15 kcal mol^{-1} para un valor de $\delta(\text{CS–SC}) = 85^\circ$, cercano al valor obtenido en la optimización de la estructura molecular de FC(O)SSCH₃ de $80,5^\circ$. Esta interacción se representa por estructuras del tipo no-enlace/doble-enlace que para el caso de la especie en estudio resulta $[\text{FC}(\text{O})\text{–S–SCH}_3 \leftrightarrow \text{FC}^-(\text{O})\text{S}=\text{S}^+\text{CH}_3]$.

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

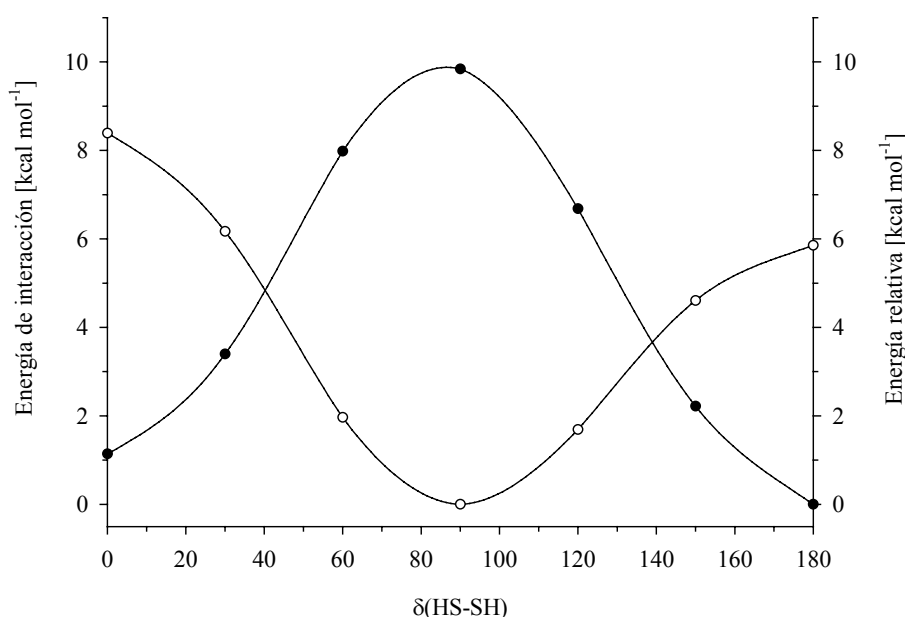


Figura 6.6. Variación de la energía de interacción donante→aceptor $lp_S \rightarrow \sigma^*_{S-H}$ (—●—) y de la energía electrónica (—○—) con el ángulo diedro $\delta(\text{HS–SH})$ de HSSH calculadas al nivel HF/6-31+G*

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

6.7 Conclusiones

Los resultados obtenidos para FC(O)SSCH₃ utilizando una serie de modelos de cálculo concuerdan en general con la estructura molecular deducida a partir del análisis del espectro de microondas de la especie. Los enlaces C–S se orientan mutuamente adoptando una conformación gauche, con un ángulo diedro $\delta(\text{CS-SC})$ cercano a 80 grados (valor experimental 83,5(1,5)°).

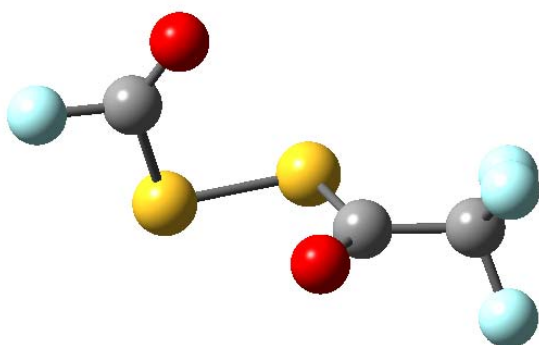
La conformación preferida por el grupo sulfenilcarbonílico –C(O)S– corresponde a la forma syn, con un ángulo diedro $\delta(\text{SS-C(O)})$ algo mayor a los cero grados. Una segunda forma, con un $\delta(\text{SS-C(O)}) \approx 180^\circ$, correspondiente a la conformación anti, resulta ser mínimo en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

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

6.8 Referencias

- [1] Della Védova, C. O.; Haas, A., Synthese und Charakterisierung von Halogencarbonylmercapto-Verbindungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 145-151.
- [2] Della Védova, C. O., On the Transferability of Conformation in FC(O)S-containing Compounds: conformation and Properties of Methylfluorocarbonyl Disulphide FC(O)SSCH₃. *Spectrochim. Acta* **1991**, 47A, (11), 1619-1626.
- [3] Fantoni, A. C.; Della Védova, C. O., Microwave spectrum and conformational properties of methylfluorocarbonyl disulphide, FC(O)SSCH₃. *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, 154, (2), 240-245.
- [4] Redington, R. L., The infrared spectrum and barriers hindering internal rotation in H₂S₂, CF₃SH, and CF₃SD. *J. Mol. Spectrosc.* **1962**, 9, 469-476.
- [5] Li, W. K.; Chiu, S. W.; Ma, Z. X.; Liao, C. L.; Ng, C. Y., Adiabatic ionization energy of CH₃SSCH₃. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, (11), 8440-8444.
- [6] Hermann, A.; Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Mack, H. G.; Oberhammer, H., Vibrational spectra and structures of halogencarbonyl alkyldisulfanes XC(O)SSR with X = F, Cl and R = CF₃, CH₃. *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 297-305.
- [7] Alleres, D. R.; Cooper, D. L.; Cunningham, T. P.; Gerratt, J.; Karadakov, P. B.; Raimondi, M., Bonding in YXXY Dihalides and Dihydrides of Dioxygen and Disulfur. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, 91, (19), 3357-3362.
- [8] Boyd, D. B., Conformational dependence of the electronic energy levels in disulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, (25), 8799-8804.

**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.

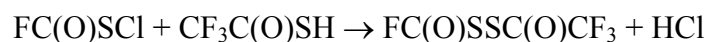
Como se mencionó en el capítulo de esta tesis de doctorado concerniente al estudio de CH₃OC(O)SCl, este compuesto reacciona con tioles, de fórmula general RSH, para dar el correspondiente disulfuro asimétrico, RSSC(O)OCH₃, siguiendo una reacción global del tipo CH₃OC(O)SCl + RSH → RSSC(O)OCH₃ + HCl [4]. 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.

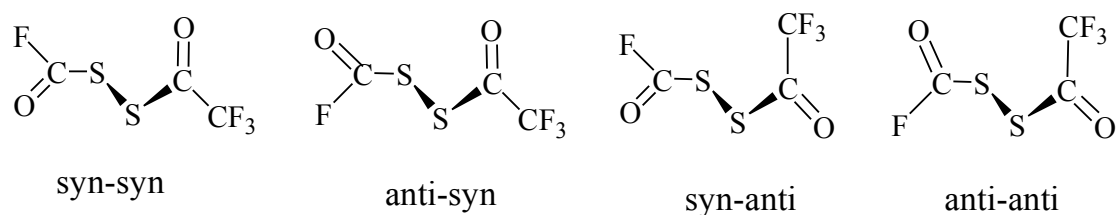


Figura 7.1. Representación esquemática de las posibles conformaciones de FC(O)SSC(O)CF₃, dependiendo de las orientaciones relativas de los enlaces C=O y S-S

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 $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))$ 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 $\delta(\text{CS}-\text{SC})$ 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*).

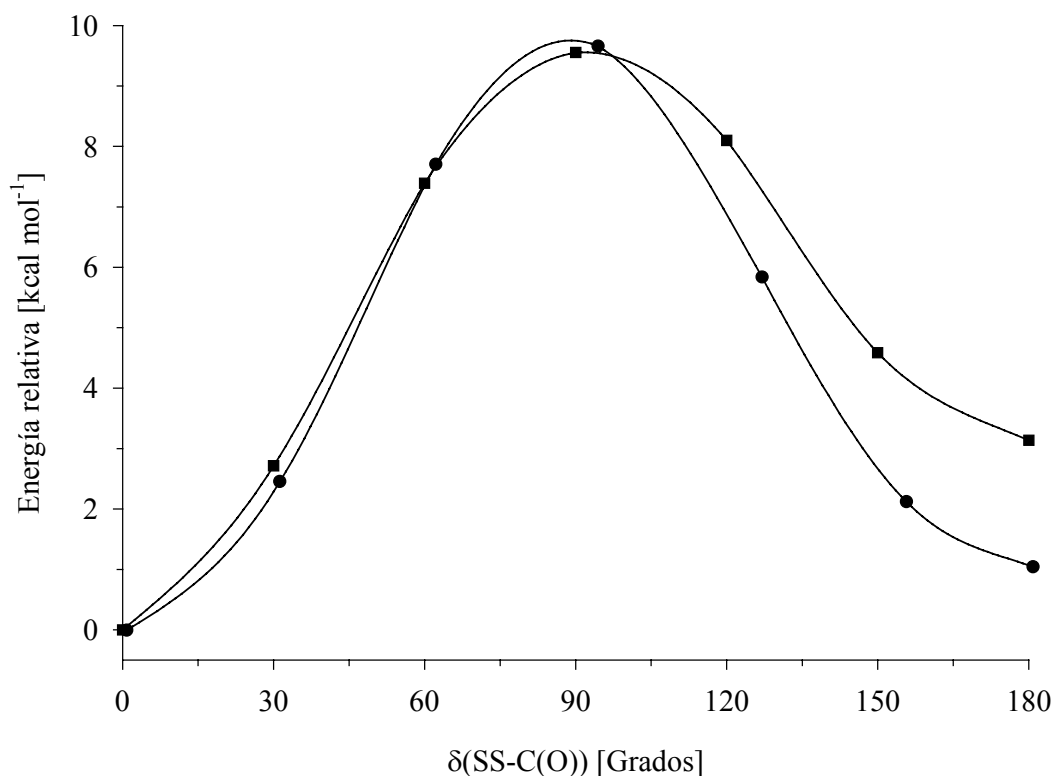


Figura 7.2. Curvas de energía potencial de FC(O)SSC(O)CF₃ en función de la variación de los ángulos diedros $\delta(\text{C(O)}\text{--SS})$ para los grupos FC(O)SS– (–●–) y CF₃C(O)SS– (–■–) calculadas con la aproximación B3LYP/6-31G*

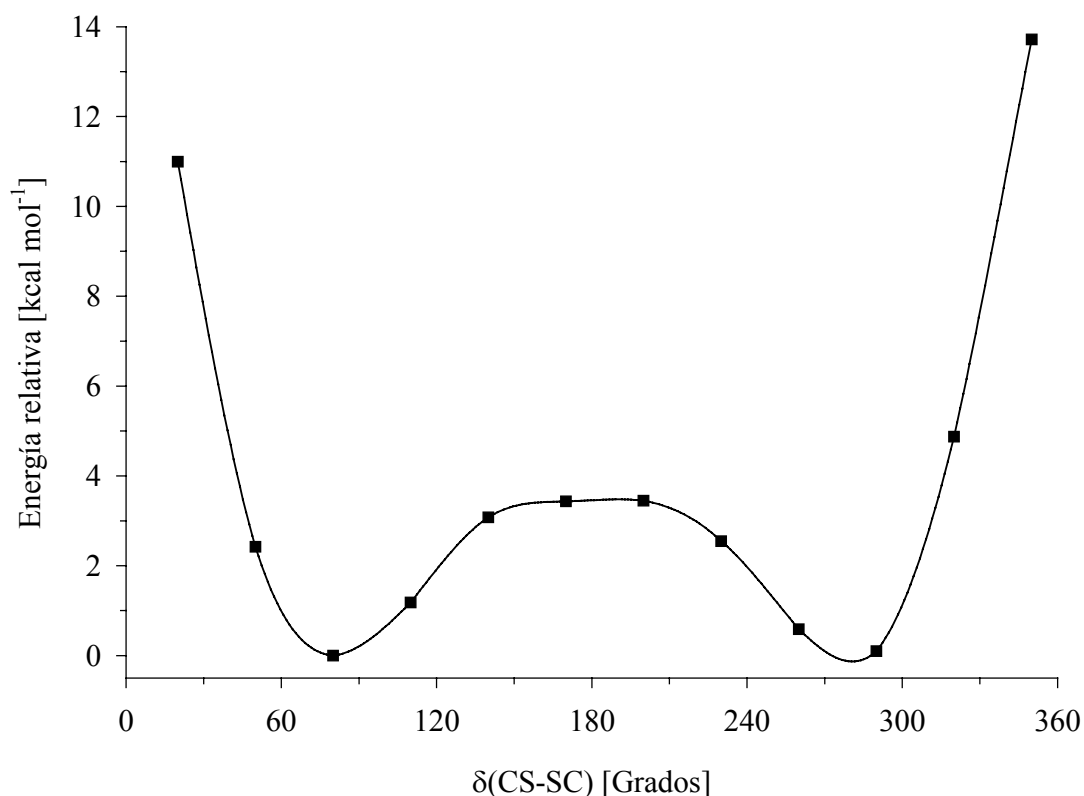


Figura 7.3. Curva de energía potencial de FC(O)SSC(O)CF₃ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CS-SC})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-31G*

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].

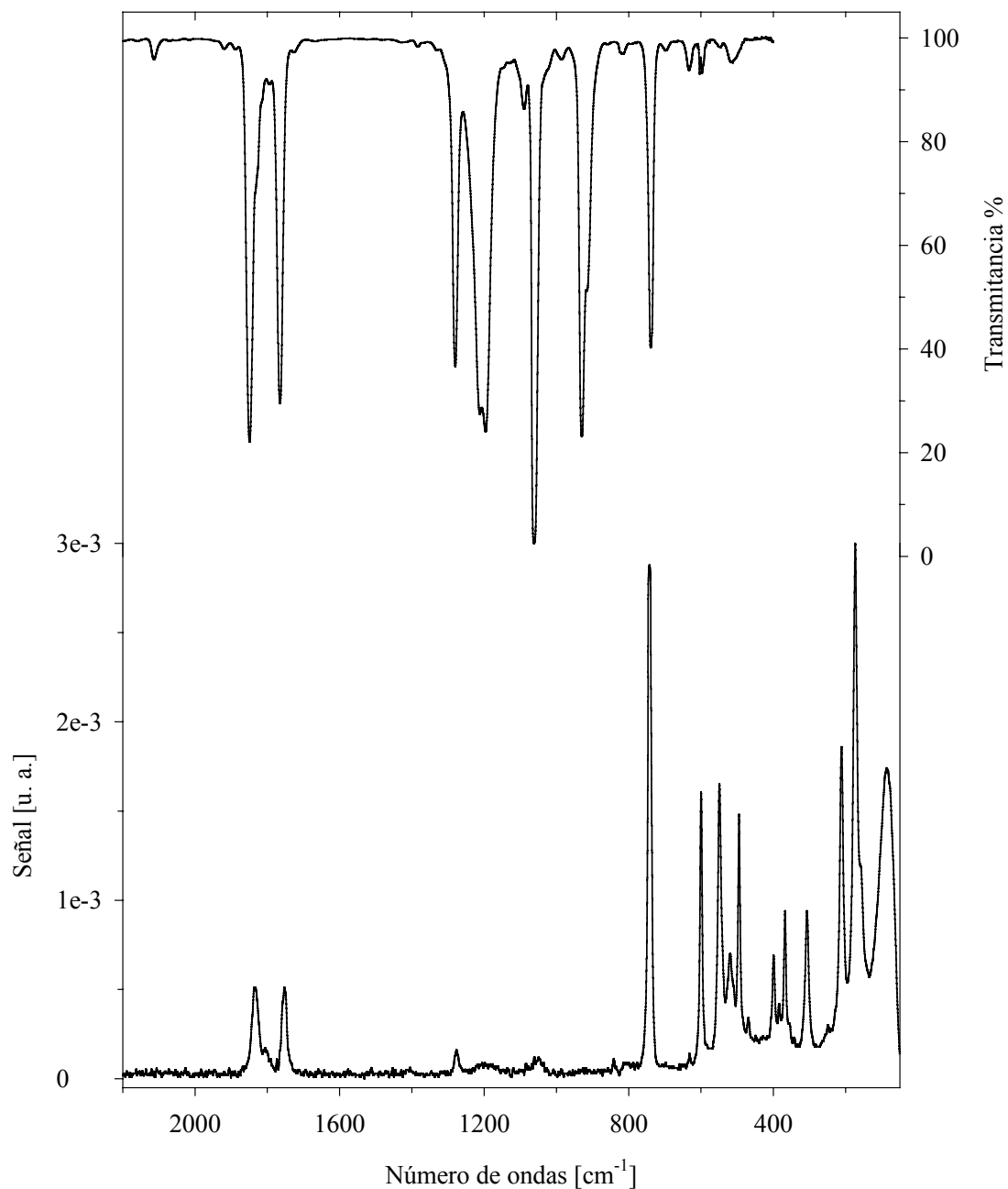


Figura 7.4. Espectros vibracionales de FC(O)SSC(O)CF₃. Trazo superior: espectro FTIR del gas, contenido en una celda de 20 cm de longitud, con ventanas de silicio, presión 19 mbar y 1 cm⁻¹ de resolución. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio 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

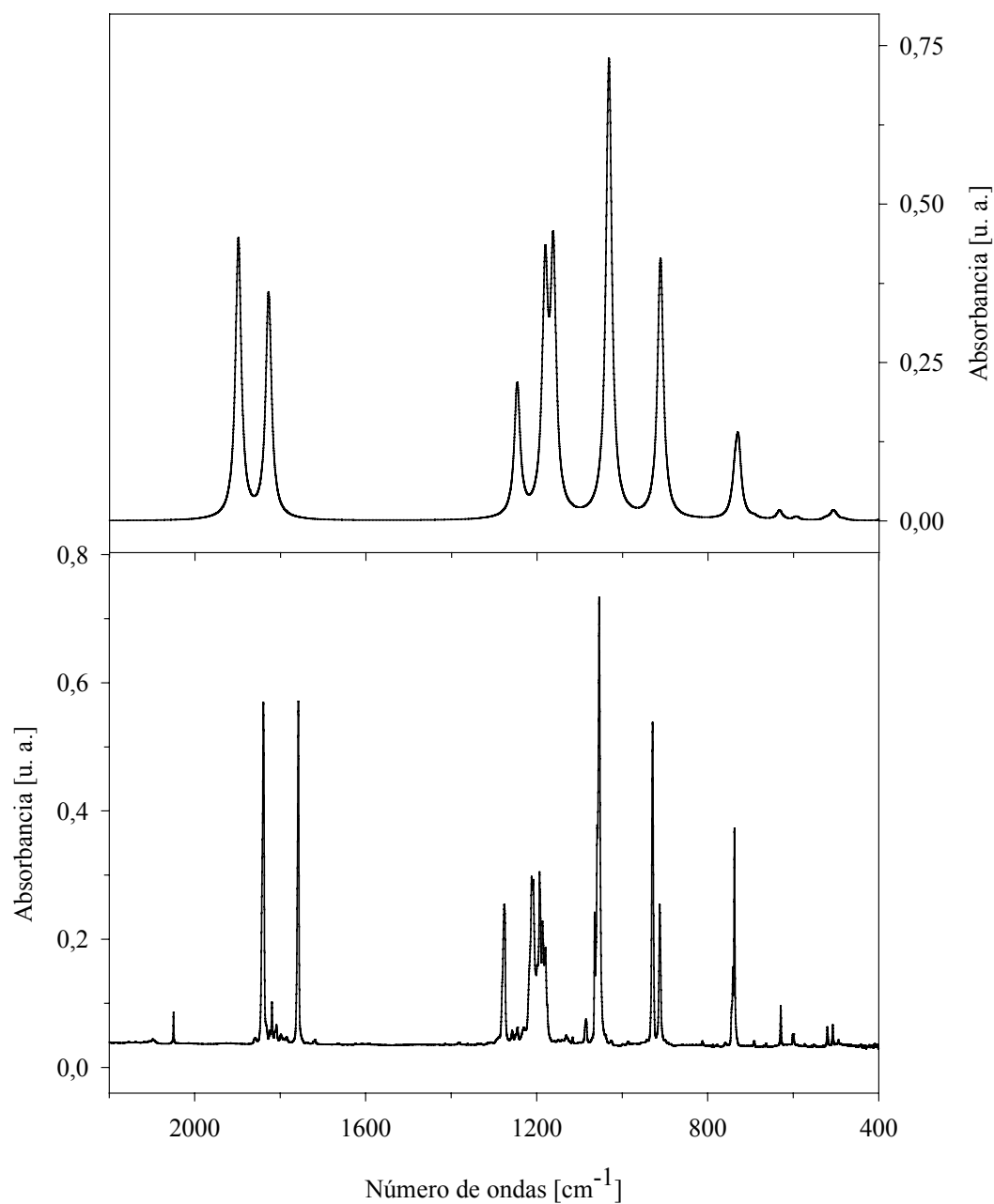


Figura 7.5. Arriba: espectro infrarrojo simulado a partir de los valores teóricos (B3LYP/6-311+G*) obtenidos para FC(O)SSC(O)CF₃. Abajo: espectro FTIR a 15 K de la especie diluida en una matriz de argón (relación FC(O)SSC(O)CF₃:Ar= 1:1000) depositado a 300 K

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 -C(O)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 -C(O)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.

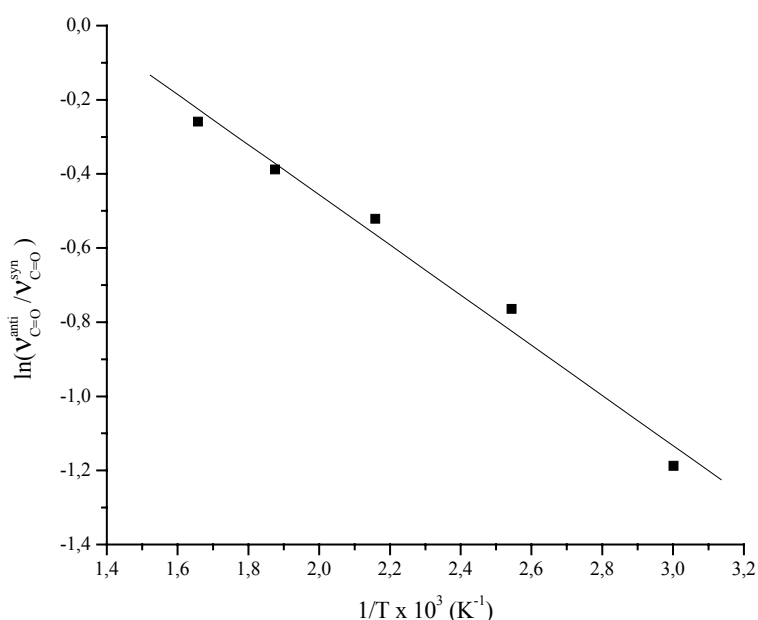


Figura 7.6. Gráfico de Van't Hoff derivado de espectros de matrices de FC(O)SSC(O)CF₃ para la dependencia de las intensidades de las bandas de absorción carbonílicas con la temperatura del dispositivo de deposición de muestra

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.

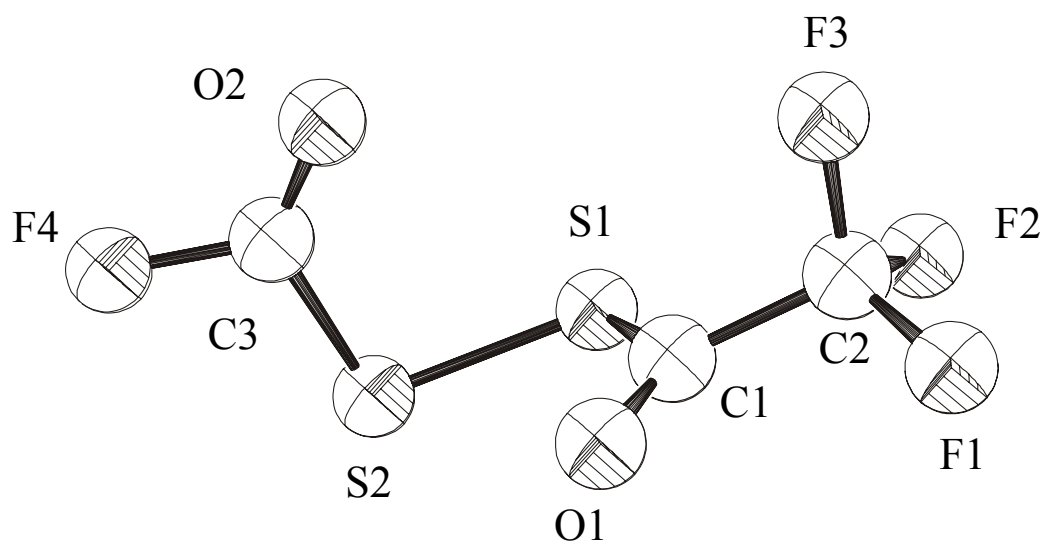


Figura 7.7. Estructura molecular de FC(O)SSC(O)CF₃ determinada por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

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.

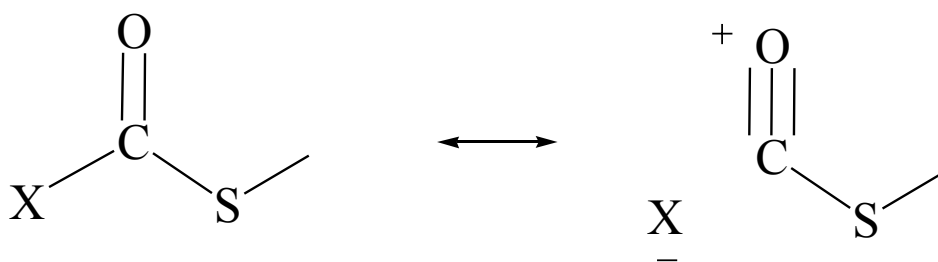


Figura 7.8. Estructuras resonantes para compuestos del tipo XC(O)S⁻, siendo X un elemento electronegativo

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.

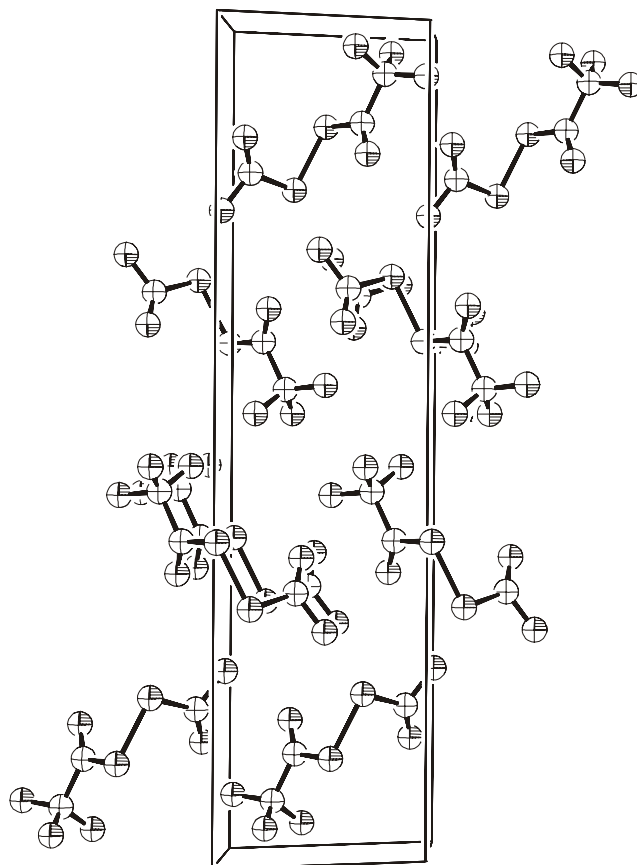


Figura 7.9. Vista del empaquetamiento cristalino de FC(O)SSC(O)CF₃ determinado por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

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 $\gamma = 0,0019 \text{\AA}^2$.

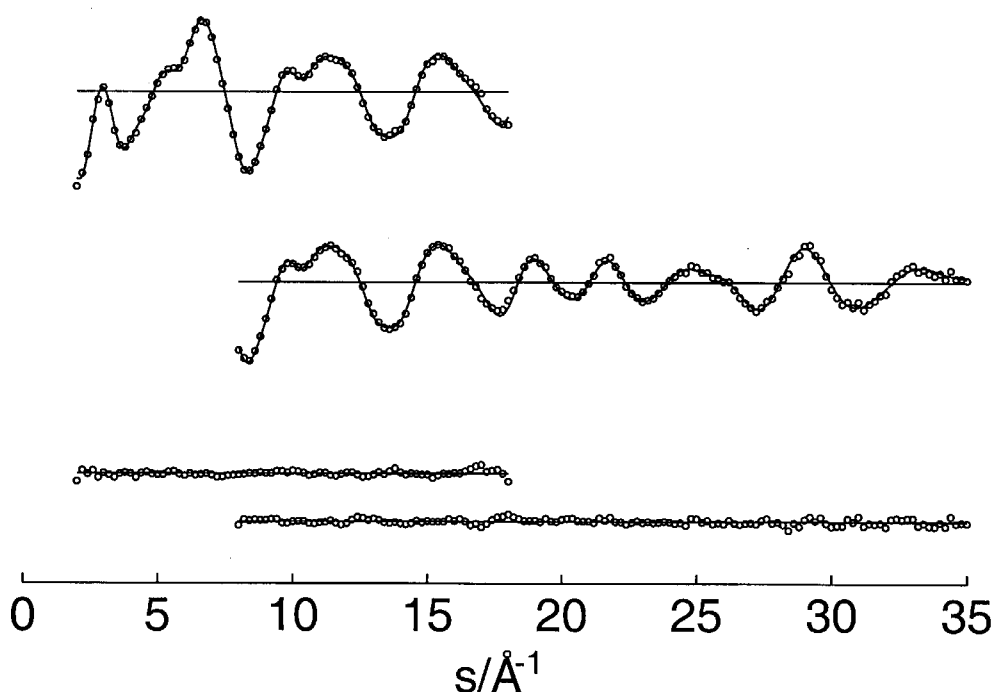


Figura 7.10. Intensidades moleculares experimentales (···) y teóricas (—) y curva diferencia para FC(O)SSC(O)CF₃. Las distancias al plato fotográfico son 25 y 50 cm para las gráficas superior e inferior, respectivamente

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 ($\Delta G^0 = 1,0(5) \text{ kcal mol}^{-1}$).

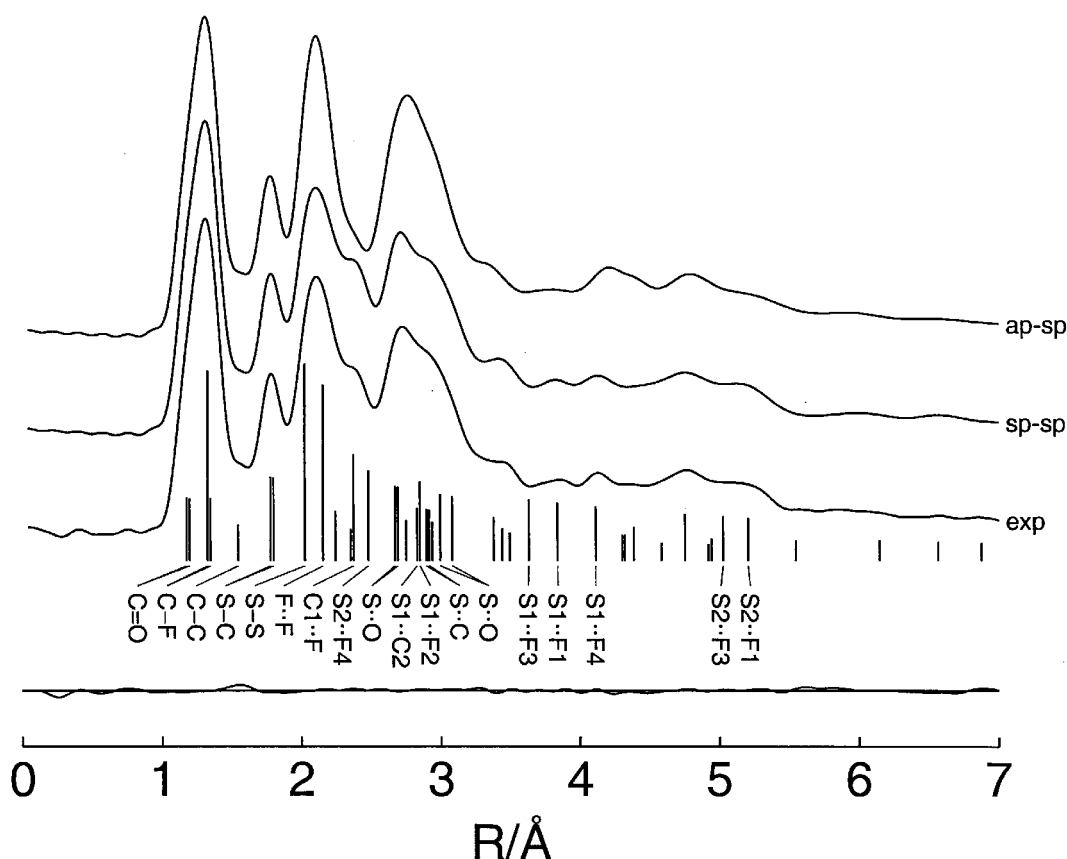


Figura 7.11. Función de distribución radial experimental y calculadas para los conformeros syn-syn (sp-sp) y syn-anti (ap-sp) de FC(O)SSC(O)CF₃ y curva diferencia para la mezcla de conformeros con un 16% de la forma menos estable. Las distancias interatómicas se indican con barras verticales

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.

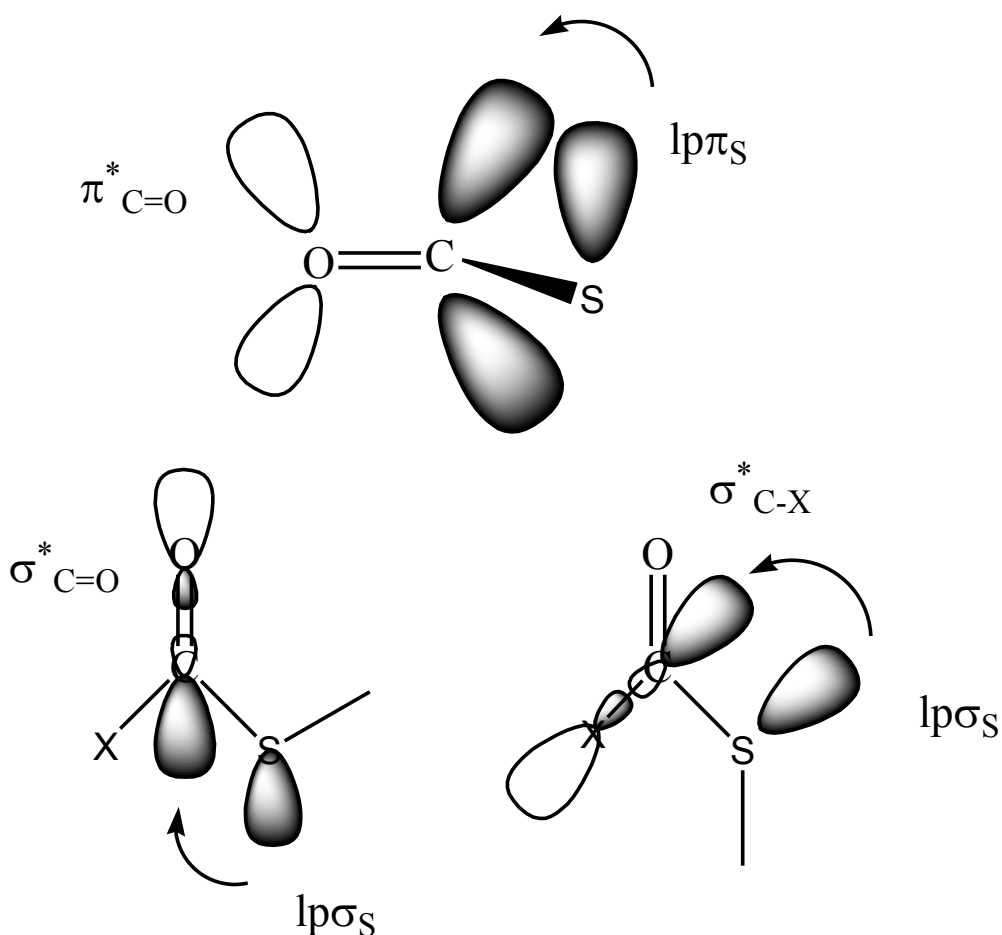


Figura 7.12. Representación esquemática de interacciones donante→ aceptora para un sistema XC(O)S–. Arriba: vista a partir del plano molecular de la interacción resonante $lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$. Abajo: interacciones anoméricas para $lp\sigma_S$. *Izquierda*: el orbital aceptor es $\sigma^*_{C=O}$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

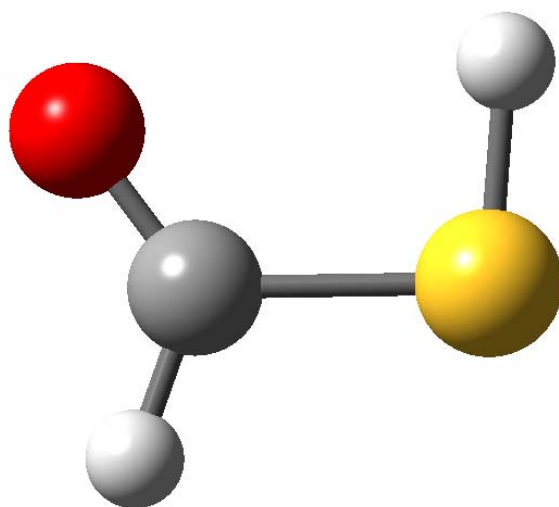
7.14 Referencias

- [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.

**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* $\delta(\text{C(O)}-\text{SY})= 0^\circ$ y *anti* $\delta(\text{C(O)}-\text{SY})= 180^\circ$. Los resultados experimentales y teóricos obtenidos para compuestos XC(O)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 ($-\text{C(O)O}-$) y tioésteres ($-\text{C(O)S}-$). 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 HC(O)SH , el modo de estiramiento $\nu(\text{C=O})$ 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 XC(O)SY , con Y= halógeno, como FC(O)SCl [4] y ClC(O)SCl [5] mostraron un comportamiento opuesto, con un valor de $\nu(\text{C=O})$ 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.

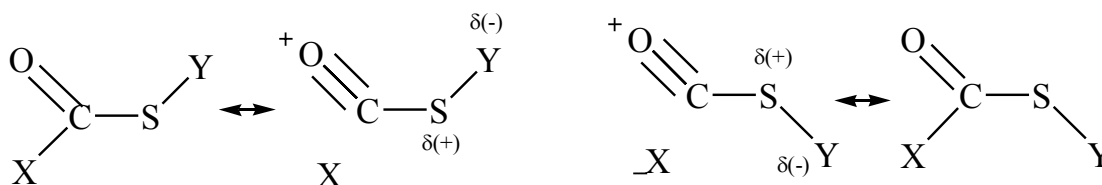


Figura 8.1. Representación esquemática de las contribuciones mesoméricas para las conformaciones *syn* (izquierda) y *anti* (derecha) de especies XC(O)SY , con X e Y sustituyentes electronegativos

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 C(O)S- ($\text{lp}\sigma_{\text{S}}$) para las formas *syn* y *anti* de una molécula sulfenilcarbonílica.

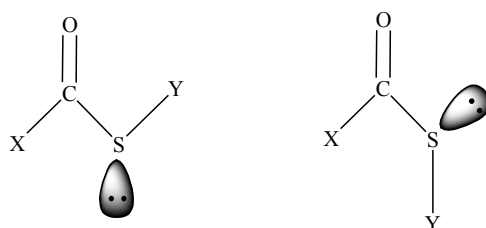


Figura 8.2. Orientación relativa del orbital $\text{lp}\sigma_{\text{S}}$ para los conformeros *syn* (izquierda) y *anti* (derecha) de compuestos sulfenilcarbonílicos XC(O)SY

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, ϕ y ϕ^* son, respectivamente, los orbitales donante y aceptor y ϵ 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 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
μ^a	1,56	1,23	1,54	1,67	1,62
Δv^b	5	6	–	6	9
$\Delta E^{0,c,d}$	0,661(2)	1,39	1,32	0,59	0,60

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

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 ΔE^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⁻¹. Remko et al. [8] reportaron valores de $\Delta E(E_{\text{anti}} - E_{\text{syn}})$ de 0,96 y 1,23 kcal mol⁻¹ 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 ΔE^0 son respectivamente $-0,63$ y $-0,23$ kcal mol⁻¹ (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* ($\delta(\text{C}(\text{O})-\text{SCl})= 0^\circ$), 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 ΔE de $-1,88$ y $+0,03$ kcal mol⁻¹ 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	$\nu(\text{C=O})^{c,d}$	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

^a kcal mol⁻¹, ^b $\Delta E^0 = E_{\text{anti}}^0 - E_{\text{syn}}^0$, ^c cm⁻¹, ^d B3LYP/aug-cc-pVTZ, ^e Debye, 1D= 3,33564 10⁻³⁰ 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 π (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 σ y π 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 (σ) y otro fuera-del-plano (π) 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⁻¹], energías orbitales ϵ [eV] y ocupación orbital [e], calculadas para compuestos XC(O)SY

Compuesto	Conformero	$E^{(2)}$ $lp\pi_s \rightarrow \pi^*_{C=O}$	$E^{(2)}$ $lp\sigma_s \rightarrow \sigma^*_{C=O}$	$E^{(2)}$ $lp\sigma_s \rightarrow \sigma^*_{X-C}$	ϵ $lp\sigma_s$ (ocup)	ϵ $lp\pi_s$ (ocup)	ϵ $\pi^*_{C=O}$ (ocup)	ϵ $\sigma^*_{C=O}$ (ocup)	ϵ σ^*_{X-C} (ocup)
HC(O)SH	syn	30,49	3,69	–	-0,659 (1,989)	-0,281 (1,816)	-0,033 (0,177)	0,593 (0,010)	0,318 (0,071)
	anti	29,32	–	1,60	-0,664 (1,992)	-0,281 (1,816)	-0,033 (0,174)	0,595 (0,007)	0,319 (0,074)
HC(O)SF	syn	33,43	3,15	–	-0,688 (1,991)	-0,299 (1,783)	-0,045 (0,214)	0,587 (0,007)	0,294 (0,075)
	anti	31,50	–	1,08	-0,694 (1,994)	-0,299 (1,800)	-0,047 (0,196)	0,582 (0,005)	0,303 (0,075)
HC(O)SCL	syn	30,86	3,58	–	-0,694 (1,990)	-0,298 (1,806)	-0,042 (0,194)	0,591 (0,008)	0,300 (0,072)
	anti	28,56	–	1,31	-0,702 (1,993)	-0,298 (1,821)	-0,046 (0,174)	0,584 (0,008)	0,307 (0,074)
HC(O)SBr	syn	30,79	3,72	–	-0,697 (1,990)	-0,296 (1,809)	-0,041 (0,192)	0,591 (0,009)	0,302 (0,072)
	anti	28,33	–	1,38	-0,704 (1,993)	-0,296 (1,824)	-0,045 (0,172)	0,584 (0,009)	0,309 (0,074)
FC(O)SH	syn	30,88	5,48	–	-0,685 (1,988)	-0,298 (1,840)	-0,048 (0,247)	0,601 (0,027)	0,204 (0,152)
	anti	30,17	–	2,87	-0,682 (1,985)	-0,298 (1,840)	-0,048 (0,245)	0,601 (0,023)	0,200 (0,159)
ClC(O)SH	syn	32,72	6,21	–	-0,692 (1,985)	-0,295 (1,816)	-0,055 (0,271)	0,587 (0,030)	0,052 (0,187)
	anti	31,60	–	4,43	-0,690 (1,978)	-0,297 (1,821)	-0,056 (0,265)	0,586 (0,024)	0,045 (0,199)
BrC(O)SH	syn	33,62	6,43	–	-0,695 (1,983)	-0,296 (1,809)	-0,055 (0,267)	0,592 (0,028)	-0,003 (0,213)
	anti	32,24	–	4,93	-0,694 (1,975)	-0,298 (1,815)	-0,055 (0,261)	0,591 (0,022)	-0,010 (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⁻¹ y 29,3 kcal mol⁻¹ para las formas syn y anti, respectivamente ($\Delta E^{\text{mesom}} = 2,1$ kcal mol⁻¹). En la misma dirección, la interacción anomérica favorece la forma syn ($lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C=O} = 3,7$ kcal mol⁻¹) sobre la conformación anti ($lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{H-C} = 1,6$ kcal mol⁻¹), con un valor $\Delta E^{\text{anom}} = 1,2$ kcal mol⁻¹. Aunque cualitativamente correctas, las diferencias energéticas predichas para ambas formas ($\Delta E^{\text{anom}} + \Delta E^{\text{mesom}} = 3,3$ kcal mol⁻¹) 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⁻¹).

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 σ^*_{X-C} . Alabugin y colaboradores [11] reportaron un estudio sistemático de análisis NBO acerca de la tendencia general en la capacidad aceptora de orbitales σ de enlaces C-X para etanos sustituidos. Dado un mismo orbital donante de electrones, el aumento de la capacidad aceptora de un orbital σ^*_{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⁻¹ en FC(O)SH (anti) hasta 4,43 y 4,93 kcal mol⁻¹ en ClC(O)SH y BrC(O)SH (anti), respectivamente. Es importante notar que la energía del orbital σ^*_{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 σ^*_{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 π 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⁻¹ [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* (ΔE^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.

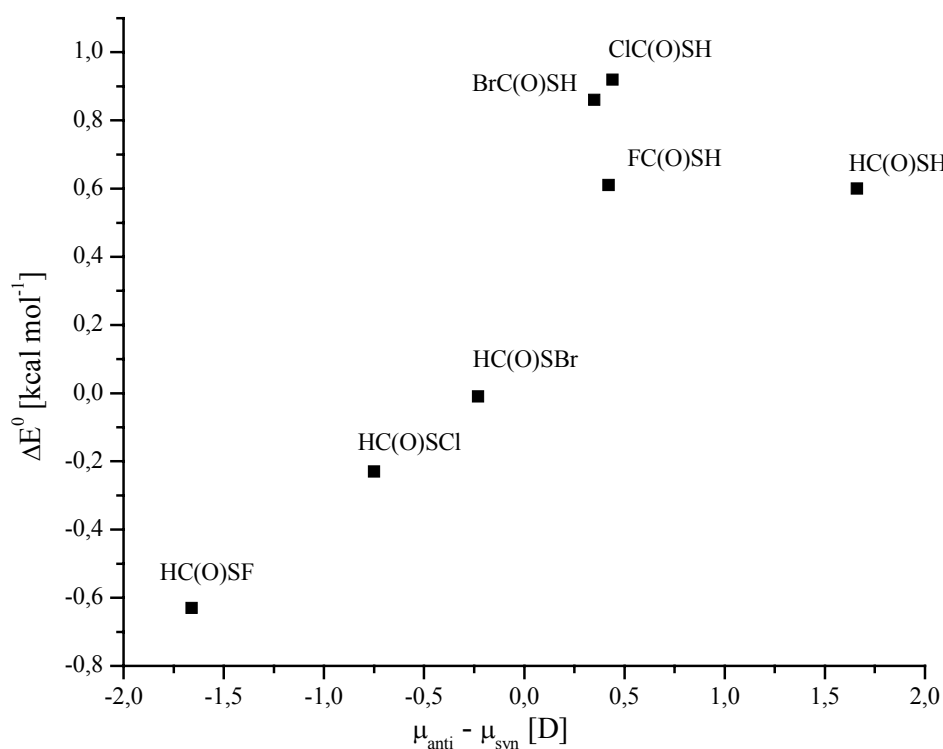


Figura 8.3. Energías relativas ΔE^0 (kcal mol⁻¹) en función de la diferencia de momento dipolar (Debye) entre las formas *anti* y *syn* de compuestos XC(O)SY

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

^a kcal mol⁻¹ ^b $\Delta E = E_{\text{anti}} - E_{\text{syn}}$

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.

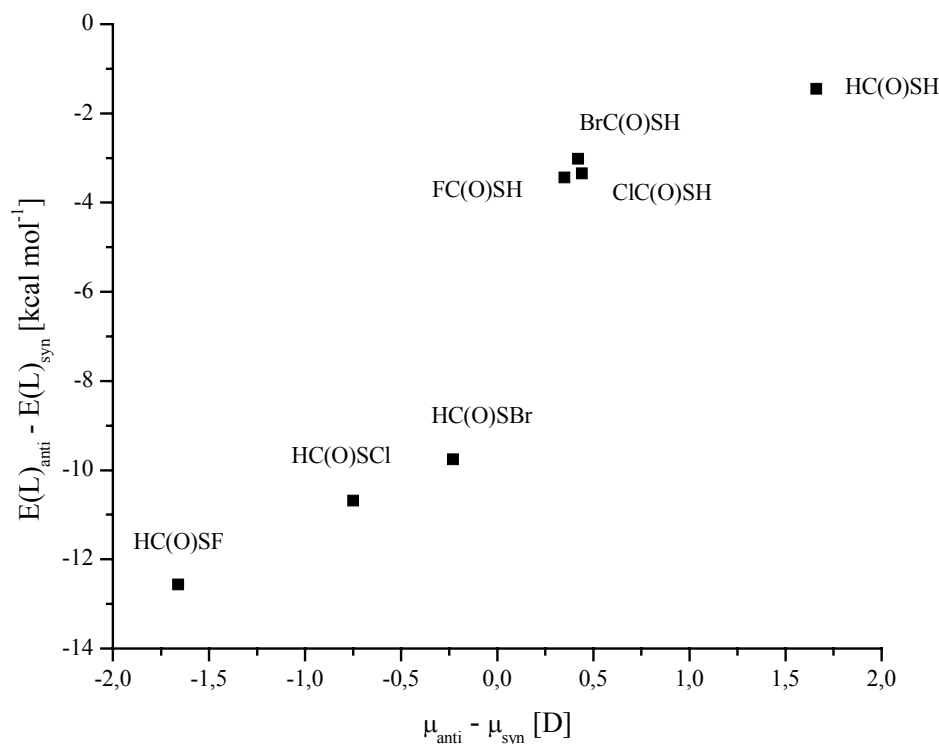


Figura 8.4. Diferencia entre las contribuciones energéticas debidas a la localización electrónica de Lewis (E(L)) [kcal mol⁻¹] en función de la diferencia de momento dipolar [Debye] entre las formas anti y syn de compuestos XC(O)SY

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.

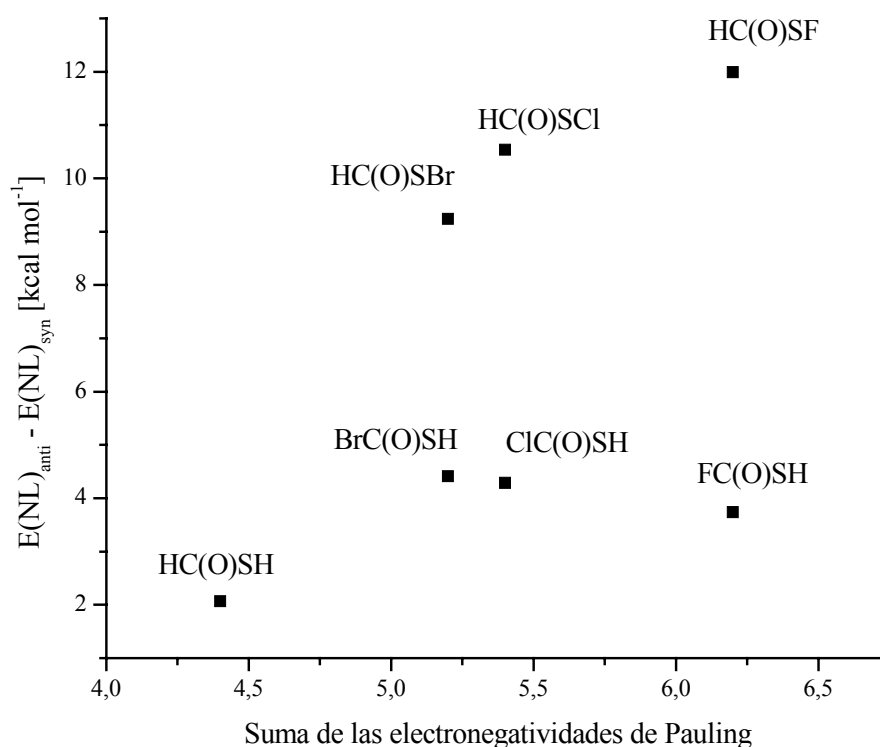


Figura 8.5. Diferencia entre las contribuciones energéticas debidas a la deslocalización electrónica ($E(\text{NL})$ en kcal mol⁻¹) entre las formas anti y syn de compuestos XC(O)SY en función de la suma de las electronegatividades de Pauling de los sustituyentes X e Y

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 σ^*_{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.

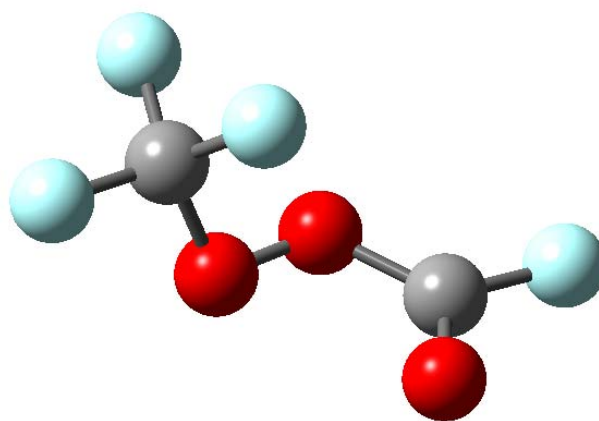
La evaluación de energías de delocalización electrónica mediante las principales interacciones del tipo donante \rightarrow aceptor anticipan que la forma *syn* es la favorecida sobre la forma *anti* en toda la serie de compuestos XC(O)SY. Más aún, se llevó a cabo una disección de la energía electrónica 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.; Varetto, 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, NH₂, 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.

**9. PERÓXIDO DE TRIFLUOROMETILO Y
FLUOROCARBONILO, $\text{FC}(\text{O})\text{OOCF}_3$**



9.1 Motivación

El estudio de las propiedades estructurales de sustancias pertenecientes a la familia de los peróxidos, de fórmula general XOOX, atrajo la atención de los químicos desde los albores de la química estructural. El compuesto más sencillo, peróxido de hidrógeno; HOOH, sirve como ejemplo típico de la estructura en fase gaseosa adoptada por estos compuestos alrededor del enlace peróxido, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{HO-OH}) = 111,8(5)^\circ$ [1]. Esta estructura corresponde a una orientación mutua de tipo gauche de los enlaces O-H, también conocida como “estructura de libro abierto”.

Es sabido también que los disulfuros, compuestos de fórmula general XSSX muestran un comportamiento estructural similar a los peróxidos, esto es, los enlaces simples X-S se orientan adoptando una estructura gauche. Sin embargo, el valor adoptado por el ángulo diedro $\delta(\text{XS-SX})$ puede mostrar diferencias importantes entre peróxidos y disulfuros con iguales sustituyentes, siendo generalmente menor el valor de estos últimos. Así, el valor del ángulo diedro del disulfuro de hidrógeno; HSSH, $\delta(\text{HS-SH}) = 90,6(5)^\circ$ [2].

En la literatura se encuentran reportados una serie de estudios estructurales para pares de sustancias peróxido/disulfuro con idénticos sustituyentes, del tipo XOOX/XSSX con X = -CH₃ [3]/[4], -CF₃ [5]/[6], -C(O)F [7]/[8], -F [9]/[10] y -Cl [11]/[12]. Empero, por dificultades experimentales, no es trivial encontrar este tipo de pares para el caso de compuestos no simétricos XOOY/XSSY.

En nuestro grupo de trabajo se estudiaron una serie numerosa de compuestos pertenecientes a ambas familias de sustancias, especialmente disulfuros. En particular, recientemente se reportó un estudio concerniente a la estructura en fase gaseosa y propiedades conformacionales del disulfuro de trifluorometilo y fluorocarbonilo; FC(O)SSCF₃ [13]. La molécula presenta propiedades estructurales intermedias a aquellas encontradas para las especies disulfuro simétricamente sustituidas. La geometría molecular pertenece al grupo puntual de simetría C₁, con un ángulo diedro $\delta(\text{CS-SC}) = 95,0(27)^\circ$. La orientación syn del enlace disulfuro respecto al doble enlace carbonilo resultó ser la forma más estable, con una abundancia relativa del 83(5) % a temperatura ambiente ($\Delta G^0 = G^0_{\text{anti}} - G^0_{\text{syn}} = 0,95(28) \text{ kcal mol}^{-1}$).

Resulta así interesante el estudio de la estructura molecular y de las propiedades conformacionales del compuesto peróxido análogo, el peróxido de trifluorometilo y fluorocarbonilo; FC(O)OOCF₃. Esta especie presenta dos características interesantes en cuanto a su estructura molecular. Por un lado, dependiendo de la orientación del grupo carbonílico respecto al enlace peróxido, existe la posibilidad de que la molécula presente más de una conformación estable. Por otro lado resulta interesante el estudio de la estructura adoptada alrededor del enlace central O–O, en particular el rol que juega la presencia de sustituyentes diferentes en los extremos del enlace peróxido.

9.2 Introducción

La existencia de FC(O)OOCF₃ fue propuesta por primera vez por Cauble y Cady en 1967, quienes detectaron la presencia de este compuesto como un producto secundario en la síntesis de FC(O)OF, con un rendimiento no mayor al 5 %. El método de síntesis consiste en la irradiación con luz UV proveniente de una lámpara de mercurio de media presión de una mezcla de FC(O)OOC(O)F y F₂ [14]. Al año siguiente, estos mismos autores reportaron otro artículo en el cual fueron capaces de aislar y caracterizar la sustancia mediante técnicas espectroscópicas (espectros de infrarrojo y de ¹⁹F RMN) [15]. En el mismo número de la revista *The Journal of Organic Chemistry* en que apareció este último artículo, Talbot reportó la síntesis de esta sustancia mediante la reacción fotoquímica de FC(O)OOC(O)F con CF₂N₂ [16]. El rendimiento obtenido por este último fue mayor al anterior, alcanzando un 18%, mientras que las propiedades reportadas por ambos grupos fueron coincidentes.

Posteriormente, dos grupos reportaron en forma simultánea un nuevo método de síntesis no fotoquímico del FC(O)OOCF₃, mediante la oxidación de un exceso de fluoruro de carbonilo con F₂C(O)F₂ utilizando CsF como catalizador [17, 18]. La utilización de otros fluoruros metálicos como catalizadores también fue reportada [19]. El compuesto fue obtenido también por Aymonino utilizando una vía fotoquímica alternativa a las anteriores: la reacción entre perfluorociclobutanona en presencia de F₂ y O₂ [20].

Recientemente, se reportó la presencia de FC(O)OOCF₃ como un producto de la reacción del difluorooxirano (F₂C(O)₂) y OCF₂ en presencia de CsF. Se utilizó ¹⁹F y ¹³C RMN para la identificación de los productos de reacción [21].

9.3 Síntesis

Precaución: Si bien durante el desarrollo de las experiencias que se detallan a continuación no se suscitaron eventos que pudieran poner en peligro la integridad física de personas, es importante resaltar que el FC(O)OOCF₃ es potencialmente explosivo, especialmente en presencia de sustancias con propiedades reductoras (materia orgánica en general). Asimismo, es importante tomar medidas de seguridad cuando se trata con esta sustancia en su estado líquido o sólido a fin de evitar explosiones que pueden ocurrir durante el cambio de estado de agregación. El manejo de esta clase de sustancias por personas sin experiencia no es recomendado. Además, las reacciones que involucran esta especie deben ser llevadas a cabo solo en cantidades milimolares.

Se utilizaron dos rutas sintéticas para la preparación de este compuesto. Por un lado, se modificó la síntesis originaria reportada por Cauble y Cady [15] mediante el agregado de OCF₂ a la mezcla de reacción en concentraciones relativas FC(O)OOC(O)F:OCF₂:F₂ 1:1:2. La mezcla se colocó en una ampolla con bulbo de cuarzo que se introdujo en un baño de agua mantenido a temperatura ambiente y se irradió con una lámpara de mercurio de baja presión (40 W) por un lapso de 3 horas. Luego de este tiempo el exceso de F₂ fue bombeado manteniendo la ampolla sumergida en N₂ líquido y el producto fue separado mediante ciclos de destilación “trampa a trampa”, con la presencia de tres trampas mantenidas a las temperaturas de -100, -140 y -196 °C. Luego de repetir varias veces estos ciclos, se obtuvo el producto FC(O)OOCF₃ puro como un líquido incoloro en la trampa mantenida a -140 °C.

La sustancia fue también sintetizada mediante la utilización de una segunda técnica, descrita por Anderson y Fox [17] y por DesMarteau [18], consistente en la reacción a altas presiones entre F₂C(OF)₂ y exceso de OCF₂ condensados sobre CsOCF₃ finamente dividido contenido en un reactor metálico. Luego de 18 horas de

reacción a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ se separó y purificó la mezcla de manera similar a la descrita para el método anterior. El CsOCF₃ se preparó mediante el tratamiento de CsF (p. a. Fluka) con el agregado sucesivo de F₂ y OCF₂ a alta presión durante algunas horas.

La pureza de las muestras obtenidas fue chequeada a partir de la medida de sus espectros de ¹⁹F y ¹³C RMN. Los valores obtenidos fueron $\delta_{\text{F}}(\text{CF}_3) = -69,2$ ppm (doblete), $\delta_{\text{F}}(\text{COF}) = -32,6$ ppm (cuarteto), $\delta_{\text{C}}(\text{CF}_3) = 123,2$ ppm (cuarteto), $\delta_{\text{C}}(\text{COF}) = 142,7$ ppm (doblete), $^1J_{\text{CF}}(\text{CF}_3) = 269,2$ Hz, $^1J_{\text{CF}}(\text{COF}) = 298,1$ Hz. Estos datos concuerdan con los valores reportados para este compuesto [21].

9.4 Análisis teórico del espacio conformacional.

Teniendo en cuenta una orientación gauche alrededor del enlace O–O, el FC(O)OOCF₃ puede adoptar; en principio, dos conformaciones diferentes dependiendo de la orientación relativa del doble enlace C=O respecto al enlace simple O–O. Estas orientaciones, ambas con simetría molecular C₁, corresponden a la forma syn (C=O synperiplanar respecto a O–O) con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{OO–C(O)}) = 0^{\circ}$, y a la forma anti (C=O antiperiplanar respecto a O–O) con $\delta(\text{OO–C(O)}) = 180^{\circ}$. En la Figura 9.1 se muestra una representación esquemática de ambas formas.

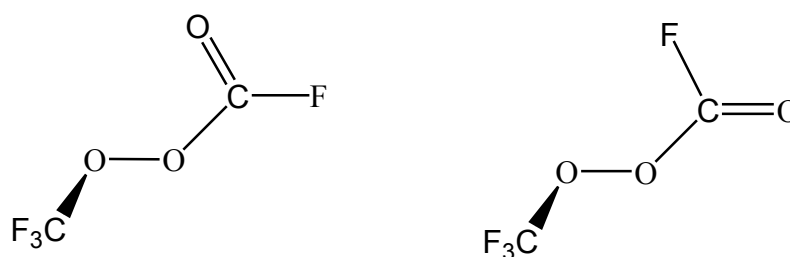


Figura 9.1. Representación esquemática de las formas syn (izquierda) y anti (derecha) de FC(O)OOCF₃

En la Figura 9.2 se muestra la curva de energía potencial calculada al nivel B3LYP/6-311G* correspondiente a la variación del ángulo diedro $\delta(\text{OO–C(O)})$ en pasos de 30 grados, optimizando en cada paso todos los restantes parámetros geométricos. En efecto, ambas conformaciones syn y anti correspondieron a conformaciones estables de FC(O)OOCF₃. Tomando estas estructuras como

parámetros geométricos de entrada, se realizaron posteriores cálculos de optimización de geometría a los niveles de cálculo HF, B3LYP y MP2, utilizando el mismo conjunto de funciones base. Estos cálculos predicen que la conformación más estable corresponde a la forma syn, con diferencias de energía electrónica entre ambas formas de 2,58, 1,14, y 2,24 kcal mol⁻¹ respectivamente.

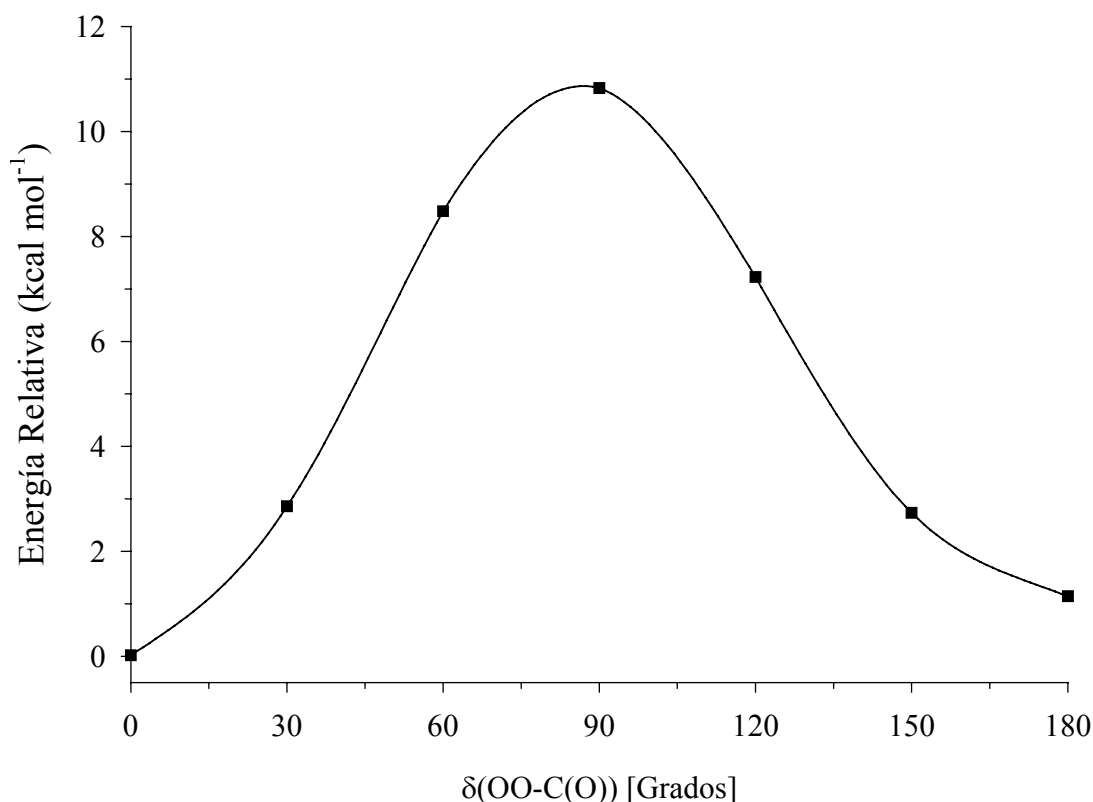


Figura 9.2. Curva de energía potencial de FC(O)OOCF₃ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{OO-C(O)})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-311G*

De acuerdo al método B3LYP, tanto la diferencia de entalpía $\Delta H^0 = 1,00$ kcal mol⁻¹ como la diferencia en energía libre de Gibbs $\Delta G^0 = 0,93$ kcal mol⁻¹ entre ambos conformeros son un poco menor que la correspondiente diferencia de energía ΔE calculada al mismo nivel de aproximación teórico. Si se aplican estas correcciones entre ΔE , ΔH^0 y ΔG^0 a los resultados obtenidos para el método MP2, se tiene que $\Delta H^0 = 2,10$ kcal mol⁻¹ y $\Delta G^0 = 2,03$ kcal mol⁻¹. Así, de acuerdo con estos valores termodinámicos, a temperatura ambiente se espera una contribución pequeña, pero no despreciable, de la forma menos estable anti.

Similarmente, la curva de energía potencial calculada al nivel B3LYP/6-311G* para la rotación alrededor del enlace peróxido se muestra en la Figura 9.3. El mínimo de la curva se encontró a valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO}-\text{OC})$ cercano a 110° , correspondiente a una orientación de tipo gauche. La curva de energía potencial es simétrica respecto al valor de ángulo diedro $\delta(\text{CO}-\text{OC})=180^\circ$, mostrando un segundo mínimo a valores cercanos a 250° . Ambas formas corresponden a imágenes especulares del confórmero gauche FC(O)OOCF₃ (enantiómeros). Estos mínimos se encuentran separados por estados de transición correspondientes a las conformaciones syn y anti ($\delta(\text{CO}-\text{OC})=0^\circ$ y 180°), con barreras de rotación de aproximadamente 13,2 y 1,3 kcal mol⁻¹, respectivamente. La naturaleza de la barrera de rotación alrededor de enlaces peróxido, especialmente para el caso de CH₃OOCH₃, ha sido motivo de cierto debate aun no resuelto, respecto a considerar al grado de libertad relacionado como un modo rotacional ó como un movimiento del tipo traslacional con una amplitud elevada [3, 22, 23].

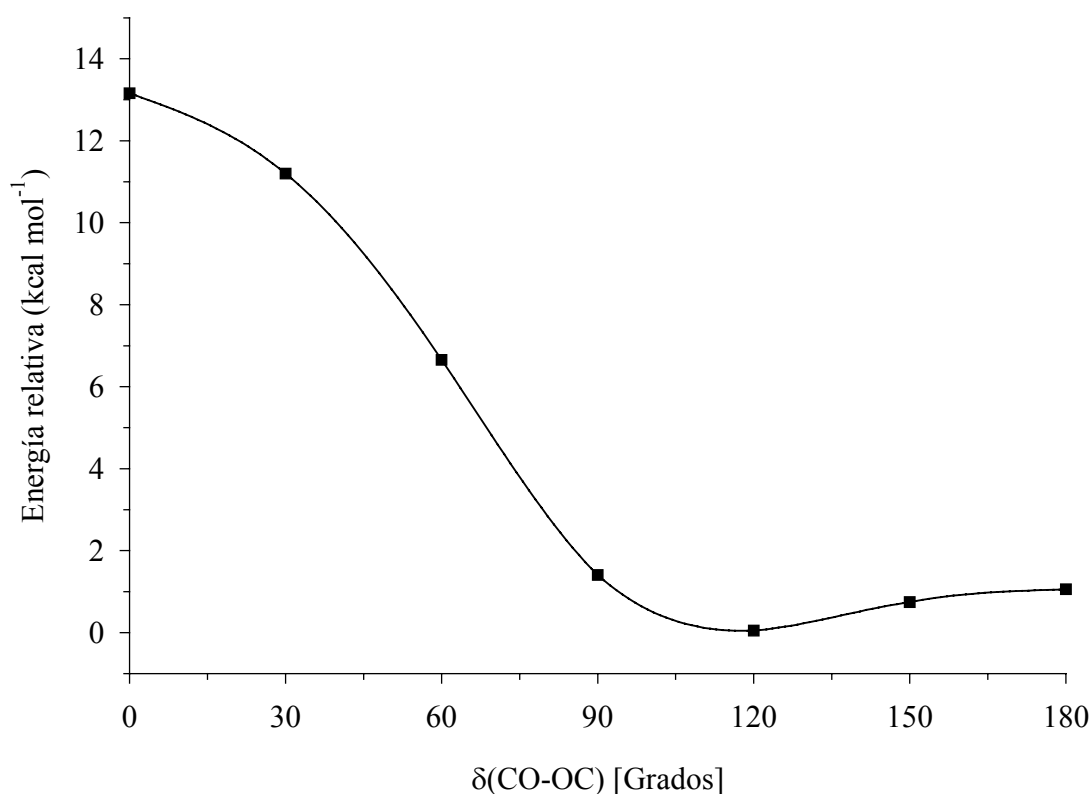


Figura 9.3. Curva de energía potencial de FC(O)OOCF₃ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CO}-\text{OC})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-311G*

A partir de estos resultados, se observa que los cálculos químico cuánticos predicen que la forma más estable de FC(O)OOCF₃ posee una simetría molecular C_1 , con una orientación gauche alrededor del enlace O–O y una conformación syn del enlace C=O respecto al enlace O–O.

9.5 Estudio vibracional

Se llevó a cabo un estudio detallado de las propiedades vibracionales de FC(O)OOCF₃ a fin de hallar evidencias experimentales que den cuenta de fenómenos que pudiesen originarse por la presencia de más de un conformero. En los trabajos primigenios de la síntesis del compuesto se reportó el espectro infrarrojo de la sustancia en fase gaseosa, pero sólo fue utilizado como un criterio de pureza accesorio a los espectros de ¹⁹F RMN. Se obtuvieron los espectros de infrarrojo para la sustancia en estado gaseoso y Raman de la sustancia en estado líquido que se muestran en la Figura 9.4.

Asimismo se midió el espectro infrarrojo de la sustancia diluida en una matriz de Argón (relación FC(O)OOCF₃:Ar 1:1000) a temperaturas criogénicas entre 4000 y 400 cm⁻¹ y se calcularon las frecuencias teóricas con el método de aproximación B3LYP/6-311G*. En la Figura 9.5 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido en matrices de argón y el espectro simulado a partir de los resultados teóricos.

En la Tabla 9.1 se resumen los resultados obtenidos de acuerdo con la metodología experimental y teórica utilizada, conjuntamente con la asignación propuesta para las bandas.

Los $3N-6=21$ modos normales de vibración de FC(O)OOCF₃ con simetría molecular C_1 son todos modos IR y Raman activos. Para la asignación de los modos normales de vibración se realizaron comparaciones con los estudios reportados para los peróxidos simétricamente sustituidos CF₃OOCF₃ y el FC(O)OOC(O)F. También se compararon los valores de frecuencias armónicas fundamentales y la animación de los vectores de desplazamientos obtenidos con los cálculos teóricos.

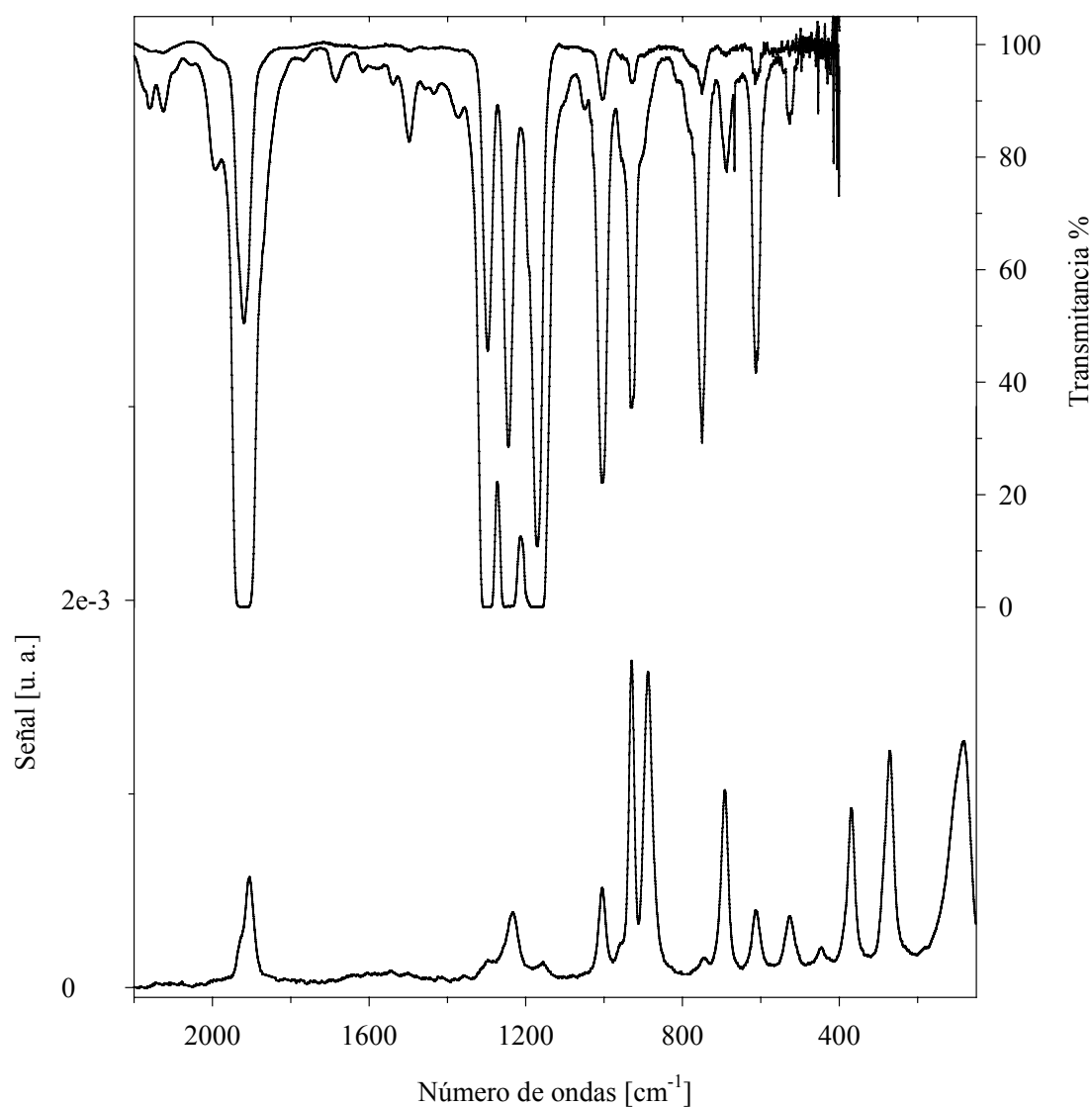


Figura 9.4. Espectros vibracionales de FC(O)OOCF₃. Trazo superior: espectro FTIR del gas, contenido en una celda de 20 cm de longitud, con ventanas de silicio, a presiones de 1,7 y 10,1 mbar con 1 cm⁻¹ de resolución. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido contenido en un tubo de vidrio de 4 mm 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

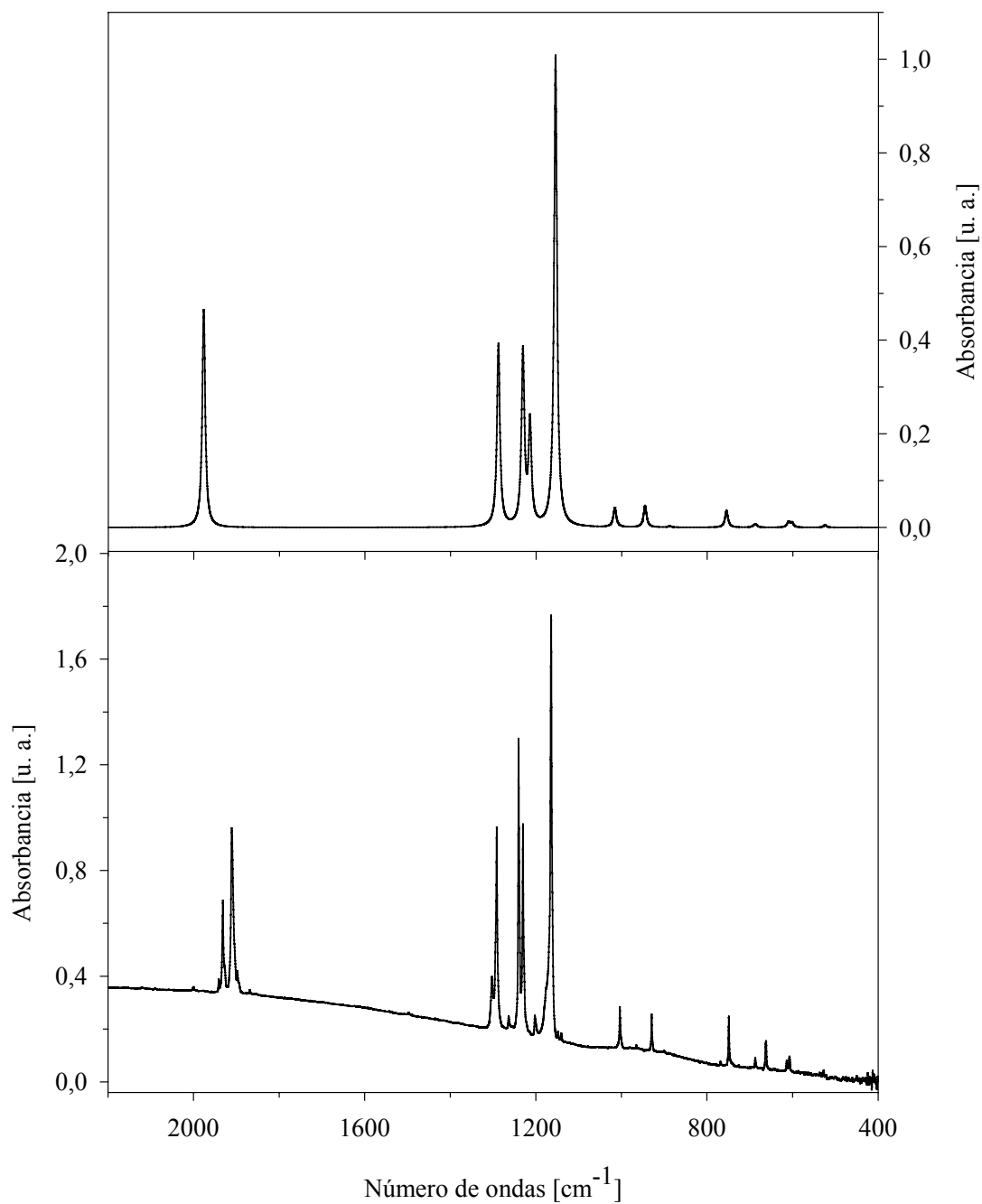


Figura 9.5. Arriba: espectro infrarrojo simulado a partir de los valores teóricos (B3LYP/6-311G*) obtenidos para el conformero syn FC(O)OOCF₃. Abajo: espectro FTIR a 15 K en matriz de argón (relación FC(O)OOCF₃:Ar= 1:1000) depositado a 300 K

Tabla 9.1. Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de FC(O)OOCF₃

Experimental				Teórico ^d		Asignación/ Descripción aproximada
IR gas ^a	Raman ^b	Matrices Ar ^c		syn	anti	
		syn	anti			
3817 (0,3)						2 ν ₁
1920 (32)	1906 s	1932 (22) 1911 (65)	1897(3)	1977 (46)	1954 (50)	ν ₅ + ν ₉ ν ₁ /ν (C=O)
1300 (39)		1292 (47)		1288 (40)	1287 (30)	ν ₂ /ν _s (CF ₃)
1245 (63)	1233 w	1240 (59)	1264(2)	1231 (37)	1252 (48)	ν ₃ /ν _{as} (CF ₃)
		1230 (39)		1214 (21)	1230 (41)	ν ₄ /ν _{as} (CF ₃)
		1203 (3)				2 ν ₁₂
1172 (100)	1155 vw	1165 (100)	1169 ^e	1155 (100)	1155 (75)	ν ₅ /ν (F-C(sp ²))
1005 (5)	1005 m	1003 (7)		1016 (41)	960 (1)	ν ₆ /ν (CF ₃ -O)
930 (3)	930 vs	929 (6)	899(<0,1)	945 (5)	904 (5)	ν ₇ /ν (FC(O)-O)
	888 vs			888 (0,3)	881 (0,4)	ν ₈ /ν (O-O)
751 (4)	744 vw	749 (7)	740(<0,1)	755 (4)	748 (3)	ν ₉ /δ (FC(O)-O)
	692 s			693 (0,2)	686 (0,3)	ν ₁₀ /δ _s (CF ₃)
690 (0,6)				687 (0,7)	675 (1)	ν ₁₁ /δ _{as} (CF ₃)
613 (4)	613 m	613 (2)		610 (1,1)	613 (2,3)	ν ₁₂ /δ _{as} (CF ₃)
		607 (4)		602 (1)	603 (0,5)	ν ₁₃ /δ (O=C-O)
528 (0,3)	527 w	528 (<0,1)		525 (0,5)	532 (0,2)	ν ₁₄ /δ (O=C-F)
	448 vw			444 (0,1)	447 (0,1)	ν ₁₅ /ρ (CF ₃)
	369 m			370 (0,1)	382 (0,2)	ν ₁₆ /ρ (CF ₃)
	271 m			286 (0,1)	275 (0,1)	ν ₁₇ /δ(C(sp ³)-O-O)
				264 (0,2)	264 (0,1)	ν ₁₈ /δ (CF ₃ -O-O)
	85 vs			96 (<0,1)	85 (0,1)	ν ₁₉ /τ (FCO-O)
				69 (<0,1)	68 (<0,1)	ν ₂₀ /τ (CF ₃ -O)
				52 (<0,1)	52 (<0,1)	ν ₂₁ /τ (O-O)

^a Se dan entre paréntesis los valores relativos de absorbancia; ^b Líquido, temperatura ambiente, intensidad de las bandas: vs = muy fuerte; s = fuerte; m = medio; w = débil; vw = muy débil; ^c posición del sitio de matriz más intenso. Los valores de absorbancia integrada se muestran entre paréntesis. La posición de las bandas del conformero anti corresponden a una mezcla Ar/FC(O)OOCF₃ depositada a 240 °C; ^d Modelo teórico B3LYP/6-311G*. En paréntesis se muestra la intensidad relativa respecto al máximo del conformero syn FC(O)OOCF₃, 100 ≡ 867,5 km mol⁻¹, ^e Superpuesta con la absorción del conformero syn.

Debido a los bajos valores de constantes de rotación de FC(O)OOCF₃, las bandas del espectro IR en fase gaseosa no muestran un contorno distintivo. En la zona carbonílica se observa la presencia de una banda a 1920 cm⁻¹ y otras 3 bandas intensas y relativamente anchas centradas en 1300, 1245 y 1172 cm⁻¹.

El espectro Raman muestra la presencia de una banda intensa en la zona del estiramiento carbonílico, a 1906 cm⁻¹. En la región comprendida entre los 1050 y 650 cm⁻¹ se observa una serie de 4 bandas de elevada intensidad. Aquellas centradas en 930 y 744 cm⁻¹ fueron asignadas a los estiramientos C–O correspondientes a ambos extremos del enlace peróxido. Recientemente Man-Hua y colaboradores [24], a partir de un estudio utilizando espectroscopia Raman en una serie de peróxidos de per/poli-fluorodiacilos del tipo R_FC(O)OOC(O)R_F, reportaron una correlación simple entre el valor de la banda del estiramiento O–O y las propiedades electrónicas de los sustituyentes unidos al enlace peróxido, especialmente el efecto inductivo del grupo R_F. Así, puede esperarse que la frecuencia de la banda $\nu(\text{O–O})$ para FC(O)OOCF₃ esté comprendida entre los valores de los correspondientes peróxidos simétricamente sustituidos CF₃OOCF₃ (821 cm⁻¹) [5] y FC(O)OOC(O)F (910 cm⁻¹) [25]. De esta manera, la banda intensa observada a 888 cm⁻¹ en el espectro Raman del FC(O)OOCF₃ en su estado líquido se asigna al modo de estiramiento del enlace peróxido.

9.6 Espectroscopia FTIR de matrices de argón a distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra

El espectro infrarrojo de matrices obtenido con el dispositivo de deposición de muestra a temperatura ambiente es muy rico en bandas y algunas de ellas no pudieron asignarse como pertenecientes al confórmero más estable. Esto puede observarse gráficamente en la Figura 9.5 donde se muestra el espectro IR en matriz de Ar obtenido manteniendo el dispositivo de deposición a temperatura ambiente, conjuntamente con el espectro teórico que resulta de la simulación de los valores obtenidos del cálculo de frecuencias al nivel B3LYP/6-311G*. A partir de estas observaciones puede postularse la presencia de un segundo confórmero menos estable. A fin de contrastar esta hipótesis, se obtuvieron espectros de matrices de

argón a diferentes temperaturas (25, 85, 176, 205, 240, 265, 305 y 330 °C) del dispositivo de deposición de muestra.

De esta manera cinco bandas fueron asignadas al confórmero menos estable, esto es, corresponden a bandas que aumentan su intensidad con el aumento de temperatura. La asignación propuesta posee una muy buena correlación con los valores esperados para esta forma según los cálculos químico cuánticos (Tabla 9.1). De estas bandas, las situadas en la región del estiramiento carbonílico C=O, cerca de los 1900 cm⁻¹ y la región de los estiramientos C(sp²)-F entre 1264 y 1240 cm⁻¹ son las más adecuadas para estudiar posibles cambios conformacionales alrededor del enlace O-C(sp²). En la Figura 9.6 se muestra la variación en las intensidades de las bandas de la región de estiramientos C-F que acompaña el aumento de la temperatura de deposición de la muestra.

Asimismo, se determinaron las relaciones de áreas a distintas temperaturas de deposición para bandas características pertenecientes a ambos confórmeros y se obtuvieron los respectivos gráficos de van't Hoff. El obtenido a partir de las bandas asignadas a los modos de estiramientos carbonílicos para las formas syn y anti de FC(O)OOCF₃ se muestra en la Figura 9.7.

Se determinaron las siguientes propiedades termodinámicas para el equilibrio conformacional de FC(O)OOCF₃: a partir de estos gráficos de van't Hoff se obtiene un valor de diferencia de entalpía $\Delta H^0 = 2,16(22)$ kcal mol⁻¹. Utilizando el valor de diferencia de entropía entre ambos confórmeros ΔS^0 calculado a partir del método B3LYP/6-311G* de 0,23 cal K⁻¹ mol⁻¹ se obtiene un valor de energía libre de Gibbs estándar $\Delta G^0 = 2,09(22)$ kcal mol⁻¹ para la interconversión entre los confórmeros syn y anti de FC(O)OOCF₃. Así, cuando este equilibrio se establece a temperatura ambiente, la concentración relativa de la forma menos estable anti FC(O)OOCF₃ es aproximadamente 3,0 %.

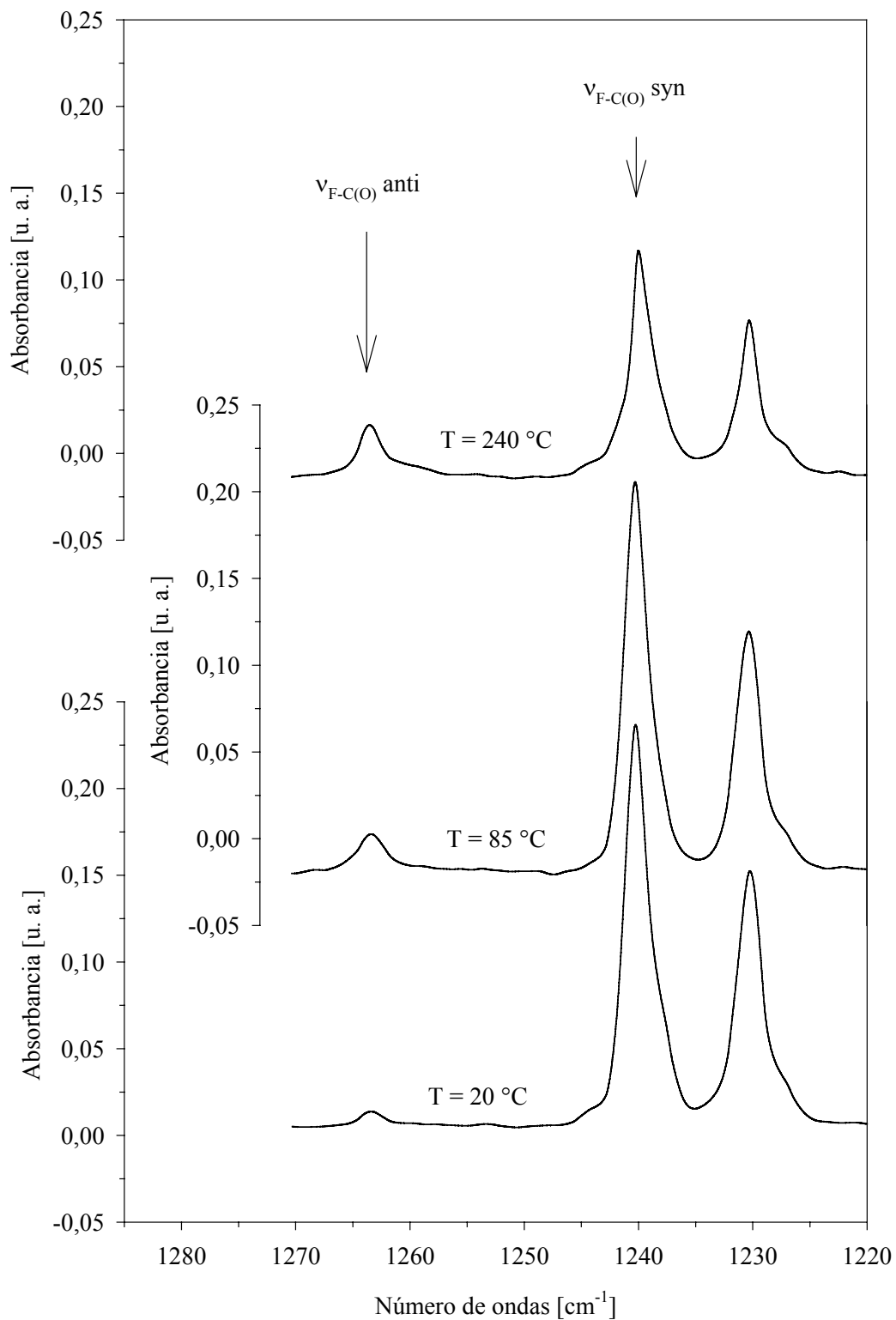


Figura 9.6. Espectros de matriz de argón obtenidos para FC(O)OOCF₃ (relación FC(O)OOCF₃: Ar= 1:1000) para diferentes temperaturas del dispositivo de deposición de muestra en la región del estiramiento $\nu(C-F)$

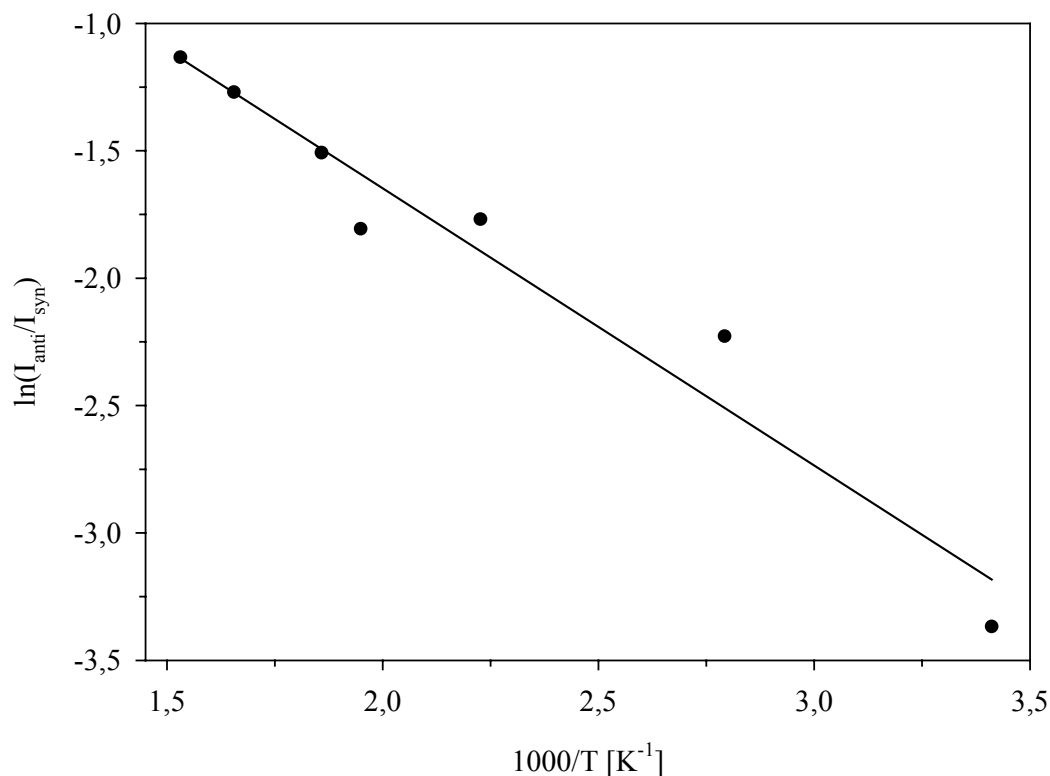


Figura 9.7. Gráfico de van't Hoff para la variación de las intensidades relativas de las bandas $\nu(\text{C}=\text{O})$ con la temperatura. Espectros FTIR de matrices de argón del $\text{FC}(\text{O})\text{OOCF}_3$ depositadas a distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra

9.7 Cálculo de la energía de disociación del enlace peróxido ($\text{D}_{\text{O-O}}$)

En un estudio concerniente al radical $\text{CF}_3\text{O}\cdot$, Arguello y Willner [26], utilizando el mismo arreglo experimental de espectroscopia infrarroja de matrices, reportaron que la pirolisis de $\text{FC}(\text{O})\text{OOCF}_3$ genera radicales $\text{CF}_3\text{O}\cdot$ y $\text{FC}(\text{O})\text{O}\cdot$. Sin embargo, es necesaria la utilización de altas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra para lograr concentraciones apreciables de estos radicales en la matriz. Similarmente, en las presentes experiencias, cuando la temperatura del dispositivo de deposición de muestra supera los $300\text{ }^\circ\text{C}$ se observa la aparición de nuevas bandas en el espectro infrarrojo que pueden ser unívocamente asignadas a estos radicales [26, 27]. La formación de radicales mediante la ruptura de otros enlaces, como $\text{FC}(\text{O})\cdot + \text{CF}_3\text{OO}\cdot$ y/o $\text{FC}(\text{O})\text{OO}\cdot + \cdot\text{CF}_3$ fue excluida ya que en los espectros no

se encontraron bandas que puedan asignarse a estas especies [28]. Surgió así el interés por el estudio de la energía de disociación, D_{O-O} , del enlace peroxido. Se utilizaron dos estrategias de cálculo:

Método 1: Se calculó el ΔH^0 para la reacción de disociación $FC(O)OOCF_3 \rightarrow FC(O)O\cdot + CF_3O\cdot$ como las diferencias de entalpías estándar (H^0) entre productos y reactivos [29]. Se optimizaron las estructuras y se calcularon las frecuencias tanto de $FC(O)OOCF_3$ como de los radicales $FC(O)O\cdot$ y $CF_3O\cdot$, utilizando dos métodos de cálculo provenientes de la Teoría de los Funcionales de la Densidad ((U)B3LYP y (U)B3PW91), con dos conjuntos de funciones bases: por un lado se emplearon una serie de funciones típicas del tipo de Pople hasta el nivel 6-311+G(3df,2p) y por el otro se utilizaron las bases de cálculo propuestas por Dunning cc-pVDZ y aug-cc-pVTZ.

Método 2: Se calculó la entalpía de formación de $FC(O)OOCF_3$ a partir del cálculo (B3LYP/6-311+G(3df) y B3LYP/aug-cc-pVTZ) de la variación de entalpía de reacción isodésmica¹ [30] $CF_3OOCF_3 + FC(O)OOC(O)F \rightarrow 2 FC(O)OOCF_3$ y de las entalpías de formación reportadas para las especies que intervienen en la reacción: -343 ± 3 kcal mol⁻¹ para el CF_3OOCF_3 [31] y $-202,9$ kcal mol⁻¹ para el $FC(O)OOC(O)F$ [32].

En la Tabla 9.2 se muestran los valores de D_{O-O} obtenidos para $FC(O)OOCF_3$ utilizando la primera estrategia de cálculo.

Tabla 9.2. Energías de disociación del enlace peróxido D_{O-O} , en kcal mol⁻¹, para $FC(O)OOCF_3$ calculadas como cambios en la entalpía de reacción $FC(O)OOCF_3 \rightarrow CF_3O\cdot + FC(O)O\cdot$ a 298 K^a

	6-31G*	6-31+G* ^b	6-311+G*	6-311+G(3df)	cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
B3LYP	28,8	–	24,0	26,8	28,1	26,8
B3PW91	29,2	26,9	25,0	28,2	28,1	28,1

^a El radical $CF_3O\cdot$ se optimizó asumiendo una geometría C_s ^b No se alcanzó el criterio de convergencia para $FC(O)OOCF_3$ al nivel de cálculo B3LYP/6-31+G*

¹ En una reacción isodésmica los reactivos y productos contienen el mismo número y tipo de enlace, por lo que los errores debidos a las limitaciones inherentes a la utilización de funciones bases de tamaño limitado y la energía de correlación electrónica tienden a cancelarse.

Se observa que el valor de D_{O-O} muestra una dependencia leve con el conjunto de funciones base utilizado para el cálculo, mostrando convergencia con la utilización de funciones bases extendidas (6-311+G(3df) y aug-cc-pVTZ). Asimismo, se encontraron valores de D_{O-O} menores al nivel B3LYP que los correspondientes calculados al nivel B3PW91 con igual conjunto de funciones bases. El valor de D_{O-O} promedio que se obtiene para ambos métodos utilizando los conjuntos de funciones bases más extendidos es de 27,5 kcal mol⁻¹.

Por otro lado, mediante la utilización del segundo esquema de cálculo se obtuvieron valores de $\Delta H_f^0(298)$ de -273,3 y -273,2 kcal mol⁻¹ para el FC(O)OOCF₃, a los niveles B3LYP/6-311+G(3df) y B3LYP/aug-cc-pVTZ respectivamente, con una incertidumbre sugerida de ± 4 kcal mol⁻¹ [31]. En conjunción con los valores de $\Delta H_f^0(298)$ reportados para los radicales CF₃O· [33] y FC(O)O· [34] de respectivamente -149(2) y -86,0 kcal mol⁻¹, se estimó un valor de 38,2 kcal mol⁻¹ para la energía de disociación del enlace peróxido de FC(O)OOCF₃.

Existe una diferencia importante en el valor de D_{O-O} según la estrategia de cálculo utilizada para su estimación. La comparación con los valores experimentales de energías de disociación de enlace reportados para peróxidos similares sugiere que el segundo método arroja un valor más cercano al valor real. En efecto, los valores experimentales reportados para los peróxidos simétricamente sustituidos, CF₃OOCF₃ y FC(O)OOC(O)F son 47,5 kcal mol⁻¹ [35] y 31 \pm 3 [36] kcal mol⁻¹, respectivamente. Similarmente, el valor experimental de D_{O-O} reportado para el peróxido CF₃OOC(O)OCF₃ es 34 kcal mol⁻¹ [37]. Así, el valor de 38,2 kcal mol⁻¹ para la energía de disociación de enlace del FC(O)OOCF₃ resulta intermedio entre los valores reportados para los análogos peróxido simétricamente sustituidos y similar al de otros peróxidos fluorados.

9.8 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 Å⁻¹, en intervalos de 0,2 Å, se muestra en la Figura 9.8.

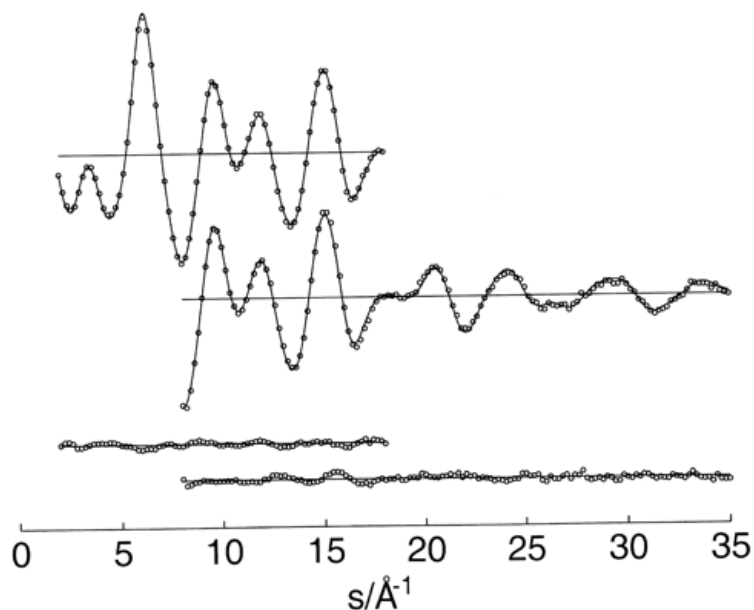


Figura 9.8. Intensidades de difracción moleculares experimentales (···), teóricas (—) y curvas diferencia para FC(O)OOCF₃. Las distancias al plato fotográfico son 25 y 50 cm para las gráficas superior e inferior, respectivamente

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 9.9. En una primera aproximación, se observó que la RDF obtenida experimentalmente es reproducida satisfactoriamente con la sola inclusión de la forma *syn* de FC(O)OOCF₃. Pudo derivarse un modelo estructural preliminar a partir del análisis por cuadrados mínimos de la curva de intensidades moleculares, con el agregado de las siguientes suposiciones: (i) el grupo CF₃ se mantuvo fijo adoptando una simetría local C_{3v} con un posible ángulo de tilt entre el eje C₃ y la dirección del enlace O2–C2. (ii) El extremo de la molécula formado por los átomos FC(O)–O se mantuvo adoptando una conformación plana. (iii) La diferencia entre las distancias de enlace O–C, C1–F1 y las correspondientes al grupo CF₃, y las diferencias entre los ángulos de enlace O–O–C fueron fijada a los valores calculados (MP2/6-311G*) (iv) los ángulos de torsión alrededor de ambos enlaces C–O, como así también el ángulo de enlace O–C1–F1 no fueron refinados. (v) 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 fueron mantenidas fijas en los valores calculados. Los intentos de refinar las amplitudes para las distancias de de no enlace 1,3 -que están

muy poco espaciadas- resultaron en valores muy largos de correlación entre los ángulos de enlace. Con las anteriores suposiciones se refinaron simultáneamente 9 parámetros geométricos (*p1-p9*) y 5 amplitudes vibracionales (*l1-l5*). Se realizaron posteriormente análisis de ajuste para una mezcla de conformeros *syn* y *anti*. Los parámetros geométricos de la forma *anti* se estimaron a partir de los homólogos del conformero *syn*, corregidos de acuerdo a las diferencias mostradas en el cálculo MP2, mientras que las amplitudes vibracionales fueron obtenidas utilizando el método B3LYP. El factor de acuerdo R_{50} ; que se obtiene a partir de las medidas a mayor distancia entre la entrada de muestra y el plato fotográfico (50 cm), y es el más sensible a los cambios conformacionales, decrece muy poco -varía de un valor de 3,92 % a 3,88 %- cuando se agrega una contribución del 4(8) % para la forma *anti*. El error relacionado con este porcentaje se derivó a partir del test de Hamilton basado en el nivel del 1 % de significación. Una contribución del 4(8) % se corresponde con un $\Delta G^0 = 1,9(12)$ kcal mol⁻¹. Como la composición conformacional obtenida mediante las experiencias de matrices fue mucho más precisa, arrojando un valor de 3,0 % para la forma *anti* ($\Delta G^0 = 2,09(22)$ kcal mol⁻¹), para el refinamiento final de la estructura se utilizó este valor.

El ángulo de tilt del grupo CF₃ se define como el ángulo formado por el eje C₃ del grupo CF₃ y la dirección del enlace O2-C2, y puede calcularse a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Tilt (CF}_3\text{)} = \frac{2}{3} [\alpha(\text{F3-C2-O2}) - \alpha(\text{F4-C2-O2})]$$

La orientación del grupo CF₃ respecto al enlace peróxido mostró ser del tipo alternada, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{F2C2-OO}) = 180^\circ$. Según los resultados teóricos (B3LYP/6-311G*), la altura de la barrera potencial que separa a conformaciones alternadas equivalentes adquiere un valor de 4,1 kcal mol⁻¹.

Los parámetros geométricos y amplitudes vibracionales obtenidas para FC(O)OOCF₃ en fase gaseosa se muestran respectivamente en la Tabla 9.3 y Tabla 9.4, junto con los valores calculados al nivel MP2 y B3LYP utilizando el conjunto de funciones base 6-311G*.

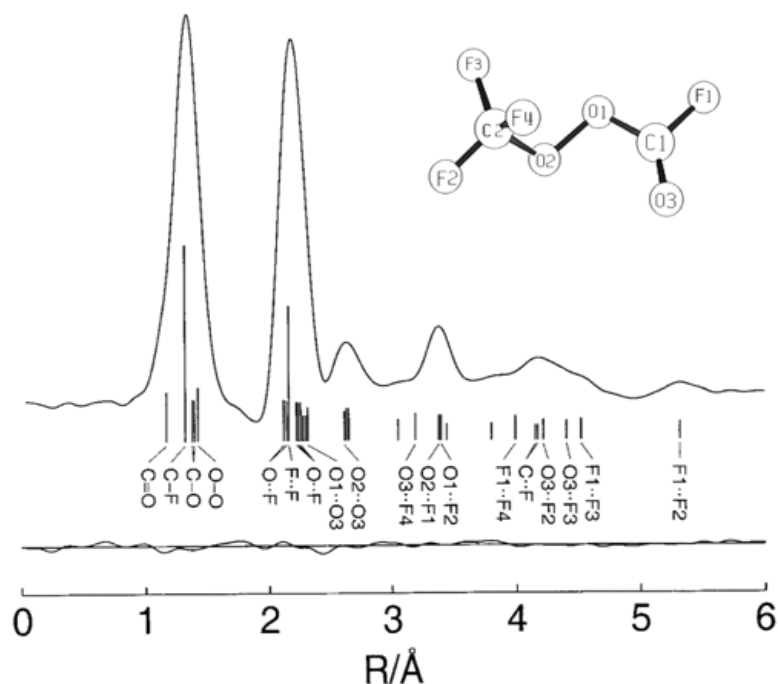


Figura 9.9. Función de distribución radial experimental y curva diferencia para la estructura syn de FC(O)OOCF₃. Las distancias interatómicas se indican con barras verticales

Tabla 9.3. Parámetros geométricos (distancias r_a en Å y ángulos en grados) derivados del análisis de difracción de electrones en fase gaseosa y de cálculos químico cuánticos para syn FC(O)OOCF₃.

	GED ^a		MP2 ^b	B3LYP ^b
O1–O2	1,422(15)	<i>p</i> 1	1,432	1,440
O1–C1	1,376(11)	<i>p</i> 2	1,369	1,368
O2–C2	1,393(11) ^c	<i>p</i> 2	1,386	1,391
C=O	1,186(8)	<i>p</i> 3	1,177	1,172
(C2–F) _{promedio}	1,319(4)	<i>p</i> 4	1,322	1,329
C1–F1	1,319(4) ^c	<i>p</i> 4	1,322	1,328
O1–O2–C1	106,7(9)	<i>p</i> 5	106,3	107,2
O2–O1–C1	108,5(9) ^c	<i>p</i> 5	108,2	108,9
O1–C1=O3	129,6(13)	<i>p</i> 6	129,8	130,0
O1–C1–F1	103,4 ^d		103,4	103,6
F–C2–F	110,0(9)	<i>p</i> 7	110,2	110,1
tilt (CF ₃) ^e	4,4(14)	<i>p</i> 8	4,9	5,0
δ(OO–C(O))	–2,8 ^d		–2,8	–2,9
δ(OO–CF ₂)	180,7 ^d		180,7	180,8
δ(CO–OC)	111,2 (48)	<i>p</i> 9	108,7	113,4

^a El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ . Para la numeración de los átomos ver Figura 9.9 ^b conjunto de funciones base 6-311G*, ^c La diferencia con los valores previos correspondientes se fijó al valor calculado (MP2/6-311G*), ^d Sin refinar ^e Ángulo de tilt entre el eje C₃ del grupo CF₃ y la dirección del enlace O2–C2 apartándose del enlace O–O.

Tabla 9.4. Distancias interatómicas (Å) y amplitudes vibracionales experimentales en fase gaseosa y calculadas para el conformero syn de FC(O)OOCF₃

	Distancia	Amplitud	
		GED ^a	B3LYP ^b
C=O	1,17	0,036 ^c	0,036
C-F	1,32	0,044(3)	0,045
O-C	1,38 – 1,39	0,047(3)	0,048
O1-O2	1,42	0,047(3)	0,048
O1...F1	2,12	0,057 ^c	0,057
O2...F	2,15 – 2,24	0,058 ^c	0,058
F1...F2	2,16	0,056 ^c	0,056
O3...F1	2,23	0,050 ^c	0,050
O1...C2	2,26	0,063 ^c	0,063
O2...C1	2,27	0,067 ^c	0,067
O1...O3	2,30	0,051 ^c	0,051
O2...O3	2,61	0,093 ^c	0,093
O1...F3	2,64	0,124(13)	0,130
C1...F4	3,05	0,255(99)	0,250
C1...C2	3,14	0,124(13)	0,130
O3...F4	3,19	0,400 ^c	0,400
O2...F1	3,39	0,061(9)	0,060
O1...F2	2,39	0,061(9)	0,061
C2...O3	3,45	0,172(48)	0,215
C1...F3	3,81	0,165 ^c	0,165
F1...F4	3,99	0,255(99)	0,250
C2...F1	4,16	0,124(13)	0,121
C1...F2	4,17	0,124(13)	0,133
O3...F2	4,23	0,255(99)	0,230
O3...F3	4,41	0,172(48)	0,204
F1...F3	4,53	0,172(48)	0,201
F1...F2	5,32	0,109 ^c	0,109

^a El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ , Para la numeración de los átomos ver Figura 9.9, ^b conjunto de funciones base 6-311G*, ^c Sin refinar.

9.9 Análisis de NBO

Las propiedades estructurales y conformacionales encontradas para el FC(O)OOCF₃ concuerdan en general con aquellas reportadas previamente para el

análogo disulfuro, FC(O)SSCF₃. En efecto, ambas moléculas presentan una estructura de tipo gauche alrededor del enlace central y la conformación syn ($\delta(\text{YY}-\text{C}(\text{O}))$, Y= O, S iguales a 0°) es preferida respecto a la conformación anti ($\delta(\text{YY}-\text{C}(\text{O}))$, Y= O, S iguales a 180°).

Se realizó una evaluación de las energías de interacción anoméricas y mesoméricas de ambas especies focalizando el análisis en las energías de estabilización concernientes al fragmento $-\text{YC}(\text{O})\text{F}$ (Y= O, S), esto es, tendiente al estudio de la preferencia conformacional por la forma syn en ambas moléculas. Se evaluaron las interacciones donante \rightarrow aceptor del tipo anomérico $\text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}=\text{O}}^*$ y $\text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{F}}^*$ y las interacciones de resonancia $\text{lp}\pi_{\text{Y}} \rightarrow \pi_{\text{C}=\text{O}}^*$ para ambas conformaciones. Se realizaron cálculos químico cuánticos de análisis poblacional NBO al nivel B3LYP/6-311G*, y los resultados se muestran en la Tabla 9.5.

Tabla 9.5. Energías de interacción (kcal mol⁻¹) relevantes para las conformaciones syn y anti de las especies peróxido y disulfuro de trifluorometilo y fluorocarbonilo, calculadas al nivel B3LYP/6-311G*

	FC(O)OOCF ₃		FC(O)SSCF ₃	
	syn	anti	syn	anti
$\text{lp}\pi_{\text{Y}} \rightarrow \pi_{\text{C}=\text{O}}^*$	32,60	36,23	25,84	24,98
$\text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}=\text{O}}^*$	5,04	1,47	3,58	–
$\text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{X}}^*$	–	4,08	–	0,82
$\Delta\text{Anomérico}^a$	0,51		–2,76	
$\Delta\text{Mesomérico}$	3,63		–0,86	
$^*\Delta\text{Total}$	4,14		–3,62	
ΔE	1,14		1,11	

^a $\Delta\text{Anomérico} = (\text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{F}}^* + \text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}=\text{O}}^*)_{\text{anti}} - (\text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{F}}^* + \text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}=\text{O}}^*)_{\text{syn}}$. ^b $(\text{lp}\pi_{\text{Y}} \rightarrow \pi_{\text{C}=\text{O}}^*)_{\text{anti}} - (\text{lp}\pi_{\text{Y}} \rightarrow \pi_{\text{C}=\text{O}}^*)_{\text{syn}}$. $\Delta\text{Total}^c = \Delta\text{Anomérico} + \Delta\text{Mesomérico}$.

Mientras que los resultados de los cálculos NBO obtenidos para el FC(O)SSCF₃ son cualitativamente correctos, con una mayor energía de interacción donante \rightarrow aceptor para la conformación más estable, no se observó acuerdo para el caso del análogo peróxido. Extrañamente, el aporte del efecto mesomérico (estimado mediante la interacción resonante del orbital no enlazante ocupado por un par libre del átomo de oxígeno y el orbital antienlazante $\pi_{\text{C}=\text{O}}^*$) mostró una marcada preferencia por la forma anti de FC(O)OOCF₃. Las interacciones debidas al efecto anomérico son

similares para ambas formas, mostrando una leve preferencia para la forma menos estable.

La curva de energía potencial calculada (B3LYP/6-311G*) para la variación del ángulo diedro $\delta(\text{SS-C(O)})$ de FC(O)SSCF₃ muestra una barrera de rotación de 8,8 kcal mol⁻¹ (Figura 9.2), que resultó menor a la respectiva barrera para el caso de FC(O)OOCF₃, de aproximadamente 10,9 kcal mol⁻¹. Este resultado es bastante inesperado, por cuanto se acepta que las especies XOC(O) poseen menores barreras de rotación alrededor del enlace O-C que sus análogos XSC(O) alrededor del enlace S-C.

9.10 Conclusiones

La utilización de espectros vibracionales conjuntamente con la asistencia de cálculos químico cuánticos permiten asegurar que la conformación syn es la forma más estable de FC(O)OOCF₃. Mediante la medida de espectros infrarrojo en matrices de argón utilizando diferentes temperaturas de deposición de muestra fue posible la asignación de bandas pertenecientes a la forma menos estable, caracterizada por la orientación anti del enlace C=O y O-O. El valor de $\Delta G^0 = 2,03$ kcal mol⁻¹ derivado de cálculos químico cuánticos al nivel MP2/6-311G* está en excelente acuerdo con el valor experimental obtenido de los espectros infrarrojos en matrices de argón a distintas temperaturas de deposición de muestra, de 2,09(22) kcal mol⁻¹.

La estructura encontrada para el FC(O)OOCF₃ mostró algunas características interesantes, a saber:

- 1) El valor experimental del ángulo diedro $\delta(\text{CO-OC}) = 111(5)^\circ$ para el FC(O)OOCF₃ es intermedio a aquellos encontrados para los peróxidos simétricamente sustituidos. El FC(O)OOC(O)F, con ambos carbonos con hibridación sp² tiene un $\delta(\text{CO-OC}) = 83,5(14)^\circ$ [7] mientras el CF₃OOCF₃, con ambos carbonos con hibridización sp³ presenta un $\delta(\text{CO-OC}) = 123(4)^\circ$ [5]. Los valores teóricos predichos por ambos aproximaciones utilizadas concuerdan con el valor determinado experimentalmente. Asimismo, el valor de $\delta(\text{CO-ON})$ para el peróxido CF₃OONO₂ -molécula isoelectrónica con FC(O)OOCF₃- es de 105,1(16)° [38].

- 2) El valor de la distancia del enlace peróxido O–O en FC(O)OOCF₃ de 1,422(15) Å es similar, dentro del error experimental, a los valores hallados para CF₃OOCF₃ (1,419(20) Å), CF₃OONO₂ (1,414(8) Å) y FC(O)OOC(O)F (1,419(9) Å). Estas distancias de enlace son menores a las reportadas para el compuesto más sencillo de la serie de los peróxidos, HOOH (1,475(4) Å) o aún para el caso de CH₃OOCH₃ (1,457(12) Å).

9.11 Referencias

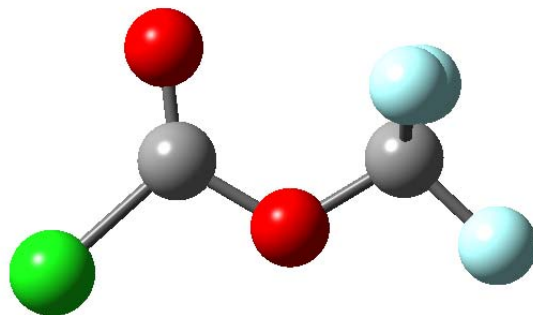
- [1] Koput, J., On the r^{0*} structure and the torsional potential function of hydrogen peroxide. *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, 115, (2), 438-441.
- [2] Winnewisser, G., Millimeter-Wave Rotational Spectrum of HSSD. rQ^0 -Branch. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, 41, 534-547.
- [3] Hass, B.; Oberhammer, H., Gas-phase structure of dimethyl peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, (21), 6146-6149.
- [4] Yokozeki, A.; Bauer, S. H., Structures of dimethyl disulfide and methyl ethyl disulfide, determined by gas-phase electron diffraction. A vibrational analysis for mean square amplitudes. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, (6), 618-625.
- [5] Marsden, C. J.; Bartell, L. S.; Diodati, F. P., Electron diffraction study of the molecular structure of bis(trifluoromethyl)peroxide. *J. Mol. Struct.* **1977**, 39, (2), 253-262.
- [6] Marsden, C. J.; Beagley, B., Molecular structure of bis(trifluoromethyl)disulphide by gas electron diffraction. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1981**, 2, 2213-2221.
- [7] Mack, H.-G.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H., Bis(fluorocarbonyl) Peroxide; an Unusual Molecular Structure. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, (9), 1145-1146.
- [8] 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.

-
- [9] Hedberg, L.; Hedberg, K.; Eller, P. G.; Ryan, R. R., Dioxygen difluoride: electron diffraction investigation of the molecular structure in the gas. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, (2), 232.
- [10] Marsden, C. J.; Oberhammer, H.; Losking, O.; Willner, H., The geometric structures of the disulphur difluoride isomers: an experimental and ab initio study. *J. Mol. Struct.* **1989**, 193, 233-245.
- [11] Birk, M.; Friedl, R. A.; Cohen, E. A.; Pickett, H. M.; Sander, S. P., The rotational spectrum and structure of chlorine peroxide. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, (11), 6588-6597.
- [12] Marsden, C. J.; Brown, R. D.; Godfrey, P. D., Microwave spectrum and molecular structure of disulphur dichloride, S₂Cl₂. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 399-401.
- [13] 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.
- [14] Cauble, R.; Cady, G. H., Fluorocarbonyl Hypofluorite. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, (20), 5161-5162.
- [15] Cauble, R. L.; Cady, G. H., Fluorocarbonyl Trifluoromethyl Peroxide. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, (5), 2099-2100.
- [16] Talbott, R. L., Fluorocarbon Peroxides. Novel peroxides Prepared from Bis(fluoroformyl) Peroxide. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, (5), 2095-2099.
- [17] Anderson, L. R.; Fox, W. B., A New Preparation for Trifluoromethyl Fluoroformyl Peroxide and Bis(trifluoromethyl) Trioxide. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, (9), 2182-2183.
- [18] DesMarteau, D. D., The Reaction of Bis(fluoroxy)difluoromethane with Cesium Trifluoromethoxide. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, (9), 2179-2181.
- [19] Pilipovich, D.; Schack, C. J.; Wilson, R. D., Chemistry of Bis(fluoroformyl) Peroxide. Isomerization and Disproportionation. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, (10), 2531-2534.
- [20] Aymonino, P. J.; Blesa, M. A., Obtention of perfluoromethyl peroxofluoroformate by photolysis of perfluorocyclobutanone-fluorine-oxygen mixture. *An. Asoc. Quím. Argent.* **1970**, 58, 27-30.

-
- [21] Huang, Q.; DesMarteau, D., The reaction of difluorodioxirane with caesium trifluoromethoxide. *Chem. Commun.* **1999**, 1671-1672.
- [22] Tonmuphean, S.; Parasuk, V.; Karpfen, A., The torsional Potential of Dimethyl Peroxide: Still a Difficult Case for Theory. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, (2), 438-446.
- [23] Oberhammer, H., Molecular structures and conformations: Experiment and theory. *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 123-128.
- [24] Man-Hua, S.; Yu, Z.; Yan-Ling, Q.; Zi-Ying, Z.; Cheng-Xue, Z., Raman spectral studies on per/poly fluorodiacyl peroxides. *J. Fluorine Chem.* **2001**, 109, 129-130.
- [25] Della Védova, C. O.; Mack, H. G., The vibrational spectra of a simple peroxide: FC(O)OOC(O)F. *J. Mol. Struct.* **1992**, 274, 25-32.
- [26] Argüello, G. A.; Grothe, H.; Kronberg, M.; Willner, H.; Mack, H. G., IR and Visible Absorption Spectrum of the Fluoroformyloxyl Radical, FCO₂·, Isolated in Inert Gas Matrices. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, (49), 17525-17531.
- [27] Argüello, G. A.; Willner, H., IR and UV Absorption Spectrum of the Trifluoromethoxy Radical, CF₃O·, Isolated in Rare Gas Matrices. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, (14), 3466-3470.
- [28] Sander, S.; Pernice, H.; Willner, H., IR and UV Spectra of the Matrix-Isolated Peroxy Radicals CF₃OO·, trans-FC(O)OO·, and cis-FC(O)OO·. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, (19), 3645-3653.
- [29] Schlegel, H. B., Heats of formation of fluorine-substituted silylenes, silyl radicals, and silanes. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, (25), 6254-6258.
- [30] Hehre, W. J.; Radom, L.; von Ragué Schleyer, P.; Pople, J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; New York, 1986.
- [31] DeMore, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation Number 12. *J.P.L. Publ.* **1997**, 97, (4).
- [32] Badenes, M. P.; Castellano, E.; Cobos, C. J.; Croce, A. E.; Tucceri, M. E., Rate coefficient for the reaction FCO + FC(O)O₂ → 2FC(O)O at 296 K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 303, (5-6), 482-488.

-
- [33] Schneider, W. F.; Wallington, T. J., Thermochemistry of COF₂ and Related Compounds. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (31), 7448-7451.
- [34] Dibble, T. S.; Francisco, J. S., Determination of the Heats of Formation of FC(O)O and FC(O)OH. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (45), 11694-11696.
- [35] Reints, W.; Pratt, D. A.; Korth, H. G.; Mulder, P., O-O Bond Dissociation Enthalpy in Di(trifluoromethyl) Peroxide (CF₃OOCF₃) as Determined by Very Low Pressure Pyrolysis. Density Functional Theory Computations on O-O and O-H bonds in (Fluorinated) Derivatives. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, (46), 10713-10720.
- [36] Arvia, A. J.; Aymonino, P. J.; Schumacher, H. J., *Z. Physik. Chem. NF* **1961**, 28, 393.
- [37] Burgos Paci, M. Estudios teóricos y experimentales de compuestos fluorados de importancia atmosférica. Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, 2003.
- [38] Kopitzky, R.; Willner, H.; Mack, H.-G.; Pfeiffer, A.; Oberhammer, H., IR and UV Absorption Cross Sections, Vibrational Analysis, and the Molecular Structure of Trifluoromethyl Peroxynitrate, CF₃OONO₂. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, (24), 6208-6213.

10. CLOROFORMIATO DE TRIFLUOROMETILO, ClC(O)OCF_3



10.1 Motivación

Las propiedades estructurales y conformacionales del clorotioformiato de trifluorometilo; ClC(O)SCF₃, fueron estudiadas en nuestro grupo de trabajo durante la realización de la tesis doctoral de la Dra. Gobbato. Estudios experimentales, complementados con métodos de la química computacional arrojaron como resultado que la geometría de la molécula puede caracterizarse como perteneciente al grupo puntual C_s, siendo la forma *syn* (orientación del enlace C=O *syn*periplanar respecto al enlace S–C), con un ángulo diedro $\delta(\text{C(O)}-\text{SC})=0^\circ$, la única conformación presente a temperatura ambiente [1].

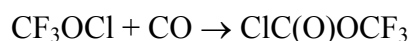
Por otro lado, recientemente se reportaron estudios estructurales y conformacionales de las especies formiato y fluoroformiato de trifluorometilo, XC(O)OCF₃, X= H, F [2]. La especie HC(O)OCF₃, recibió en los últimos años una importante atención por parte de investigadores dedicados al estudio de fenómenos relacionados con la química atmosférica, por cuanto sería un importante producto de la oxidación atmosférica de éteres fluorados, específicamente de CF₃OCH₃ (E143a) [3, 4]. Wallington y colaboradores [4], reportaron un estudio teórico acerca de la estabilidad conformacional de HC(O)OCF₃, en el cual la forma *syn* resultó ser aproximadamente 1 kcal mol⁻¹ más estable que la conformación *anti* [5]. La presencia de ambas formas en equilibrio a temperatura ambiente fue confirmada mediante espectroscopia infrarroja de la sustancia en fase gaseosa [6]. Similarmente, se encontró que el conformero *syn* ($\delta(\text{C(O)}-\text{OC})=0^\circ$) de FC(O)OCF₃ es la forma más estable a temperatura ambiente, con una contribución de aproximadamente 4 % de la forma *anti* ($\delta(\text{C(O)}-\text{OC})=180^\circ$). La investigación de marras resultó una elegante culminación de los trabajos pioneros acerca de FC(O)OCF₃ llevados a cabo desde los años '60 en La Plata por el Prof. Emer. Dr. Aymonino [7, 8].

En vista de estos resultados pareció interesante el estudio estructural y conformacional del compuesto cloroformiato de trifluorometilo, ClC(O)OCF₃. La extensa información experimental disponible para el análogo tioformiato ofrece un marco adecuado para el estudio del efecto que ejerce el calcógeno (azufre u oxígeno) unido al carbono carbonílico en la estructura molecular y en la preferencia conformacional. Asimismo, los resultados obtenidos para los análogos formiato y

fluoroformiato, ofrecen la oportunidad para estudiar influencias similares ejercidas por el átomo restante unido al doble enlace carbonilo.

10.2 Introducción

La síntesis de ClC(O)OCF₃ fue reportada en el año 1969 de manera simultánea por dos grupos de químicos inorgánicos relacionados con la química del flúor [9, 10]. El mecanismo de reacción involucra probablemente la participación de radicales CF₃O· y Cl·, sin embargo, la reacción global puede representarse en forma directa por la siguiente reacción:



La sustancia se presenta a temperatura ambiente como un líquido de color amarillo pálido. El compuesto fue caracterizado mediante sus espectros infrarrojo, de masas y de Resonancia Magnética Nuclear de ¹⁹F.

Si bien se ha reconocido que los cloroformiatos en general y ClC(O)OCF₃ en particular, son compuestos que tienen aplicación como catalizadores en reacciones de polimerización de compuestos insaturados y en la preparación de policarbonatos, poliésteres y polímeros del formaldehído [11], no se han reportado estudios posteriores acerca de sus propiedades químicas, fisicoquímicas ni espectroscópicas.

10.3 Síntesis

El compuesto ClC(O)OCF₃ se sintetizó siguiendo el método reportado en la referencia 9. Una experiencia típica se detalla a continuación: se condensaron 6 mmol de CF₃OCl en un reactor de acero de 60 cm³ de capacidad mantenido a -197 °C. Seguidamente se adicionó un exceso de CO (Linde, Munich, Alemania), se permitió que el reactor alcanzase lentamente los -20 °C y se mantuvo en este valor de temperatura durante aproximadamente 10 horas (toda una noche). Luego de transcurrido este tiempo se eliminó el exceso de CO mediante el bombeo del contenido del recipiente de reacción mantenido a -197 °C. Los productos se separaron en una línea de vacío utilizando el método de condensaciones sucesivas “trampa a trampa”, con las trampas en “U” mantenidas en baños refrigerantes a temperaturas de -90, -110 y -197 °C. El producto principal fue obtenido en la segunda trampa. El

rendimiento de la reacción fue cercano al 100%. La pureza de la sustancia se determinó por la comparación del espectro de IR obtenido en fase gaseosa y de ¹⁹F RMN de ClC(O)OCF₃, reportados en literatura [9].

El reactivo hipoclorito de trifluorometilo; CF₃OCl, fue sintetizado por reacción de fluoruro de carbonilo; OCF₂ (Messer Griesheim), y Fluoruro de cloro (I); ClF, en presencia de un catalizador de CsF (p.a. Fluka) a -20 °C utilizando un reactor metálico que permitió alcanzar altas presiones [12]. Luego de 10 horas de reacción, los productos se separaron en una línea de vacío utilizando el método de condensaciones sucesivas “trampa a trampa”, con las trampas en “U” mantenidas a -100, -140 y -197 °C. El producto principal fue obtenido en la segunda trampa.

10.4 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear

Se midió por primera vez el espectro de ¹³C RMN para ClC(O)OCF₃. La medida se realizó según el método del estándar externo a -70 °C. El espectro mostró dos señales (cuartetos) a 118,6 y 143,4 ppm debidas a los grupos CF₃ y C=O, respectivamente. Las constantes de acoplamiento medidas fueron ¹J_{CF}= 270,6 Hz y ³J_{CF}= 1,9 Hz. Como resultados de esperar, estos valores de constantes de acoplamiento fueron iguales a los obtenidos a partir de las líneas satélites de ¹³C del espectro de ¹⁹F RMN. Los resultados mostraron acuerdo con aquellos reportados para sustancias conteniendo el grupo perfluorometóxido; CF₃O- [13].

10.5 Análisis teórico del espacio conformacional

La molécula presenta dos ángulos de torsión, uno de ellos alrededor del enlace simple C(sp²)-O y el otro alrededor del enlace simple O-C(sp³). Este último presenta menor interés desde el punto de vista conformacional, mostrando un mínimo para valores del ángulo diedro correspondiente a una conformación de tipo alternada entre los enlaces C-F del grupo CF₃ y el enlace carbonílico (C=O) (*vide infra*).

De manera similar a lo reportado para las especies relacionadas XC(O)OCF₃, X= H [5], F [2], se espera la presencia de dos conformeros estables para la rotación alrededor del enlace C(sp²)-O. Éstos corresponden a las formas *syn* y *anti*, para las cuales el valor de los ángulos diedro alrededor de este enlace δ(C(O)-OC), valen 0 y

180 grados, respectivamente. La representación esquemática de estas dos formas puede verse en la figura siguiente (Figura 10.1).

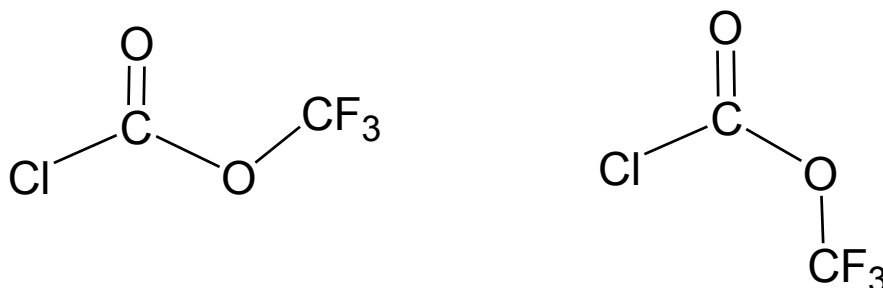


Figura 10.1. Representación esquemática de las formas syn (izquierda) y anti (derecha) para ClC(O)OCF₃

La curva de energía potencial originada por la variación del ángulo diedro $\delta(\text{C}(\text{O})-\text{OC})$ en pasos de 30°, que se obtuvo utilizando el método B3LYP/6-311G* se muestra en la Figura 10.2.

Así, de acuerdo con lo esperado, el análisis de los cálculos computacionales mostró la presencia de sólo dos mínimos en la superficie de energía potencial, ambos con simetría molecular plana, pertenecientes al grupo puntual C_s . El confórmero de menor energía corresponde a la forma syn, mientras que el segundo mínimo corresponde a la conformación anti de ClC(O)OCF₃. El valor calculado para la diferencia de energía entre ambas formas según el método B3LYP/6-311G* fue de 3,98 kcal mol⁻¹. Posteriormente se realizaron cálculos a los niveles HF y MP2 utilizando el mismo conjunto de funciones bases, obteniéndose valores de ΔE aún mayores que en el caso anterior: 5,66 y 5,13 kcal mol⁻¹ para los métodos HF y MP2 respectivamente. Los valores para las diferencias de energías libres de Gibbs estándar obtenidos a partir de estas mismas aproximaciones teóricas son similares a los valores de ΔE . Así, de acuerdo con la distribución poblacional de Boltzmann, la contribución a las propiedades termodinámicas de ClC(O)OCF₃ debida a la forma menos estable anti a temperatura ambiente, es demasiado baja como para que este rotámero pueda ser observado experimentalmente utilizando técnicas que analicen la fase gaseosa.

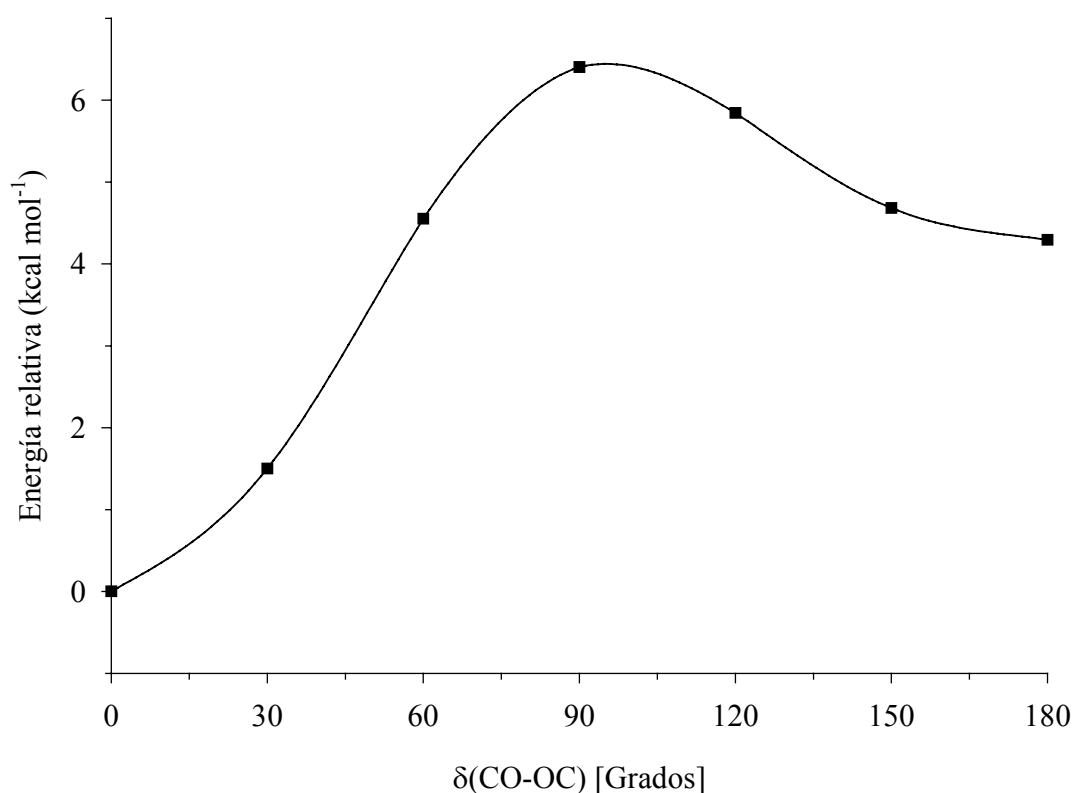


Figura 10.2. Curva de energía potencial de CIC(O)OCF₃ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{C(O)-OC})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-311G*

10.6 Estudio Vibracional

Aunque en los trabajos primigenios de la síntesis del compuesto se reportó el espectro IR de la especie en fase gaseosa, sólo se utilizó esta información como un criterio de pureza de la muestra, sin que existiese análisis alguno, ni asignación de las bandas [9, 10]. Si bien el estudio de las propiedades vibracionales de CIC(O)OCF₃ tiene un interés *per se*; ya que se trata de una molécula relativamente sencilla para la cual estas propiedades permanecen desconocidas, en el contexto del presente trabajo, la medición y análisis; tanto del espectro infrarrojo como Raman con la concomitante asignación de bandas, resulta insoslayable.

Se midió el espectro FTIR de la sustancia en fase gaseosa en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹ y el espectro FT-Raman de la sustancia en estado líquido, los cuales se muestran en la Figura 10.3.

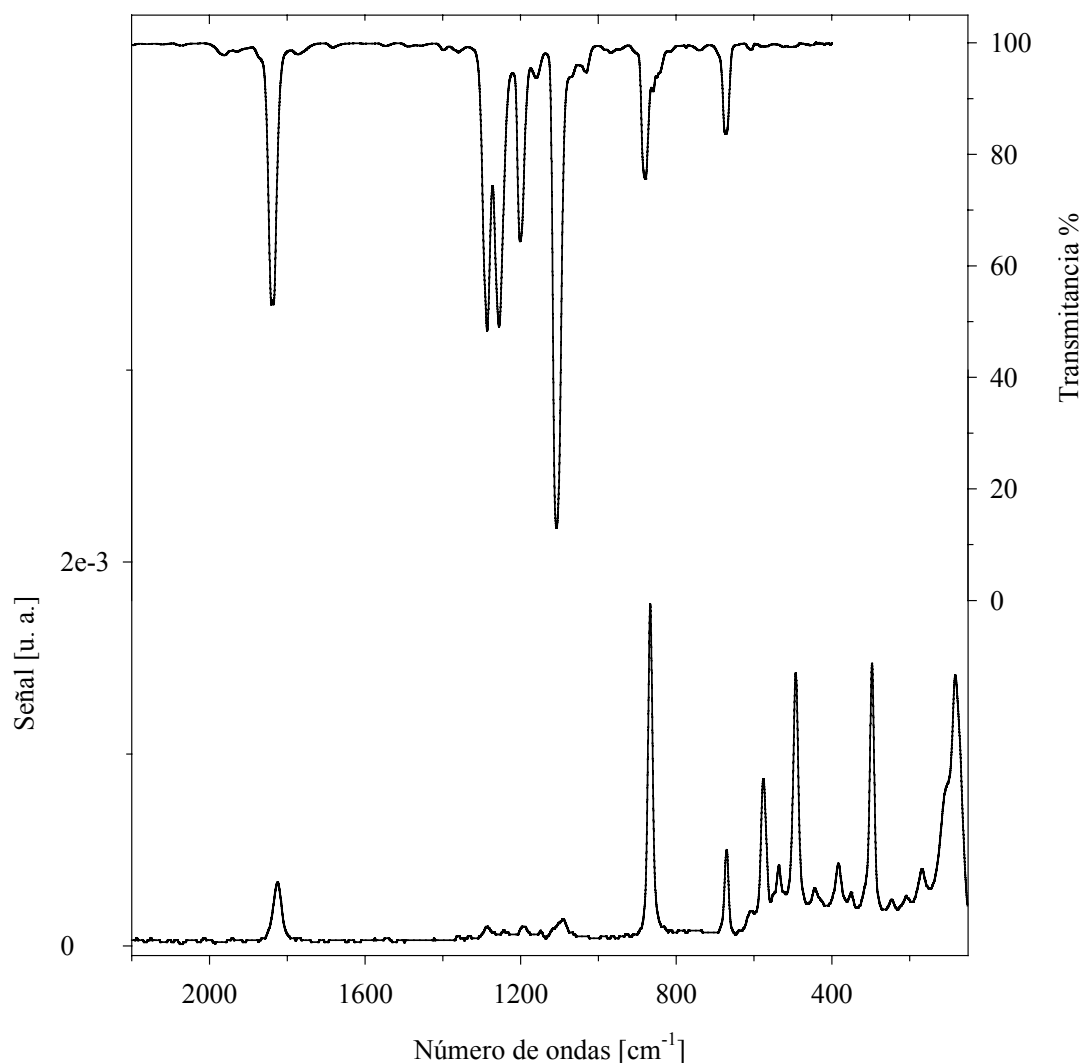


Figura 10.3. Espectros vibracionales de CIC(O)OCF₃. Trazo superior: espectro FTIR del gas, contenido en una celda de 20 cm de longitud, con ventanas de silicio, presión 3 mbar y 1 cm⁻¹ de resolución. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio de 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

A fin de analizar el espectro infrarrojo de la especie con un mayor detalle, se se midió también el espectro de la sustancia aislada en una matriz de argón (relación CIC(O)OCF₃:Ar de 1:1000) a temperaturas criogénicas, cercanas a 15 K. Se calcularon los números de onda de los modos normales de vibración utilizando el método de cálculo B3LYP/6-311G*.

Los $3N-6=18$ modos normales de vibración del conformero más estable de CIC(O)OCF₃, perteneciente al grupo puntual de simetría C_s , son activos tanto en los espectros IR como Raman y pueden clasificarse en 12 modos de vibración en-el-plano (de simetría A') y 6 modos fuera-del-plano (de simetría A''). En la Tabla 10.1 se muestran los valores experimentales y calculados, como así también la asignación propuesta para las bandas observadas. Asimismo, en la Figura 10.4 se muestra el espectro IR de matriz y el espectro simulado a partir de los valores de frecuencias e intensidades predichos por el cálculo teórico.

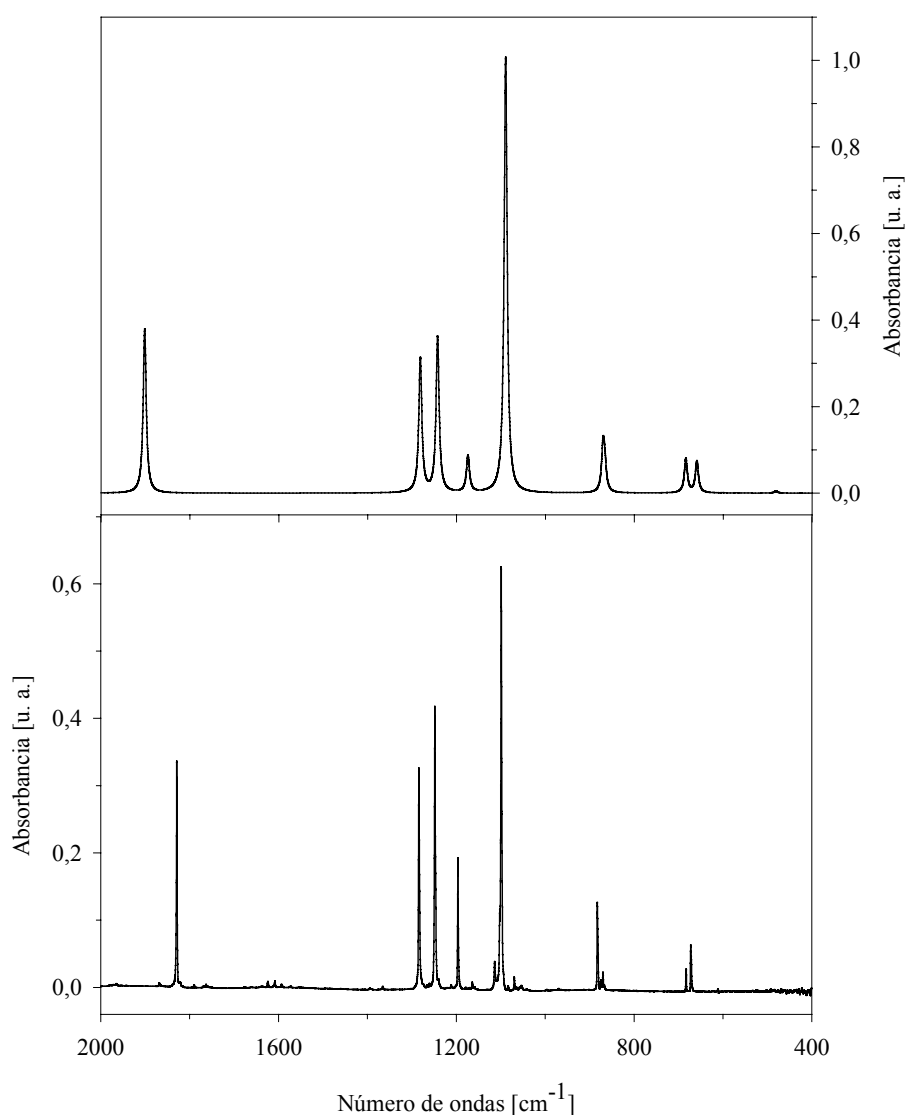


Figura 10.4. Arriba: espectro infrarrojo simulado a partir de los valores teóricos (B3LYP/6-311G*) obtenidos para el conformero syn CIC(O)OCF₃. Abajo: espectro FTIR a 15 K de CIC(O)OCF₃ diluido en matriz de argón (relación CIC(O)OCF₃:Ar= 1:1000) depositado a 300 K

Tabla 10.1. Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de CIC(O)OCF₃

Experimental				Teórico ^e		Δs ^f		Simetría/ Asignación/ Descripción aproximada
IR gas ^a	Raman ^b	Matrices de Ar ^c		syn	anti	Exp.	Calc.	
		syn	anti					
3656 (0,5)								2 × ν ₁ (3674)
2200 (0,4)								2 × ν ₄ (2212)
1837 (34) ^g	1824 s	1829 (39)	1838	1902 (38)	1911 (82)	-9	-9	A'/ ν ₁ / ν (C=O)
1771 (1.2)								ν ₄ + ν ₇ (1778)
1286 (38)	1286 vw	1284 (36)	1280	1281 (31)	1276 (100)	4	5	A'/ ν ₂ / ν _{as} (CF ₃)
1199 (24)	1193 vw	1196 (23)	1204	1174 (8)	1182 (97)	-8	-9	A'/ ν ₃ / ν _s (CF ₃)
1106 (100)	1090 vw	1099 (100)	1113	1089 (100)	1103 (80)	-14	-14	A'/ ν ₄ / ν _{as} (C-O-C)
879 (17)	867 vs	882 (15)	913	870 (11)	896 (37)	-31	-26	A'/ ν ₅ / ν _s (C-O-C)
850 (3)				866 (5)	741 (9)			A'/ ν ₆ / ν (C-Cl)
672 (13)	671 m	672 (13)		659 (7)	653 (4)			A'/ ν ₇ / δ _s (CF ₃)
	576 s			570 (0,1)	531 (3)			A'/ ν ₈ / δ _{as} (CF ₃)
	492 s			481 (0,5)	489 (0,6)			A'/ ν ₉ / δ (O=C-Cl)
	382 w			378 (<0,1)	406 (0,1)			A'/ ν ₁₀ / ρ (CF ₃)
	296 s			287 (0,1)	311 (0,1)			A'/ ν ₁₁ / ρ (F-C-O)
	168 w			164 (0,1)	163 (0,2)			A'/ ν ₁₂ / δ (C-O-C)
1255 (37)		1248 (46)	1237	1243 (36)	1231 (76)	11	12	A''/ ν ₁₃ / ν _{as} (CF ₃)
		683 (7)		684 (8)	656 (8)			A''/ν ₁₄ /oop ^h δ (C=O)
				601 (0,1)	606 (0,3)			A''/ ν ₁₅ / δ _{as} (CF ₃)
	443 w			425 (0,2)	425 (0,2)			A''/ ν ₁₆ / ρ (CF ₃)
	106 sh			99 (0,2)	93 (<0,1)			A''/ν ₁₇ / τ (O=C=OCl)
				63 (<0,1)	35 (0,1)			A''/ ν ₁₈ / τ (O-CF ₃)

^a Los valores relativos de absorbancia en el máximo de la banda se dan en paréntesis; ^b Líquido, temperatura ambiente, intensidad de las bandas: vs = muy fuerte, s = fuerte; m = medio; w = debil vw = muy débil; ^c Los valores de absorbancia integrada para el confórmero syn se muestran entre paréntesis. La temperatura del dispositivo de deposición de muestra se mantuvo a temperatura ambiente. La posición de las bandas del confórmero anti corresponden a una mezcla Ar/CIC(O)OCF₃ depositada manteniendo el dispositivo de deposición de muestra a 565 K; ^d superpuesta con la correspondiente absorción del confórmero syn; ^e B3LYP(6-311G*). En paréntesis se muestra la intensidad relativa respecto al máximo: syn 100 ≡ 1101,0 km mol⁻¹ y anti 100 ≡ 523,5 km mol⁻¹; ^f diferencias experimentales y teóricas de los números de onda de las conformaciones syn y anti; ^g Banda de tipo B (ver texto); ^h oop: deformación “fuera del plano”.

Dada la simplicidad del espectro vibracional, la asignación de las bandas de los espectros de infrarrojo en fase gaseosa y de la sustancia en matriz de argón pudo llevarse a cabo suponiendo la presencia de un solo conformero. Esta asignación de bandas, presentada en la Tabla 10.1, se basa en la comparación entre aquellas observadas en ambos espectros experimental y calculado, como en la observación de los vectores desplazamiento calculados para los modos fundamentales y la comparación con los espectros reportados para moléculas similares, especialmente FC(O)OCF₃ [2] y ClC(O)OCH₃ [14, 15].

La banda más intensa del espectro infrarrojo a 1106 cm⁻¹ se asignó al estiramiento antisimétrico C–O–C, modo característico de compuestos de la familia de los ésteres. La zona del espectro comprendida entre 1190 y 1300 cm⁻¹ mostró tres absorciones muy intensas que se asignaron a los estiramientos C–F del grupo CF₃, que se encuentran a valores muy cercanos a los reportados para el derivado perfluorado FC(O)OCF₃. El estiramiento característico para la molécula estudiada $\nu(\text{C–Cl})$ aparece como una banda de baja intensidad a 850 cm⁻¹, en acuerdo con el valor reportado para ClC(O)OCH₃ de 821 cm⁻¹ [14].

La zona del espectro IR correspondiente al estiramiento carbonílico mostró la presencia de sólo una banda centrada a 1837 cm⁻¹. Es interesante notar el corrimiento hacia menores números de onda, respecto del valor reportado para el estiramiento carbonílico de FC(O)OCF₃ de 1906 cm⁻¹. Este corrimiento es el esperado de acuerdo a la mayor electronegatividad del átomo de flúor comparado con el átomo de cloro unido al carbono carbonílico [16]. Como puede observarse en la Figura 10.5, el contorno mostrado por la banda correspondiente al estiramiento del enlace carbonílico del ClC(O)OCF₃ es característico de una banda de “tipo B”. En esta misma figura se representan los ejes principales de inercia de la molécula. Los ejes A y B se encuentran en el plano de simetría molecular, mientras que el eje C es perpendicular a dicho plano. Los valores de momentos principales de inercia calculados para la forma *syn* de ClC(O)OCF₃, optimizada con el modelo de cálculo B3LYP/6-311G*, son: I_A= 502,4, I_B= 1761,1 e I_C= 1941,8 uma×Å² (trompo asimétrico). Así, el contorno de la banda se origina por la vibración del enlace carbonílico de la forma *syn* de ClC(O)OCF₃, para la cual el vector desplazamiento es casi paralelo al eje de rotación principal B.

El espectro Raman de CIC(O)OCF₃ en estado líquido mostró una señal muy intensa centrada en 867 cm⁻¹ que fue asignada al estiramiento simétrico C–O–C. Asimismo, se encontraron otras dos señales de alta intensidad localizadas a 576 y 492 cm⁻¹, que fueron asignadas a los modos normales de vibración correspondientes a la deformación antisimétrica del grupo CF₃ y a la deformación O=C–Cl, respectivamente. El modo de estiramiento carbonílico aparece en el espectro Raman como una señal intensa a 1824 cm⁻¹.

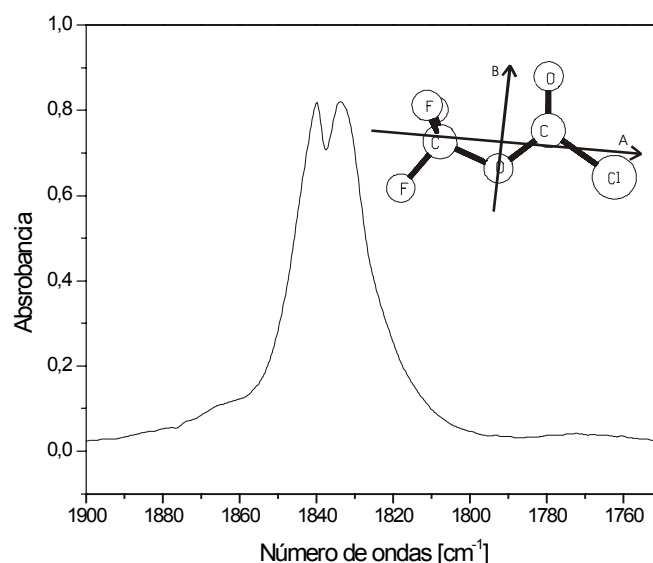


Figura 10.5. Región del estiramiento carbonílico $\nu(\text{C}=\text{O})$ del espectro FTIR de CIC(O)OCF₃ en fase gaseosa. Ejes principales de inercia calculados para el conformero syn CIC(O)OCF₃

10.7 Espectroscopia FTIR de matrices de argón a distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra

Se obtuvieron espectros de matrices de argón aumentando la temperatura del dispositivo de deposición de muestra hasta alcanzar 565 K. Resulta remarcable que para temperaturas superiores a aproximadamente 400 K se observó la aparición de seis nuevas bandas, que aumentan su intensidad a medida que se aumenta la temperatura de deposición. La totalidad de estas bandas observadas en el espectro IR de matriz pudieron asignarse al conformero menos estable, el anti CIC(O)OCF₃. Se analizó la diferencia de los valores de frecuencias observados experimentalmente y las

calculadas según el método B3LYP/6-311G* entre ambos conformeros. Como puede observarse en la Tabla 10.1, se advierte un excelente acuerdo tanto en el sentido del cambio de frecuencias, como en el valor absoluto esperado. Es de recalcar que las bandas observadas experimentalmente y asignadas al conformero menos estable corresponden a las bandas de intensidad media o alta predichas por el cálculo de frecuencias para la forma anti de CIC(O)OCF₃. En la Figura 10.6 se muestra la región comprendida entre 1300 y 1180 cm⁻¹ para los espectros IR de matrices de argón de mezclas CIC(O)OCF₃:Ar depositadas a diferentes temperaturas.

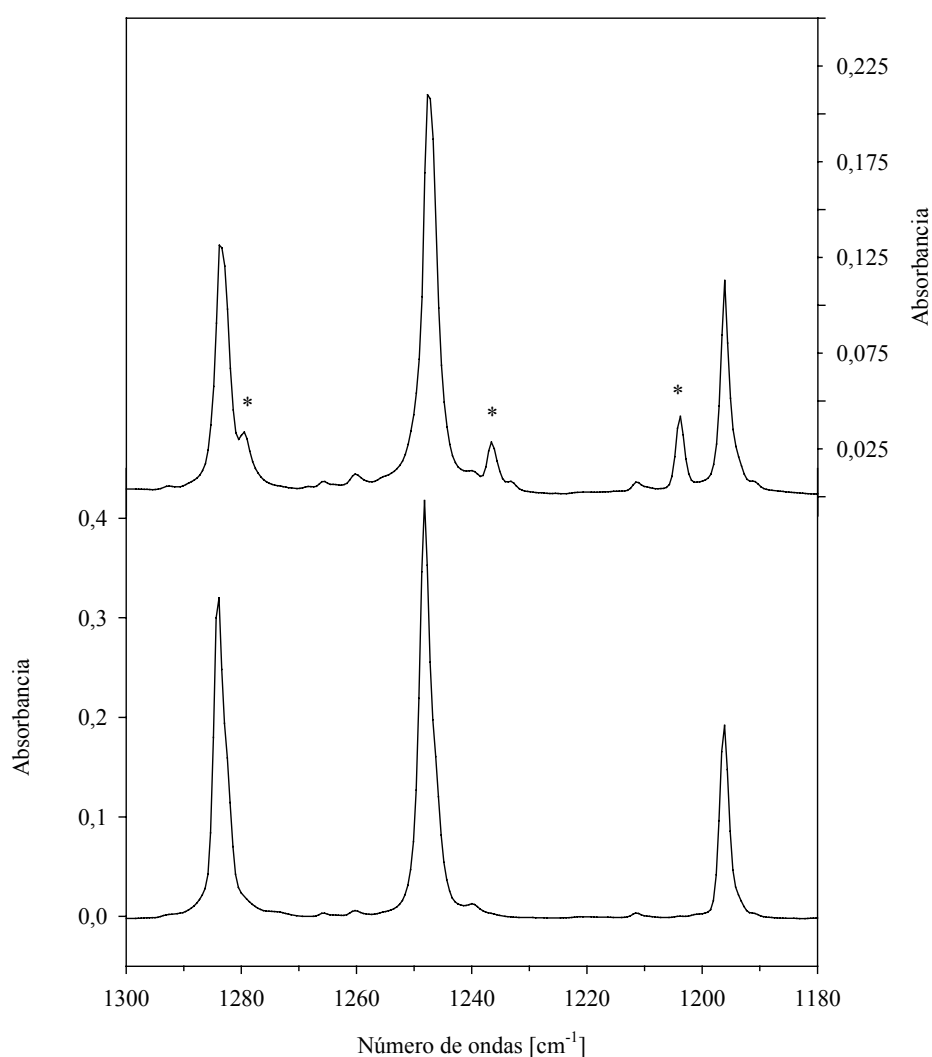


Figura 10.6. Espectro de FTIR de matrices de CIC(O)OCF₃ diluido en argón (relación 1:1000) en la región de los modos estiramientos $\nu(\text{C-F})$ obtenidos para distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra. Arriba: 565 K Abajo: 300 K. Las bandas marcadas con asterisco corresponden a modos de vibración pertenecientes a la forma anti

Como se mencionó anteriormente, los espectros infrarrojos de matrices obtenidos manteniendo el dispositivo de deposición de muestra a temperaturas inferiores a 400 K no mostraron la presencia de ninguna de las bandas asignadas a la forma menos estable. Por tanto, en el rango de temperaturas $298 < T < 400$ K la contribución de la forma anti al equilibrio conformacional de CIC(O)OCF₃ debe ser menor que el límite de detección de la experiencia. Una estimación conservadora coloca este límite por encima de una concentración relativa aproximada del 2 % [17]. A partir de la distribución de Boltzmann, puede estimarse una diferencia de energía libre de Gibbs estándar; $\Delta G^0 = G^0_{\text{anti}} - G^0_{\text{syn}}$, de 3,1 kcal mol⁻¹. Este resultado concuerda cualitativamente con aquellos obtenidos de los cálculos químico cuánticos, con un valor de ΔG^0 cercano a 4 kcal mol⁻¹.

10.8 Estabilidad térmica

La descomposición térmica en fase gaseosa de cloroformatos de alquilo; CIC(O)OR, R= grupos alquilo, para dar el cloruro de alquilo RCl y dióxido de carbono CO₂, ha sido considerada como un ejemplo de reacción que ocurre siguiendo un mecanismo SN_i, caracterizado por ser un mecanismo unimolecular de un solo paso, que involucra un estado de transición cíclico [18]. Así a 240 °C, la constante de velocidad reportada para CIC(O)OCH₃ es de $0,533(22) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, y este valor disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena carbonada del resto unido al grupo cloroformiato [19]. Sin embargo, muestras gaseosas del derivado perclorado CIC(O)OCCl₃ descomponen siguiendo una cinética de primer orden en el rango de temperaturas entre 260 a 310 °C originando fosgeno; OCCl₂, como único producto de reacción, sin que se detecten CCl₄ ni CO₂, los productos esperados de una reacción del tipo SN_i [20]. Esta diferencia pudo comprenderse sobre la base del estudio de los estados de transición que conectan a los reactivos y productos para estas reacciones. Las propiedades de donante o aceptor de electrones del grupo -R ejercen un efecto importante en la estabilidad del estado de transición, en particular, el estado de transición es más estable cuanto mayor sea la capacidad dadora de electrones del grupo -R. En consonancia con estos resultados, se observó que el CIC(O)OCF₃, muestra una estabilidad térmica muy elevada y aún manteniendo la temperatura del dispositivo de deposición a 565 K, no se observaron productos de descomposición.

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

Debido a que; en general, los compuestos sencillos que contienen un grupo perfluorometilo –CF₃ o perfluorometoxido –OCF₃ presentan a temperatura ambiente estados de agregación líquido o gaseoso, muy pocas de estas sustancias han podido cristalizarse y por tanto, son muy escasas las estructuras cristalinas que se conocen. A fin de comparar los resultados experimentales que se obtienen para las estructuras en fase cristalina y en fase sólida para este tipo de compuestos, se estudió la estructura cristalina de la molécula CIC(O)CF₃, especie íntimamente relacionada con el CIC(O)OCF₃, y para la cual se conoce además la estructura en fase gaseosa [21]. Asimismo se realizaron cálculos químico cuánticos a fin de comparar el efecto del método de aproximación utilizado en ambos conjuntos de datos (fase gaseosa y cristalina).

10.9.1 Cloruro de trifluoroacetilo, CIC(O)CF₃

El CIC(O)CF₃ cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$, con cuatro moléculas por celda unidad. Las dimensiones de la celda unidad son las siguientes: $a= 5,7258(9)\text{Å}$, $b= 5,7258(9)\text{ Å}$, $c= 14,796(2)\text{ Å}$, $\alpha= \gamma= 90^\circ$ y $\beta= 99,362(12)^\circ$. El modelo molecular obtenido del análisis de difracción de rayos X se representa en la Figura 10.7. Asimismo, en la Figura 10.8 se presenta una vista del empaquetamiento cristalino de CIC(O)CF₃.

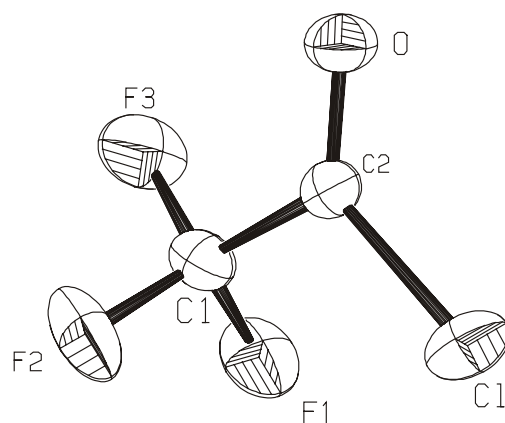


Figura 10.7. Estructura de CIC(O)CF₃ determinada por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

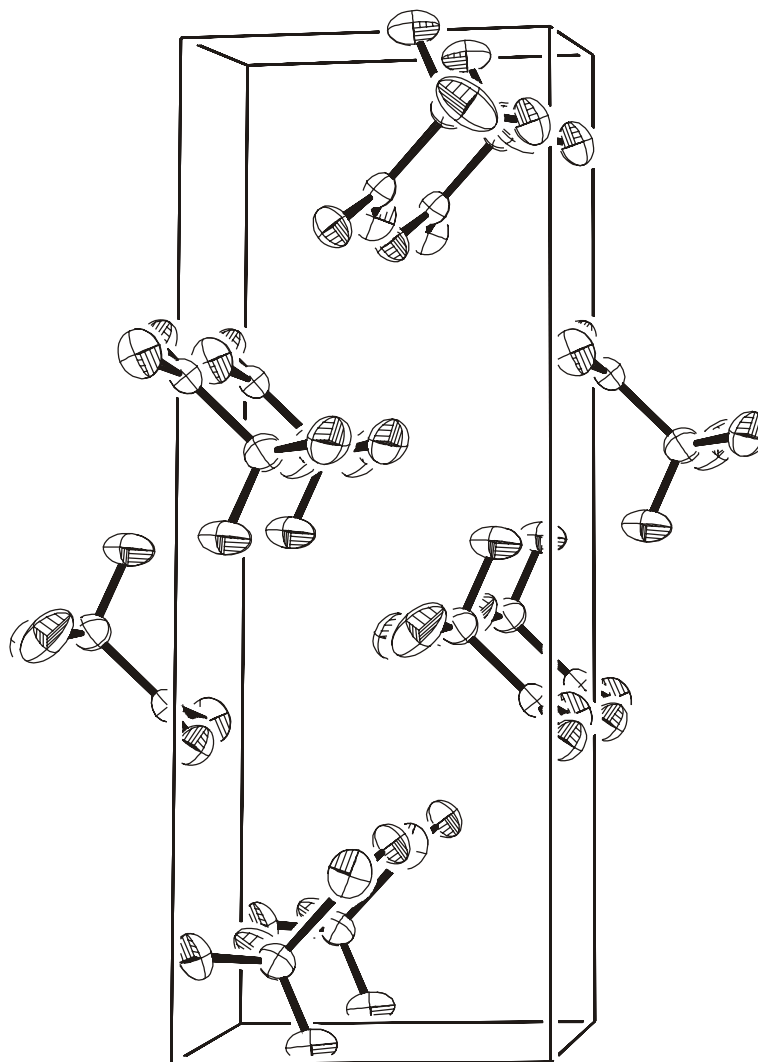


Figura 10.8. Vista del empaquetamiento cristalino de ClC(O)OCF₃ determinado por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

Los resultados obtenidos para los parámetros geométricos de ClC(O)OCF₃ en fase cristalina se resumen en la Tabla 10.2 junto con los datos experimentales reportados de su estructura en fase gaseosa [21] y los valores calculados con diferentes modelos teóricos. Se observó que los parámetros obtenidos para la molécula en fase cristalina son muy similares a los reportados para la molécula en fase gaseosa. Sin embargo, debe mencionarse una diferencia importante respecto a la orientación del grupo CF₃. En efecto, mientras que para el análisis de la curva de distribución radial reportada en la experiencia de difracción de electrones en fase gaseosa se supuso una orientación del tipo eclipsada entre el enlace carbonilo y el grupo CF₃ ($\delta(\text{FC}-\text{C}(\text{O}))=0^\circ$), la molécula en estado cristalino mostró en valor de 15°

para este ángulo. Los resultados teóricos obtenidos para la estructura de la molécula coinciden con la suposición realizada en la determinación de la estructura en fase gaseosa. Por tanto, es probable que este desvío de la planaridad observado en la estructura cristalina se deba a efectos de empaquetamiento. Los restantes parámetros geométricos son reproducidos correctamente por el método de cálculo MP2/6-311G*, mientras que el método B3LYP/6-311G* predice una longitud de enlace C–Cl que resultó 0,04 Å más larga que los valores experimentales.

Tabla 10.2. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) derivados del análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas de CIC(O)CF₃. Se incluyen los valores experimentales provenientes del análisis de difracción de electrones en fase gaseosa y los valores calculados utilizando diferentes niveles de aproximación teórica

	GED ^a	HF/ 6-31G* ^a	B3LYP/ 6-311G*	MP2/ 6-311G*	Rayos X
C–Cl	1,742(4)	1,741	1,782	1,752	1,724
C=O	1,186(4)	1,164	1,177	1,190	1,171
C–C	1,533(6)	1,519	1,555	1,547	1,535
(C–F) _{promedio}	1,329(2)	1,340	1,336	1,330	1,313
Cl–C=O	123,1(7)	123,7	123,8	124,4	124,49
C–C–Cl	110,9(5)	113,5	112,3	112,1	112,85
C–C=O	126,2(8)	122,8	123,9	123,6	122,62
(F–C–C) _{promedio}			111,7	110,0	109,65
(F–C–F) _{promedio}	108,7(2)	109,0	109,0	109,0	108,22
δ(FC–C(O)) ^b		0,0	0,0	0,0	15,0
δ(CIC–CF) ^b		180,0	180,0	180,0	–167,3

^a Referencia [21] ^b En el análisis de la estructura en fase gaseosa se supuso simetría C₃.

10.9.2 Cloroformiato de trifluorometilo, CIC(O)OCF₃

Se obtuvo la estructura cristalina a bajas temperaturas de CIC(O)OCF₃. La sustancia cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial P2₁/n, con un total de 8 moléculas por celda unidad, que mostró las siguientes dimensiones: *a*= 8,917(3)Å, *b*= 8,085(2) Å, *c*= 13,960(4) Å, α= γ= 90° y β= 99,260(7)°. La totalidad de los datos cristalográficos de relevancia se presentan en el Apéndice II. La estructura cristalina presentó dos moléculas de CIC(O)OCF₃ cristalográficamente no equivalentes en la celda unidad, con una estructura de tipo dimérica presentada en la

Figura 10.9. En la Tabla 10.3 se listan los valores para los parámetros geométricos promediados a partir de las dos estructuras. En la Figura 10.10 se muestra una vista del empaquetamiento cristalino. Finalmente, en el Apéndice II se muestran las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de CIC(O)OCF₃.

Tabla 10.3. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) derivados de los análisis de difracción de rayos X y de difracción de electrones en fase gaseosa de CIC(O)OCF₃. Se incluyen los valores teóricos provenientes de distintos niveles de aproximación ^a

	GED(r_{α}) ^b		Rayos X ^c	MP2 ^d	B3LYP ^d
C=O	1,185(5)	<i>p1</i>	1,164(4)	1,186	1,178
(C–O) _{promedio}	1,383(6)	<i>p2</i>	1,377(4)	1,379	1,380
C2–O1	1,371(6)		1,367(4)	1,367	1,364
C1–O1	1,394(6)		1,386(3)	1,390	1,396
(C–F) _{promedio}	1,322(3)	<i>p3</i>	1,310(4)	1,320	1,328
C2–Cl	1,726(4)	<i>p4</i>	1,716(3)	1,735	1,761
O=C–O	126,6(8)	<i>p5</i>	126,9(3)	127,2	127,6
O=C–Cl	125,6(5)		125,3(2)	125,4	125,0
Cl–C–O1	107,7(7)	<i>p6</i>	107,8(2)	107,4	107,5
C–C=O	117,6(6)	<i>p7</i>	116,9(3)	116,5	118,2
(F–C–F) _{promedio}	109,1(5)	<i>p8</i>	109,1(3)	109,2	109,3
tilt (CF ₃) ^e	4,0(7)	<i>p9</i>	3,9(5)	3,9	3,8

^a Para la numeración de los átomos ver Figura 10.12. ^b El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ .

^c Valor medio de las dos moléculas presentes en la celda unidad, el error máximo puede alcanzar el valor de σ . ^d conjunto de funciones base 6-311G*. ^e Ángulo de tilt entre el eje C₃ del grupo CF₃ y la dirección del enlace O1–C1 apartándose del enlace C=O.

La estructura del dímero corresponde a un arreglo de moléculas de CIC(O)OCF₃ que permite una interacción intermolecular a través del átomo de oxígeno de un grupo C=O y el átomo de carbono carbonílico de la otra molécula, con una distancia de no enlace C=O...C=O de 2,983 Å. Cada sub-unidad corresponde a una especie de estructura plana, con una conformación *syn*. Los planos de simetría molecular entre ambas sub-unidades en el dímero no son paralelos, como se observa en la

Figura 10.9.

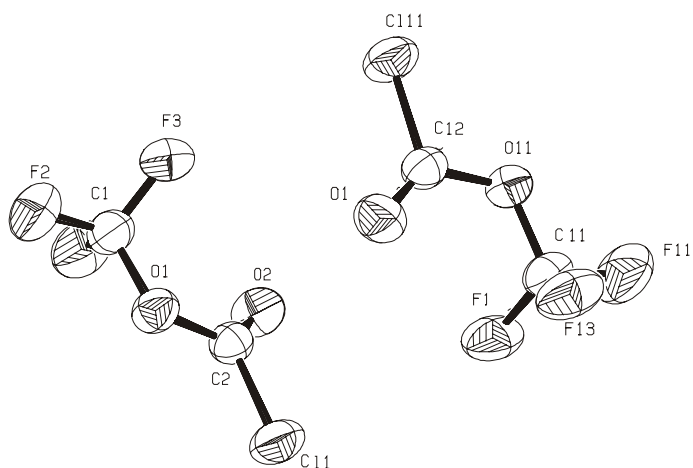


Figura 10.9. Estructura de tipo dimérica determinada por el análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de $\text{ClC}(\text{O})\text{OCF}_3$

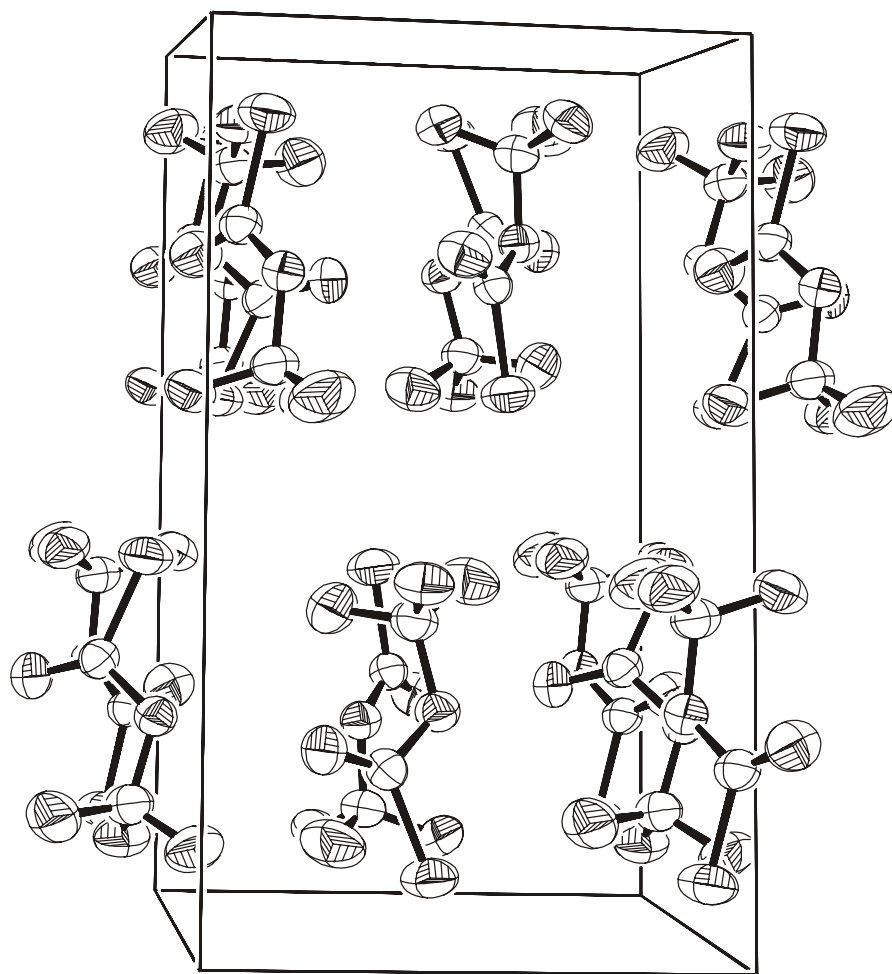


Figura 10.10. Vista del empaquetamiento cristalino de $\text{ClC}(\text{O})\text{OCF}_3$ determinado por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

10.10 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 , se muestra en la Figura 10.11. 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 10.12.

Se observó que la RDF obtenida experimentalmente es reproducida satisfactoriamente con la sola inclusión de la forma *syn* CIC(O)OCF₃. Pudo derivarse un modelo estructural preeliminar a partir del ajuste 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: (i) Se asumió una simetría molecular C_s . (ii) El grupo CF₃ se mantuvo fijo adoptando una simetría local C_{3v} . (iii) En el análisis se refinó el valor medio para los enlaces simples C–O, fijando la diferencia $\Delta CO = (C1-O1) - (C2-O1)$ al valor calculado según el método MP2/6-311G*. (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 fueron mantenidas fijas a los valores calculados.

Con las anteriores suposiciones se refinaron simultáneamente 9 parámetros geométricos ($p1-p9$) y 10 amplitudes vibracionales ($l1-l10$). Los coeficientes de correlación siguientes mostraron valores superiores a $|0,6|$: $p2/p3 = -0,72$, $p3/p8 = 0,84$, $p2/l1 = -0,84$, $p5/l6 = -0,72$ y $l5/l6 = 0,83$. Los resultados experimentales obtenidos para las distancias interatómicas y amplitudes vibracionales se muestran en la Tabla 10.4, juntamente con los correspondientes valores teóricos calculados al nivel MP2/6-311G*.

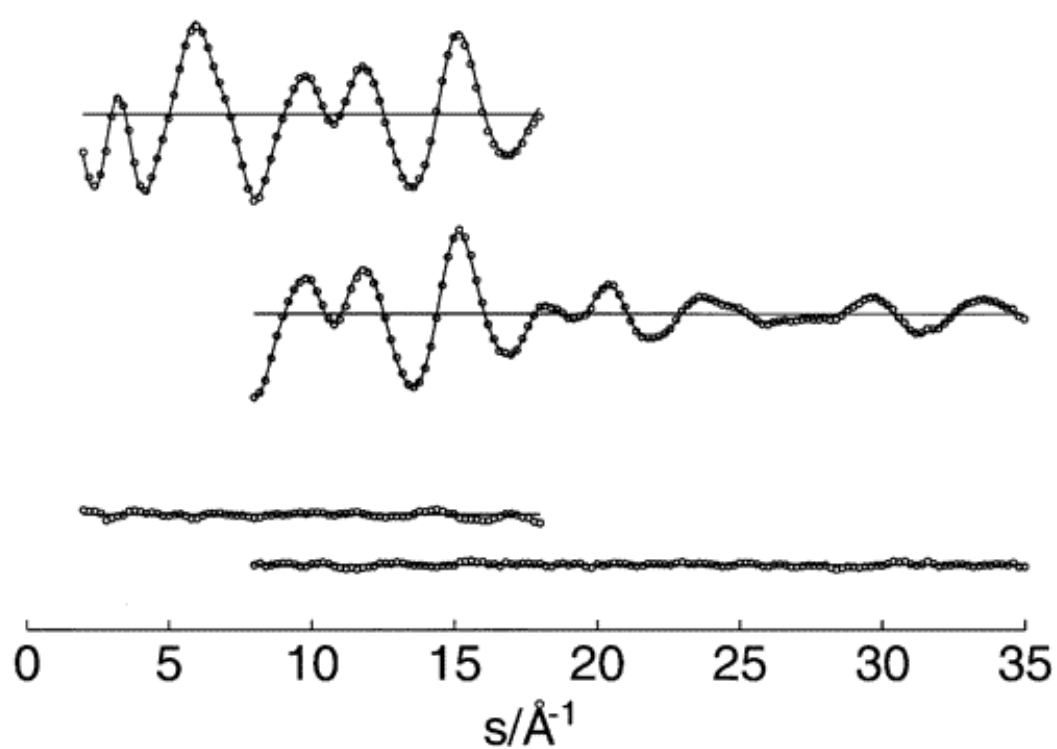


Figura 10.11. Intensidades de difracción moleculares experimentales (···), teóricas (—) y curva diferencia para CIC(O)OCF₃. Las distancias al plato fotográfico son 25 y 50 cm para las gráficas superior e inferior, respectivamente.

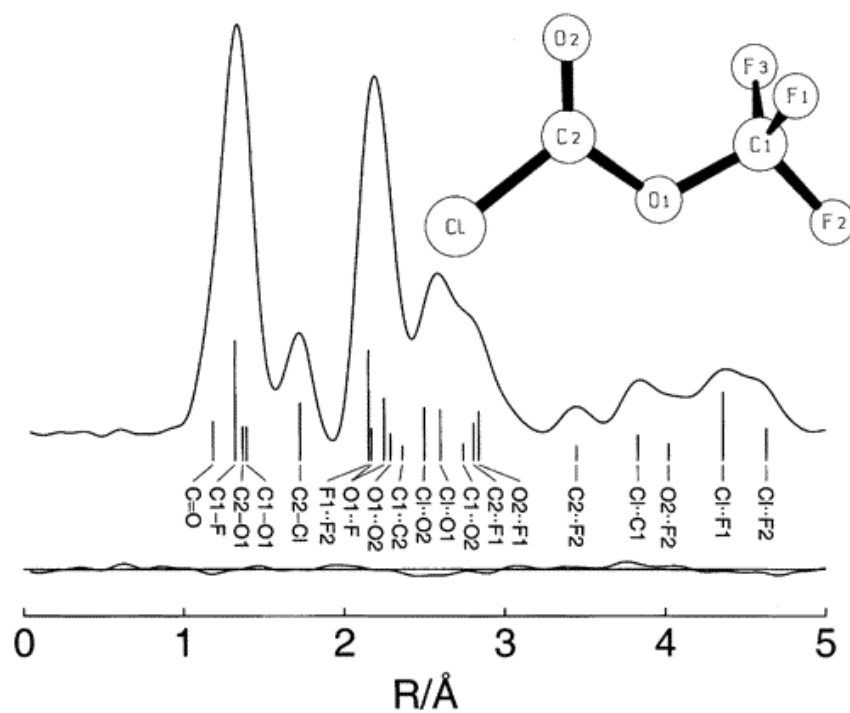


Figura 10.12. Función de distribución radial experimental y curva diferencia para la estructura syn CIC(O)OCF₃. Las distancias interatómicas se indican con barras verticales

Tabla 10.4. Distancias interatómicas y amplitudes vibracionales experimentales y calculadas para CIC(O)OCF₃ en fase gaseosa

	Distancia	Amplitud (GED) ^b		Amplitud (MP2)	$\Delta r = r_{\alpha} - r_a$
C=O	1,18	0,036 ^c		0,036	0,0011
(C-F) _{promedio}	1,32	0,047(4)	/1	0,044	0,0014
C-O	1,37-1,39	0,047 ^c		0,047	0,0016
F1...F2	2,15	0,052(5)	/2	0,048	0,0013
C-Cl	1,73	0,055(3)	/3	0,055	0,0035
O1...F	2,17-2,25	0,058 ^c		0,058	0,0037
O1...O2	2,29	0,052 ^c		0,052	0,0040
C1...C2	2,36	0,069(10)	/4	0,061	0,0031
Cl...O2	2,50	0,066(15)	/5	0,059	0,0043
Cl...O1	2,60	0,056(12)	/6	0,055	0,0048
C1...O2	2,74	0,088 ^c		0,088	-0,0037
C2...F1	2,81	0,091(15)	/7	0,110	0,0040
O2...F1	2,84	0,192(36)	/8	0,164	-0,0039
C2...F2	3,45	0,069(10)	/4	0,061	0,0118
Cl...C1	3,83	0,069(10)	/4	0,063	0,0178
O2...F2	4,02	0,095(16)	/9	0,082	0,0078
Cl...F2	4,36	0,134(13)	/10	0,137	0,0225
Cl...F1	4,63	0,095(16)	/9	0,082	0,0286

^a Distancias en Å. Para la numeración de los átomos ver Figura 10.12. ^b El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ . ^c Sin refinar.

El ángulo de tilt del grupo CF₃ se define como el ángulo formado por el eje C₃ del grupo CF₃ y la dirección del enlace O1-C1, y puede calcularse a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Tilt (CF}_3\text{)} = \frac{2}{3} [\alpha(\text{F1-C1-O1}) - \alpha(\text{F2-C1-O1})]$$

La orientación del grupo CF₃ respecto al enlace O1-C2 mostró ser de tipo alternada, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{CO-CF}_2) = 180^\circ$. Según los resultados teóricos (B3LYP/6-311G*), la altura de la barrera potencial que separa a conformaciones alternadas equivalentes tiene un valor de 3,4 kcal mol⁻¹.

Los parámetros geométricos de CIC(O)OCF₃ en fase gaseosa se muestran en la Tabla 10.4, junto con los correspondientes valores encontrados en el análisis de la

estructura cristalina y los calculados utilizando los niveles de aproximación B3LYP y MP2 y el conjunto de funciones base 6-311G*.

10.11 Análisis de NBO

Las propiedades estructurales y conformacionales encontradas concuerdan con aquellas reportadas previamente para moléculas similares, como el análogo clorotioformiato CIC(O)SCF₃ y la especie perfluorada FC(O)OCF₃ [2]. En la Figura 10.13 se muestran las curvas de energía potencial para la variación del ángulo diedro calculadas al nivel B3LYP/6-311G* para las especies mencionadas.

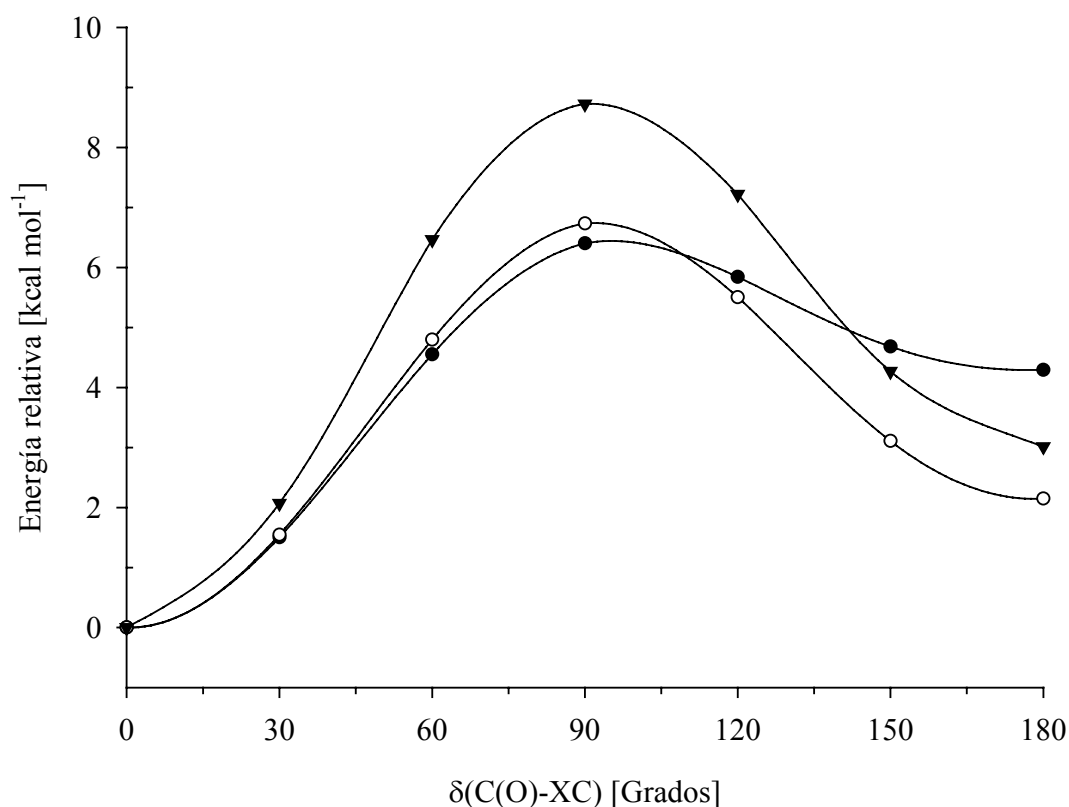


Figura 10.13. Curvas de energía potencial para las especies CIC(O)XCF₃, X= O (—○—), S (—▼—) y FC(O)OCF₃ (—●—) en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{C}(\text{O})-\text{XC})$ calculadas con la aproximación B3LYP/6-311G*

Mientras la altura de la barrera en el estado de transición ($\delta(\text{C}(\text{O})-\text{XC})=90^\circ$) es similar para las especies CIC(O)OCF₃ y FC(O)OCF₃, aumenta considerablemente para el CIC(O)SCF₃. Es un hecho conocido la mayor altura de las barreras de rotación alrededor de enlaces que involucran átomos de azufre, respecto a compuestos similares conteniendo átomos de oxígeno.

En un trabajo previo, se reportó un análisis utilizando el método de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO) tendiente a la racionalización de la preferencia conformacional del compuesto FC(O)OCF₃ [2]. Mediante la evaluación de las energías de interacción donante→ aceptor con mayor relevancia conformacional se logró dar una explicación cualitativa de la diferencia energética de la conformación syn en FC(O)OCF₃. Se realizaron cálculos químico cuánticos de análisis poblacional NBO al nivel B3LYP/6-311G* para la especie CIC(O)OCF₃ y los compuestos relacionados FC(O)OCF₃ y CIC(O)SCF₃. Las interacciones evaluadas fueron las del tipo hiperconjugativas $\text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C=O}}^*$ y $\text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C-F/Cl}}^*$, y la interacción de resonancia $\text{lp}\pi_{\text{O/S}} \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*$. En la Tabla 10.5 se muestran las energías de interacción seleccionadas para el análisis de preferencia conformacional. Cabe mencionar que cuanto mayor sea la energía de interacción electrónica donante→ aceptor (valores con signo positivo) que presente un conformero, más estable se espera que sea dicho conformero (es decir más negativa será su energía electrónica total).

Tabla 10.5. Energías de interacción (kcal mol⁻¹) relevantes para las conformaciones syn y anti de FC(O)OCF₃, CIC(O)OCF₃ y CIC(O)SCF₃, calculadas mediante la aproximación B3LYP/6-311G*

	FC(O)OCF ₃		CIC(O)OCF ₃		CIC(O)SCF ₃	
	syn	anti	syn	anti	syn	anti
$\text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C=O}}^*$	7,07	1,06	7,08	2,14	4,31	
$\text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C-F/Cl}}^*$	3,34	7,31	0,97	9,58		4,94
$\text{lp}\pi_{\text{O/S}} \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*$	39,97	38,33	40,40	36,56	31,24	28,24
$\Delta\text{Anomérico}^a$	-2,04		+3,67		+0,63	
$\Delta\text{Mesomérico}^b$	-1,64		-3,84		-3,00	
ΔTotal^c	-3,68		-0,17		-2,37	
ΔE^0	2,00		3,98		3,01	

^a $\Delta\text{Anomérico} = (\text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C-F/Cl}}^* + \text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C=O}}^*)_{\text{anti}} - (\text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C-F/Cl}}^* + \text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C=O}}^*)_{\text{syn}}$.

^b $(\text{lp}\pi_{\text{O/S}} \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*)_{\text{anti}} - (\text{lp}\pi_{\text{O/S}} \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*)_{\text{syn}}$. $\Delta\text{Total}^c = \Delta\text{Anomérico} + \Delta\text{Mesomérico}$.

A diferencia de lo reportado para FC(O)OCF₃ [2], las interacciones del tipo anomérico presentes en el CIC(O)OCF₃ favorecen la estabilización de la forma anti respecto de la syn. Tal como se espera a partir de la orientación espacial de los orbitales de las formas syn y anti existe una diferencia marcada entre las interacciones anoméricas seleccionadas para ambas moléculas. Sin embargo, deben intervenir otros factores, ya que teniendo en cuenta las interacciones analizadas, el cambio del halógeno produciría una inversión en la preferencia conformacional. Los valores de energía de interacción evaluados para CIC(O)SCF₃ son sensiblemente inferiores a los encontrados para los derivados formiatos, debido a la mayor distancia de enlace S–C comparada con la distancia de enlace O–C y a la menor superposición entre orbitales pares libres del azufre (con altas contribuciones provenientes de orbitales atómicos 3p) con los orbitales que actúan como aceptores. La forma syn CIC(O)SCF₃ se encuentra favorecida por efectos mesoméricos.

Debe recalcar la importancia de efectos mesoméricos, o interacciones resonantes, las cuales favorecen a la forma syn en todos los casos evaluados. No obstante, la ausencia de correlación encontrada entre los valores de energía electrónica y la suma de las energías de interacción evaluadas pone de manifiesto la importancia de efectos del tipo estéricos en las propiedades conformacionales de estos compuestos.

10.12 Conclusiones

El cloroformiato de trifluorometilo; CIC(O)OCF₃, mostró poseer una clara preferencia conformacional por la forma syn, siendo éste el único conformero que pudo observarse a temperatura ambiente. Las propiedades estructurales fueron extensamente estudiadas tanto en fase gaseosa como cristalina. A partir de un exhaustivo estudio del espectro vibracional, y la utilización de la técnica de infrarrojo de matrices depositadas a diferentes temperaturas, fue posible caracterizar la presencia de la forma menos estable anti, presente en el equilibrio conformacional a temperaturas superiores a 400 K, con un valor estimado de $\Delta G^0 = 3,1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

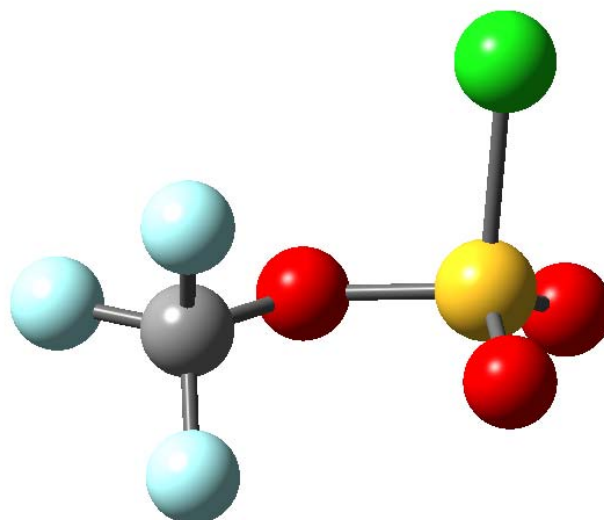
10.13 Referencias

- [1] Gobbato, K. I.; Mack, H.-G.; Oberhammer, H.; Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Willner, H., Structures and Conformations of CF₃SC(O)F and CF₃SC(O)Cl: Gas-Phase Electron Diffraction, Vibrational Analysis, and Theoretical Calculations. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, (11), 2173-2177.
- [2] Hermann, A.; Trautner, F.; Gholivand, K.; von Ahsen, S.; Varetto, E. L.; Della Védova, C. O.; Willner, H.; Oberhammer, H., Structures and Conformations of Trifluoromethyl Fluoroformate and Perfluorodimethyl Carbonate. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, (16), 3979-3985.
- [3] Chen, L.; Kutsuna, S.; Nohara, K.; Takeuchi, K.; Ibusuki, T., Kinetics and mechanisms for the reactions of CF₃OCH₃ and CF₃OC(O)H with OH radicals using an environmental reaction chamber. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, (48), 10854-10859.
- [4] Christensen, L. K.; Wallington, T. J.; Guschin, A.; Hurley, M. D., Atmospheric Degradation Mechanism of CF₃OCH₃. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, (21), 4202-4208.
- [5] Wallington, T. J.; Schneider, W. F.; Sehested, J.; Bilde, M.; Platz, J.; Nielsen, O. J.; Christensen, L. K.; Molina, M. J.; Molina, L. T.; Wooldridge, P. W., Atmospheric Chemistry of HFE-7100 (C₄F₉OCH₃): Reaction with OH Radicals, UV Spectra and Kinetic Data for C₄F₉OCH₂· and C₄F₉OCH₂O₂· Radicals, and the Atmospheric Fate of C₄F₉OCH₂O· Radicals. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, (44), 8264-8274.
- [6] Good, D. A.; Kamboures, M.; Santiago, R.; Francisco, J. S., Atmospheric Oxidation of Fluorinated Ethers, E143a (CF₃OCH₃), E134 (CHF₂OCHF₂), and E125 (CHF₂OCF₃). *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, (46), 9230-9240.
- [7] Aymonino, P. J., Trifluoromethyl Fluoroformate. *Chem. Commun.* **1965**, 12, 241-241.
- [8] Varetto, E. L.; Aymonino, P. J., The IR spectra of perfluoromethyl perfluoroacetate and perfluoromethyl carbonate. *J. Mol. Struct.* **1971**, 7, (1-2), 155-171.
- [9] Young, D. E.; Anderson, L. R.; Gould, D. E.; Fox, W. B., Perfluoroalkyl chloroformates and chlorosulfates. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 9, 723-726.

-
- [10] Schack, C. J.; Maya, W., Chloroxyperfluoroalkanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, (11), 2902-2907.
- [11] Gould, D. E.; Anderson, L. R.; Fox, W. B., U.S. Patent 3,769,312. *Chem. Abstr.* **1973**, 72, 54743.
- [12] Gould, D. E.; Anderson, L. R.; Young, D. E.; Fox, W. B., Trifluoromethyl Hypochlorite. *Chem. Commun.* **1968**, 1564-1564.
- [13] Argüello, G. A.; Willner, H.; Malanca, F. E., Reaction of CF₃ radicals with CO and O₂. Isolation of bis(trifluoromethyl)peroxydicarbonate, CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃, and identification of bis(trifluoromethyl)trioxydicarbonate, CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, (6), 1195-1199.
- [14] Katon, J. E.; Griffin, M. G., Vibrational spectra and structure of methyl chloroformate and methyl chloroformate-d₃. *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, (11), 5868-5876.
- [15] Nyquist, R. A., The vibrational spectra of methyl and 3-propynyl chloroformate. *Spectrochim. Acta* **1972**, 28A, 285-293.
- [16] Kagarise, R. E., Relation between the Electronegativities of Adjacent Substituents and the Stretching Frequency of the Carbonyl Group. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, (5), 1377-1379.
- [17] Aubke, F.; Casper, B.; Müller, H. S. P.; Oberhammer, H.; Willner, H., Vibrational spectra and gas phase structures of fluorine fluorosulfate (FOSO₂F) and chlorine fluorosulfate (ClOSO₂F). *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 111-120.
- [18] Kice, J. L.; Bartsch, R. A.; Dankleff, M. A.; Schwartz, S. L., Mechanisms of S_Ni Reactions. The Decomposition of Alkyl Thiocarbonates. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, (8), 1734-1739.
- [19] Lewis, E. S.; Herndon, W. C., The Decomposition of Gaseous Chloroformates. I. The Rates of Simple Alkyl Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, (8), 1955-1958.
- [20] Ramsperger, H. C.; Waddington, G., The Kinetics of the Thermal Decomposition of Trichloromethyl Chloroformate. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, (1), 214-220.
- [21] Gobbato, K. I.; Leibold, C.; Centeno, S.; Della Védova, C. O.; Mack, H.-G.; Oberhammer, H., Gas phase structures of trifluoroacetyl chloride, CF₃C(O)Cl,

and chlorodifluoroacetyl chloride, $CF_2CIC(O)Cl$. *J. Mol. Struct.* **1996**, 380, (1-2), 55-61.

**11. CLOROSULFONATO DE TRIFLUOROMETILO,
CF₃OSO₂Cl**



11.1 Motivación

Dentro de las familias de compuestos covalentes sencillos que contienen átomos de azufre, el estudio estructural de sulfonatos, especies de fórmula general XOSO₂Y, significa tanto un desafío experimental como teórico. Dado el escaso número de estudios realizados hasta el momento se puede decir que aun no se ha logrado una sistematización de las características tanto estructurales como del comportamiento conformacional de este tipo de moléculas. En el marco de la presente tesis de doctorado, se encaró el estudio tanto experimental como teórico de las características estructurales y espectroscópicas de una molécula perteneciente a esta familia química, el clorosulfonato de trifluorometilo, CF₃OSO₂Cl. En esta especie el átomo de azufre se encuentra tetracoordinado, con un estado de oxidación formal igual a +6, sin la presencia de pares libres.

11.2 Introducción

Para compuestos del tipo XOSO₂Y, y tomando en consideración factores estéricos entre los grupos X e Y, se espera que las formas estables posean conformaciones del tipo anti ($\delta(\text{XO}-\text{SY}) = 180^\circ$) o gauche ($\delta(\text{XO}-\text{SY}) = 60^\circ$), en las cuales el simple enlace X-O está en posición anti o alternada respecto al simple enlace S-Y, respectivamente. Sin embargo, una conformación del tipo eclipsada, con orientación syn ($\delta(\text{XO}-\text{SY}) = 0^\circ$) no puede ser excluida *a priori*. Las proyecciones de Newman a lo largo del enlace O-S para estas conformaciones se muestran en la Figura 11.1.

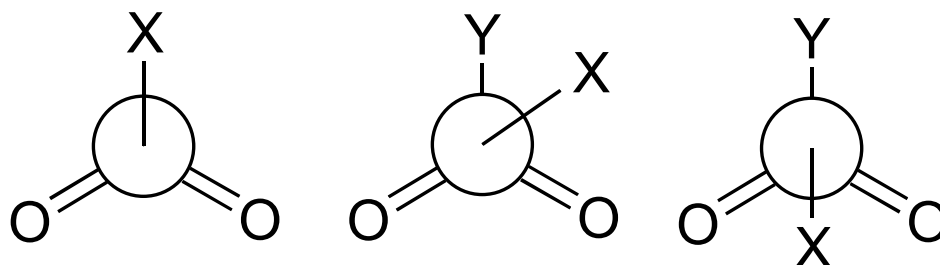


Figura 11.1. Proyecciones de Newman a lo largo del enlace O-S de las formas syn (izquierda), gauche (centro) y anti (derecha) para compuestos XOSO₂Y

Todas estas posibilidades han sido reportadas en la literatura como conformaciones estables de compuestos XOSO₂Y. Debido a la falta de acuerdo acerca de la preferencia conformacional de este tipo de compuestos, conviene en este punto realizar un análisis exhaustivo de los trabajos que se encuentran reportados en la literatura. Un estudio de difracción de electrones en fase gaseosa de clorosulfonato de metilo, CH₃OSO₂Cl, dio como resultado una mezcla de composición aproximada del 89(8) % para la forma gauche y el resto para la forma anti [1]. Por otro lado, el espectro de microondas del compuesto sustituido con flúor, fluorosulfonato de metilo, CH₃OSO₂F, fue interpretado en términos de la presencia de solamente la estructura anti, con simetría molecular C_s [2]. Los espectros Raman e IR de HOSO₂F en los estados sólido, líquido y gaseoso fueron interpretados y sus bandas asignadas por varios autores suponiendo una simetría molecular C_s, adquiriendo el enlace H–O una orientación ya sea anti [3, 4] o syn [5] con respecto al enlace S–F. La estructura en fase gaseosa del ácido triflico, HOSO₂CF₃ (ácido trifluoro metano sulfénico) fue estudiada mediante difracción de electrones, suponiendo la adopción de una conformación anti [6]. En contraste, la estructura cristalina del ácido hemi hidratado 2HOSO₂CF₃·H₂O resultó en una conformación gauche del enlace O–H respecto al enlace S–C [7]. Los resultados obtenidos mediante cálculos químico cuánticos concuerdan con una estructura del tipo gauche [8].

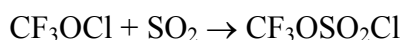
Recientemente se reportó un estudio experimental de la conformación en fase gaseosa del compuesto trifluorometilsulfonato de metilo, CH₃OSO₂CF₃, utilizando el método de difracción de electrones. El análisis reveló la presencia de un solo conformero a temperatura ambiente, con un ángulo diedro δ(CO–SC= 89(7)°), correspondiente a la forma gauche. La curva de energía potencial calculada al nivel B3LYP/6-31G* concordó con este resultado y predijo además la existencia de una única estructura estable [9]. De forma similar, para las especies fluorosulfonato de flúor y cloro, FOSO₂F y ClOSO₂F, respectivamente, el análisis de las funciones radiales de distribución obtenidas mediante difracción de electrones muestran la sola presencia del conformero gauche, con un valor de ángulo diedro δ(XO–SF) de aproximadamente 70 grados [10]. Para ambas sustancias, la curva de energía potencial obtenida para la variación del ángulo diedro δ(XO–SF) al nivel HF/6-31G* muestran la presencia un mínimo muy pronunciado para valores de ángulos diedro cercanos a los obtenidos experimentalmente, con el agregado de un segundo mínimo, situado a

mayores energías y que correspondería a la forma anti (2,4 kcal mol⁻¹ y 1,9 kcal mol⁻¹ para X= F y Cl, respectivamente). Los resultados obtenidos mediante la técnica de IR de las sustancias depositadas como matrices diluidas en gases nobles a temperaturas criogénicas, utilizando la técnica de deposición a diferentes temperaturas, concuerdan con la presencia de sólo un conformero a temperatura ambiente para ambas sustancias.

Un miembro sencillo de la familia de los sulfonatos cuyas propiedades estructurales no han sido estudiadas es CF₃OSO₂Cl. Esta sustancia fue sintetizada por primera vez en el año 1969 por el grupo de trabajo de la *Allied Chemical Corporation*, mediante la utilización del -por entonces recientemente descubierto- hipoclorito de perfluorometilo (CF₃OCl) y dióxido de azufre (SO₂) [11]. Los autores describieron la síntesis del compuesto, algunas de sus propiedades fisicoquímicas y su caracterización mediante análisis fundamental, espectros de ¹⁹F RMN e infrarrojo. No se encontraron posteriores estudios acerca de esta molécula. En el presente caso, la misma fue elegida debido a que representa un sulfonato con sustituentes X e Y relativamente sencillos y guarda similitud con la especie ClC(O)OCF₃, estudiada en el capítulo precedente de la presente tesis de doctorado.

11.3 Experimental

El clorosulfonato de trifluorometilo, CF₃OSO₂Cl, se sintetizó de acuerdo al método reportado por Young y colaboradores [11], mediante reacción de CF₃OCl con exceso de SO₂ (98,5 % Linde, Munich, Alemania) a altas presiones. La reacción global que da cuenta del proceso de síntesis puede escribirse como:



Cabe mencionar que una reacción similar fue reportada para la obtención del derivado perfluorado CF₃OSO₂F, mediante la reacción de CF₃OF y SO₂ [12].

Se utilizaron técnicas convencionales de vacío para condensar los reactivos en un recipiente cilíndrico de acero de 60 cm³ de capacidad. La mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de aproximadamente -20°C durante 10 horas (toda una noche). 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 -110, -140 y -196 °C. La fracción obtenida a -110

°C fue redestilada varias veces hasta que se obtuvo el compuesto espectroscópicamente puro. El rendimiento global de la reacción fue de aproximadamente 60 %.

El reactivo hipoclorito de trifluorometilo; CF₃OCl, fue sintetizado por reacción del fluoruro de carbonilo; OCF₂ (Messer Griesheim), y fluoruro de cloro (I); ClF, en presencia de un catalizador de CsF (p.a. Fluka) a -20 °C utilizando un reactor metálico que permitió alcanzar altas presiones [13]. Luego de 10 horas de reacción, los productos se separaron en una línea de vacío utilizando el método de condensaciones sucesivas “trampa a trampa”, con las trampas en “U” mantenidas a -100, -140 y -197 °C. El producto deseado se obtuvo en la segunda trampa.

11.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Se midió el espectro de ¹⁹F RMN a -70 °C de la muestra pura contenida en un tubo de 4 mm de diámetro externo, utilizando la técnica de la referencia externa. El espectro mostró una única señal localizada a -56,0 ppm que se caracterizó como un singlete. El valor reportado en literatura es sensiblemente diferente: -60,4 ppm. Con el fin de eliminar sospechas acerca de la naturaleza y/o pureza del compuesto sintetizado, se midió el espectro de ¹³C RMN de la misma muestra. Este espectro no había sido reportado con anterioridad para CF₃OSO₂Cl. Se obtuvo una única señal a 118,5 ppm que resultó ser un cuarteto con una constante de acoplamiento ¹J_{CF} de 272,5 Hz, que es idéntica a la obtenida en el espectro de ¹⁹F a partir de las señales debidas a los satélites de ¹³C. Estos valores mostraron acuerdo con los reportados para otros compuestos del tipo trifluorometóxidos, CF₃O- [14], en particular con aquellos obtenidos para el espectro de ¹³C RMN de ClC(O)OCF₃ (118,6 ppm, ¹J_{CF}= 270,6 Hz) mostrado en otro capítulo de esta tesis de doctorado.

11.5 Análisis teórico del espacio conformacional

Se obtuvo la curva de energía potencial alrededor del enlace simple O-S realizando optimizaciones de la geometría a medida que el ángulo diedro δ(CO-SCl) se varió en pasos de 20°. Se utilizó el nivel de aproximación B3LYP/6-311G*. La curva obtenida se muestra en la Figura 11.2.

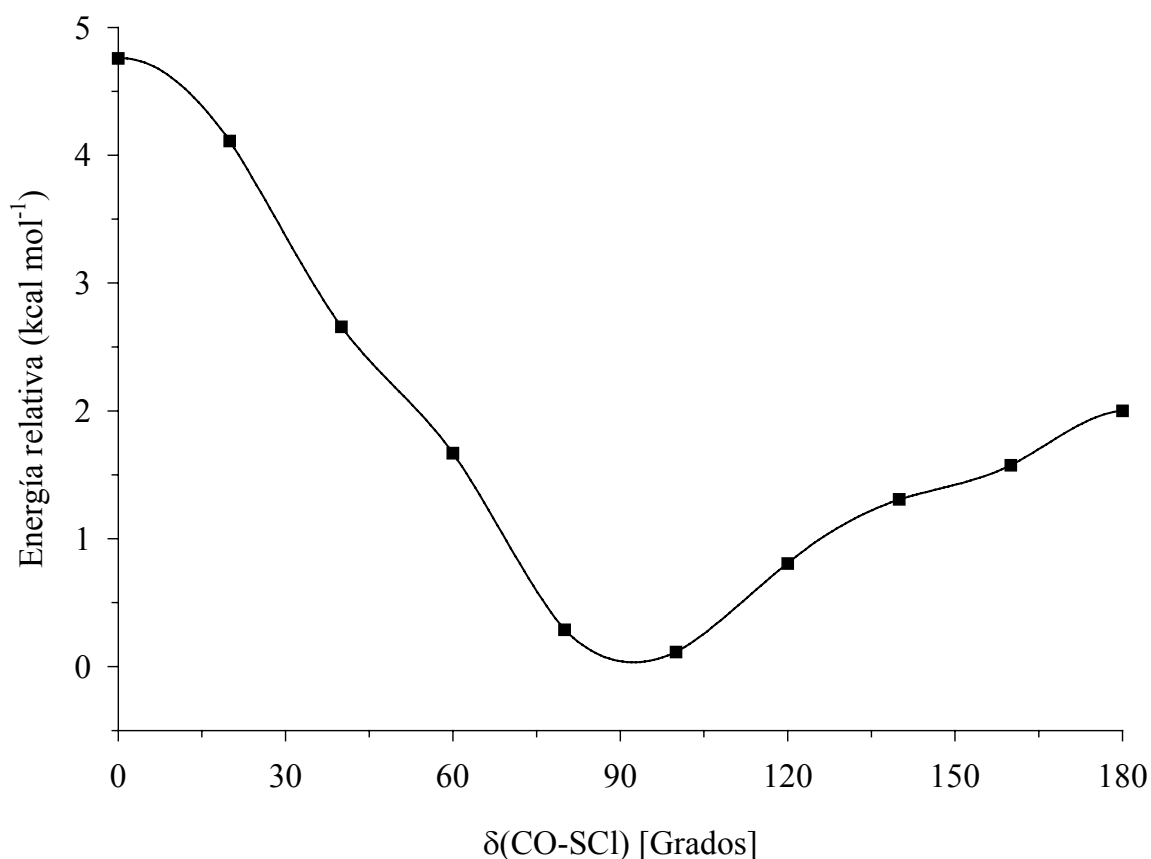


Figura 11.2. Curva de energía potencial de CF₃OSO₂Cl en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CO-SCI})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-311G*

La curva de energía potencial calculada resultó simétrica, por lo que ambos átomos de oxígeno unidos al azufre son equivalentes. De acuerdo con estos cálculos existe un solo isómero rotacional para la variación del ángulo diedro alrededor del enlace simple O-S de CF₃OSO₂Cl, caracterizado por un ángulo diedro $\delta(\text{CO-SCI})$ cercano a 90°, adoptando una conformación de tipo gauche. Para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-SCI})$ de 50 y 160 grados, se observó la presencia de hombros en la curva de energía potencial, similares a los reportados para CH₃OSO₂CF₃ [9], que no resultaron, no obstante, mínimos (Nimag= 0) ni estados de transición (Nimag= 1). Los máximos de la curva de energía potencial se observan para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-SCI})= 0^\circ$ y $\delta(\text{CO-SCI})= 180^\circ$. El primero de estos máximos corresponde a una estructura para la cual los enlaces simples C-O y S-Cl están eclipsados, mientras que en el segundo máximo se observa una orientación del tipo alternada entre los grupos

CF₃ y SO₂. Se calcularon los correspondientes estados de transición (Nimag= 1), con valores de barreras de energía de rotación interna de 4,52 kcal mol⁻¹ y 2,00 kcal mol⁻¹ para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-SO})= 0^\circ$ y $\delta(\text{CO-SO})= 180^\circ$, respectivamente.

11.6 Estudio Vibracional

Aunque el espectro infrarrojo de la especie CF₃OSO₂Cl en fase gaseosa fue reportado en los trabajos de síntesis del compuesto, el mismo sólo se utilizó como un criterio de pureza de la muestra, sin que exista un análisis, ni asignación de las bandas observadas. Por tanto se midió el espectro IR 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 11.3.

También se midió el espectro de IR de la sustancia aislada y diluida en una matriz de argón (relación CF₃OSO₂Cl: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(3df). En la Figura 11.4 se muestra el espectro infrarrojo del CF₃OSO₂Cl en una matriz de argón y el correspondiente espectro infrarrojo obtenido de una simulación de los valores de frecuencias e intensidades predichos por el cálculo teórico.

Los $3N-6= 21$ modos normales de vibración del conformero estable gauche del CF₃OSO₂Cl, perteneciente al grupo puntual de simetría C₁, son activos tanto en el espectro infrarrojo como en el espectro Raman. En la Tabla 11.1 se muestran los valores experimentales y calculados, y la asignación propuesta para las bandas observadas en los espectros vibracionales de CF₃OSO₂Cl.

La asignación tentativa de las bandas fue realizada mediante la comparación del espectro calculado y el experimental y la animación de los vectores de desplazamiento de los modos normales de vibración que se obtuvieron del cálculo teórico vibracional. También se compararon y estudiaron espectros IR reportados para moléculas similares, especialmente el derivado perfluorado fluorosulfonato de trifluorometilo CF₃OSO₂F [12].

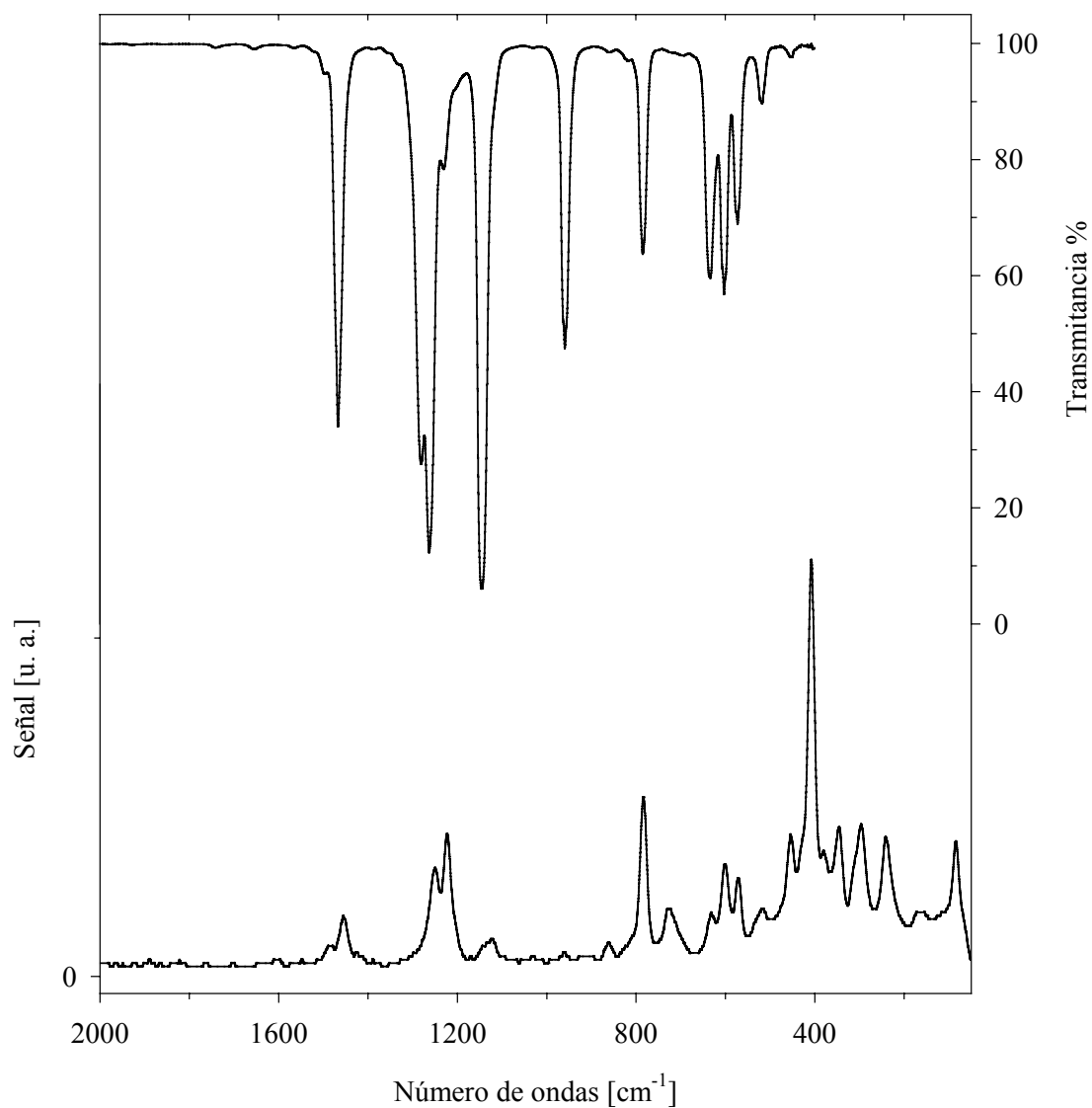


Figura 11.3. Espectros vibracionales de CF₃OSO₂Cl. Trazo superior: espectro FTIR del gas, contenido en una celda de 20 cm de longitud, con ventanas de silicio, presión 1,3 mbar y 1 cm⁻¹ de resolución. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio 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

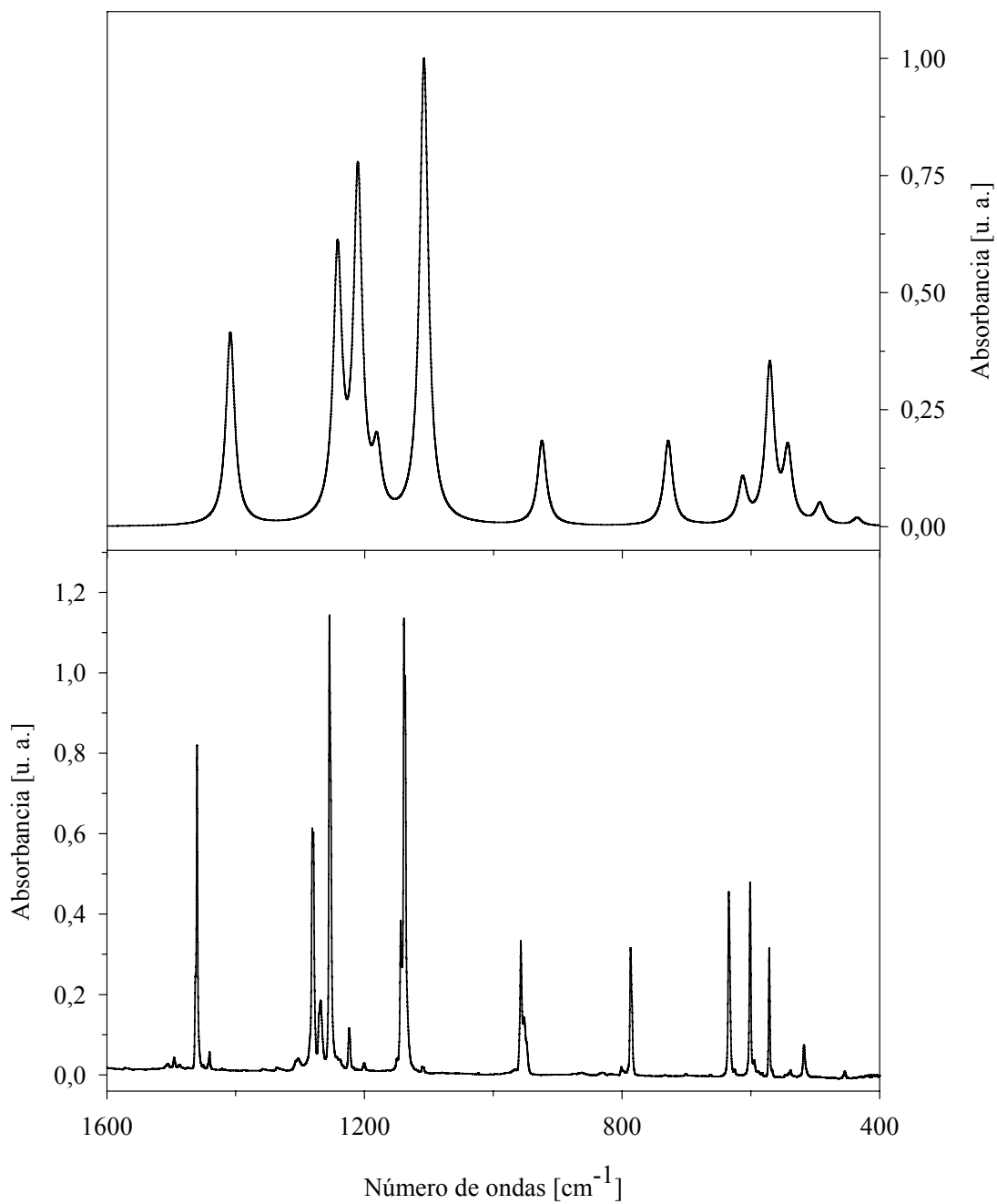


Figura 11.4. Arriba: espectro infrarrojo simulado a partir de los valores teóricos (B3LYP/6-311G*) obtenidos para CF₃OSO₂Cl. Abajo: espectro FTIR a 15 K de la especie diluida en una matriz de argón (relación CF₃OSO₂Cl:Ar= 1:1000) depositado a 300 K

Los modos de vibración que presentaron mayor interés fueron, entre otros, los estiramientos simétricos y antisimétricos del grupo SO₂. En el espectro IR de CF₃OSO₂F en fase gaseosa, estos modos aparecen a 1493 y 1269 cm⁻¹, respectivamente. Así, la banda localizada a 1467 cm⁻¹ en el espectro de IR del CF₃OSO₂Cl en fase gaseosa pudo asignarse con confianza al modo $\nu_{as}(\text{SO}_2)$. Sin embargo, la banda perteneciente al estiramiento simétrico del grupo SO₂ no puede asignarse tan fácilmente ya que el espectro infrarrojo de CF₃OSO₂Cl en fase gaseosa muestra varias absorciones en la zona comprendida entre 1300-1200 cm⁻¹ debido a superposiciones con modos normales de vibración pertenecientes al grupo trifluorometoxido CF₃O-.

Como se observa en la Figura 11.4, el espectro infrarrojo obtenido para la sustancia aislada en la matriz de argón resolvió muy claramente esta zona del espectro y muestra la presencia de cuatro bandas. Dos de estas bandas, de alta intensidad y centradas a 1280 cm⁻¹ y 1254 cm⁻¹ se asignaron como estiramientos de enlaces C-F del grupo CF₃-. La banda situada a 1224 cm⁻¹, de baja intensidad en el espectro de matrices y que aparece como un hombro en el espectro IR en fase gaseosa se asignó al estiramiento simétrico de los enlaces S=O del grupo SO₂. Este modo de vibración se encontró claramente como una banda de intensidad media en el espectro Raman del líquido. Una cuarta banda de baja intensidad observada en el espectro de matrices a 1268 cm⁻¹ se asignó como perteneciente a un modo de combinación ($\nu_7 + \nu_{12}$).

Los modos restantes de vibración característicos para esta molécula, como el modo de estiramiento S-Cl y el modo de estiramiento simétrico C-F aparecen en el espectro IR a 603 cm⁻¹ y 1145 cm⁻¹ respectivamente. Esta última banda corresponde a la señal más intensa que se observa tanto en el espectro IR de la sustancia en fase gaseosa, como en el espectro de matrices.

El espectro Raman de CF₃OSO₂Cl en fase líquida mostró una señal muy intensa a 408 cm⁻¹ asignada a la deformación antisimétrica del grupo SO₂Cl. Las señales correspondientes a los modos de vibración de los estiramientos S-O y S-Cl aparecieron a 784 y 601 cm⁻¹ como bandas de intensidad alta y media respectivamente. La zona comprendida entre 1300 y 1200 cm⁻¹ mostró dos señales superpuestas, con máximos centrados en 1250 y 1223 cm⁻¹, asignadas a los modos de estiramiento asimétrico del grupo CF₃ y de estiramiento simétrico del grupo SO₂.

Tabla 11.1. Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de CF₃OSO₂Cl

Experimental			Calculado ^d	Asignación/ Descripción aproximada
IR gas ^a	Raman ^b	Ar matrix ^c		
2095 (0,6)				v ₅ + v ₆ (2104)
1741 (0,3)				v ₅ + v ₉ (1779)
1467 (38)	1455 w	1460 (79)	1465 (39)	v ₁ / v _{as} (SO ₂)
1281 (46)		1280 (49)	1251 (62)	v ₂ / v _{as} (CF ₃)
		1268 (9)		v ₇ + v ₁₂ (1304)
1263 (74)	1250 m	1254 (75)	1234 (57)	v ₃ / v _{as} (CF ₃)
1231 (9) sh	1223 m	1224 (8)	1218 (15)	v ₄ / v _s (SO ₂)
1145 (100)	1123 vw	1138 (100)	1119 (100)	v ₅ / v _s (CF ₃)
959 (26)	960 vw	957 (28)	944 (29)	v ₆ / v (O-CF ₃)
785 (16)	784 s	787 (27)	763 (18)	v ₇ / v (O-S)
	727 w		690 (<0,1)	v ₈ / δ _s (C-O-S)
634 (18)	631 w	634 (37)	624 (19)	v ₉ / δ _s (CF ₃)
603 (20)	601 m	601 (36)	590 (26)	v ₁₀ / v (S-Cl)
573 (13)	571 m	571(25)	563 (14)	v ₁₁ / δ _s (SO ₂)
519 (4)	517 w	517 (6)	509 (3)	v ₁₂ / δ _{as} (CF ₃)
453 (0,8)	454 m	454 (2)	441 (2)	v ₁₃ / δ (O-CF ₃)
			386 (0,3)	v ₁₄ / δ _s (SO ₂ Cl)
	408 vs		368 (0,5)	v ₁₅ / δ _{as} (SO ₂ Cl)
	346 m		338 (0,2)	v ₁₆ / ρ _s (CF ₃)
	296 m		284 (<0,1)	v ₁₇ / ρ _{as} (SO ₂)
	241 m		228 (<0,1)	v ₁₈ / δ (O-S-Cl)
	168 w		156 (0,1)	v ₁₉ / ρ (C-O-S)
			73 (0,1)	v ₂₀ / τ (O-CF ₃)
			50 (<0,1)	v ₂₁ / τ (C-S)

^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. Los valores de absorbancia integrada se muestran entre paréntesis. La temperatura del dispositivo de deposición de muestra se mantuvo a temperatura ambiente, ^d B3LYP/6-311+G(3df). En paréntesis se muestra la intensidad relativa respecto al máximo 100≐ 570,3 Km mol⁻¹.

Las bandas correspondientes a los modos de vibración normales para las deformaciones simétricas del grupo CF₃ aparecen típicamente en el espectro de infrarrojo a valores de número de ondas cercanos a 750 cm⁻¹ [15]. Por otro lado, los cálculos teóricos de frecuencias de vibración para el CF₃OSO₂Cl predijeron la presencia de una banda de mediana intensidad a 763 cm⁻¹ debida al modo de estiramiento S–O (B3LYP/6-311+G(3df)). Puede observarse en las Figura 11.3 y Figura 11.4 que tanto el espectro infrarrojo de la sustancia en fase gaseosa como el espectro de matrices a bajas temperaturas, muestran sólo una banda de absorción en la zona comprendida entre 950 y 650 cm⁻¹. Surge de este modo la cuestión acerca de a cuál de estos dos modos debe asignarse esta banda, y más importante aún, dónde aparece el modo restante. A fin de esclarecer estos aspectos, se estudió el espectro IR reportado para el CF₃OCl. Teniendo en cuenta la similitud entre las masas de los átomos de cloro y azufre, se espera que los modos de estiramiento relacionados con el grupo trifluorometóxido sean similares para ambas moléculas. Dicho espectro no muestra ninguna banda en la zona 950-650 cm⁻¹ [13], mientras que los modos de deformación CF₃ fueron asignados a bandas ubicadas a menores valores de números de onda [16, 17]. Así se asigna la banda localizada a 785 cm⁻¹ en el espectro IR del CF₃OSO₂Cl en fase gaseosa al modo de estiramiento $\nu(\text{O-S})$, mientras que la deformación simétrica del grupo CF₃ ($\delta_s(\text{CF}_3)$) se asigna a la banda del espectro infrarrojo ubicada en 634 cm⁻¹.

11.7 Espectroscopia FTIR de matrices de argón a distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra

En base a los resultados obtenidos del conjunto de técnicas espectroscópicas utilizadas para el análisis del comportamiento vibracional de CF₃OSO₂Cl, puede plantearse como hipótesis de trabajo la presencia de un único conformero. En efecto, los espectros vibracionales pudieron interpretarse con ayuda de los cálculos químico cuánticos y la comparación con moléculas similares suponiendo la presencia de sólo una conformación a temperatura ambiente. A fin de dar un sustento experimental más fuerte a esta hipótesis se realizaron experiencias variando la temperatura de deposición de la mezcla Ar/CF₃OSO₂Cl y midiendo espectros IR de dicha mezcla como matrices a temperaturas criogénicas. Se obtuvieron espectros IR para mezclas

depositadas a 66, 142, 199, 248 y 300 °C. No se registraron cambios entre estos espectros y el obtenido a temperatura ambiente, por lo que se descarta la presencia de una segunda conformación de CF₃OSO₂Cl aún a altas temperaturas. Asimismo se procedió a irradiar la matriz del compuesto con luz UV proveniente de una lámpara de alta presión de mercurio. Aún después de 90 minutos de irradiación no se observaron cambios en el espectro IR. Se destaca así la alta estabilidad térmica y fotoquímica mostrada por el compuesto.

11.8 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 CF₃OSO₂Cl y medir *in situ* el patrón de difracción de rayos X. La sustancia cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1c$, mostrando las siguientes dimensiones en su celda unidad: $a= 5,079(2)\text{\AA}$, $b= 22,922(9)\text{\AA}$, $c= 5,192(2)\text{\AA}$, $\alpha= \gamma= 90^\circ$ y $\beta= 112,651(6)^\circ$. 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 CF₃OSO₂Cl se presentan en el Apéndice II.

La estructura cristalina se presenta en la Figura 11.5 junto con la numeración atómica utilizada, mientras que en la Tabla 11.2 se listan los valores para los parámetros geométricos de CF₃OSO₂Cl en estado cristalino.

El empaquetamiento cristalino de CF₃OSO₂Cl se muestra en la Figura 11.6. La celda unidad contiene 4 moléculas. Se observa un arreglo molecular que da lugar a la presencia de capas alternadas de moléculas donde los grupos extremos -CF₃ y -SO₂Cl 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 y -SO₂Cl (o distancia entre capas) son de 3,138 Å y 3,196 Å respectivamente.

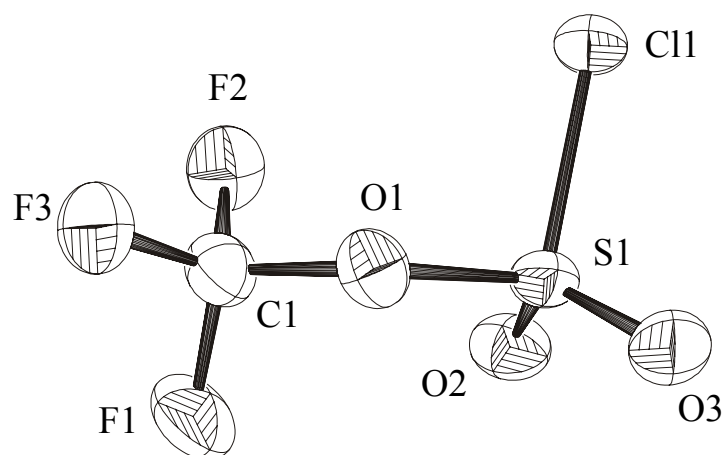


Figura 11.5. Estructura de CF₃OSO₂Cl determinada por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

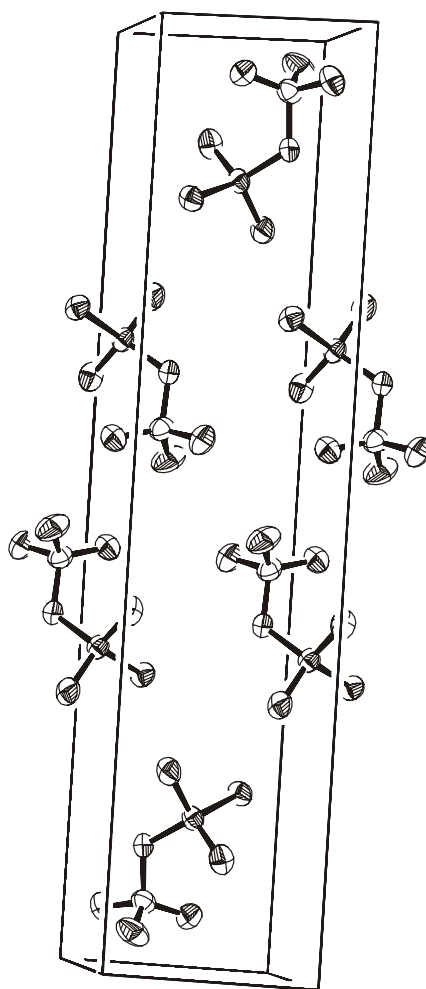


Figura 11.6. Vista del empaquetamiento cristalino de CF₃OSO₂Cl determinado por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

11.9 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 Å⁻¹, en intervalos de 0,2 Å, se muestran en la Figura 11.7.

La función de distribución radial que se obtiene luego de la aplicación de la transformada de Fourier de las intensidades moleculares se muestra en la Figura 11.8.

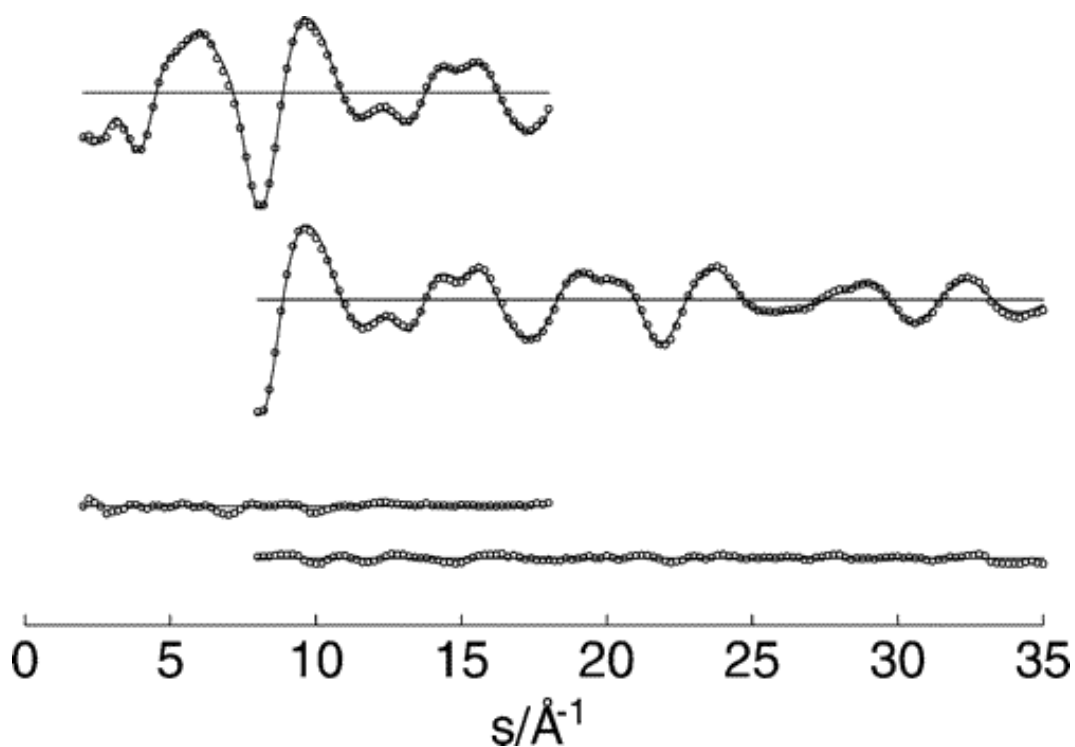


Figura 11.7. Intensidades moleculares experimentales (···) y teóricas (—) y curva diferencia para el CF₃OSO₂Cl. Las distancias al plato fotográfico son 25 y 50 cm para las gráficas superior e inferior, respectivamente.

En una primera aproximación, se observó que la RDF obtenida experimentalmente era reproducida satisfactoriamente con la conformación gauche del grupo CF₃. Pudo derivarse un modelo estructural preliminar a partir del análisis por cuadrados mínimos de la curva de intensidades moleculares, con el agregado de las siguientes suposiciones respaldadas por los resultados obtenidos mediante cálculos químico cuánticos: (i) respecto al grupo SO₂Cl, se supuso que tanto las distancias de

enlace S=O como los ángulos de enlace S=O–Cl son iguales, o dicho de otra manera, los átomos de oxígeno son equivalentes. (ii) El grupo CF₃ se mantuvo fijo adoptando una simetría C_{3v} con un ángulo de tilt entre el eje C₃ y la dirección del enlace O–C fijado al valor calculado. (iii) La diferencia entre los ángulos de enlace O–S=O, fue fijada al valor calculado. (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 fueron mantenidas fijas en los valores calculados. Con las anteriores suposiciones se refinaron simultáneamente 12 parámetros geométricos (*p1-p12*) y 6 amplitudes vibracionales (*l1-l6*).

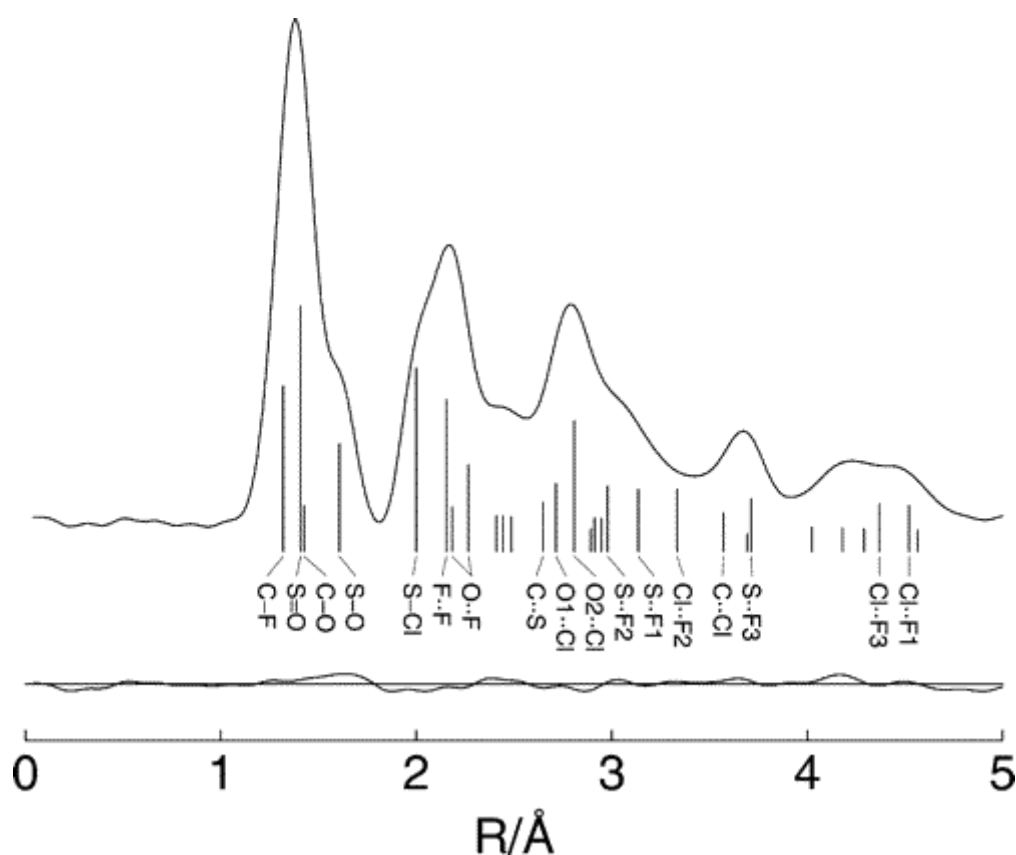


Figura 11.8. Función de distribución radial experimental y curva diferencia para la estructura gauche CF₃OSO₂Cl. Las distancias interatómicas se indican con barras verticales

Los parámetros geométricos de CF₃OSO₂Cl en fase gaseosa se muestran en la Tabla 11.2, junto con los valores calculados al nivel B3LYP utilizando el conjunto de

funciones base 6-311G* y 6-311+G(3df). Asimismo en la Tabla 11.3 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*.

Tabla 11.2. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) y distancias interatómicas de CF₃OSO₂Cl derivados de los análisis de difracción de rayos X y de difracción de electrones en fase gaseosa (GED). Se incluyen los valores teóricos provenientes de distintos niveles de aproximación.

Parámetro ^a	Rayos X ^b	GED ^c		B3LYP 6-311G*	B3LYP 6-311G+(3df)
(S=O) promedio	1,404(3)	1,406(3)	<i>p</i> 1	1,434	1,416
S–O	1,595(3)	1,606(6)	<i>p</i> 2	1,667	1,628
S–Cl	1,9724(14)	1,999(3)	<i>p</i> 3	2,0824	2,0316
O–C	1,406(4)	1,420(12)	<i>p</i> 4	1,396	1,393
(C–F) promedio	1,305(5)	1,318(3)	<i>p</i> 5	1,328	1,324
O3–S–O2	122,94(19)	120,2(28)		124,70	124,09
O3–S–O1	103,72(19)	105,8(21)	<i>p</i> 6	103,83	104,12
O2–S–O1	109,84(16)	111,3(21)	<i>p</i> 6	109,90	109,64
(O=S–Cl) promedio	108,65(13)	110,1(5)	<i>p</i> 7	108,0	108,1
O1–S–Cl	100,75(12)	97,3(19)	<i>p</i> 8	99,43	100,22
C–O–S	121,3(3)	122,2(12)	<i>p</i> 9	122,3	122,9
(F–C–F) promedio	108,8(3)	109,0(5)		109,4	109,3
F–C–O	111,9(3)	109,0	<i>p</i> 10	109,6	109,7
δ(O3S–OC)	–156,1(3)			–157,3	–158,4
δ(O2S–OC)	–23,0(3)	–21(3)	<i>p</i> 11	–21,8	–23,7
δ(CO–SCl)	91,7(3)	94(3)	<i>p</i> 11	91,5	90,1
δ(SO1–CF2)	–49,6(4)			–53,2	–50,9
δ(SO1–CF3)	–169,3(2)	177(6)	<i>p</i> 12	–172,4	–170,0
δ(SO1–CF3)	–169,3(2)			–172,4	–170,0

^a Para la numeración de los átomos ver Figura 11.5. ^b El error máximo puede alcanzar el valor de σ ^c El error máximo de r_{α} puede alcanzar el valor de 3σ .

Tabla 11.3. Distancias interatómicas y amplitudes vibracionales experimentales y teóricas para CF₃OSO₂Cl en fase gaseosa ^a

	Distancia	Amplitud (GED)		Amplitud(B3LYP)	$\Delta r = r_a - r_\alpha$
C–F	1,32	0,045 ^b		0,045	0,000
S=O	1,41	0,037(6)	11	0,035	0,000
O–C	1,42	0,050 ^b		0,050	0,000
S–O1	1,61	0,051 ^b		0,051	0,000
S–Cl	1,10	0,056(4)	12	0,054	0,000
(F...F) _{promedio}	2,15	0,055 ^b		0,055	-0,002
O1...F	2,18 – 2,26	0,059 ^b		0,059	-0,002
O1...O2	2,40	0,068 ^b		0,068	-0,002
O2...O3	2,44	0,056 ^b		0,056	-0,002
O1...O3	2,49	0,069 ^b		0,069	-0,001
S...C	2,64	0,082(17)	13	0,063	-0,005
Cl...O1	2,71	0,089 ^b		0,089	-0,004
Cl...O2	2,80	0,067(9)	14	0,075	-0,002
O2...F1	2,81	0,248 ^b		0,248	-0,013
O2...C	2,91	0,117 ^b		0,117	0,001
O2...F2	3,08	0,210 ^b		0,210	0,006
S...F2	3,07	0,128 ^b		0,128	-0,007
S...F1	3,06	0,131 ^b		0,131	-0,005
Cl...F2	3,28	0,191(50)	15	0,183	-0,030
Cl...C	3,53	0,149 ^b		0,149	-0,001
O3...C	3,70	0,067(9)	14	0,077	-0,016
S...F3	3,70	0,082(17)	13	0,064	-0,015
O3...F1	4,01	0,112 ^b		0,112	-0,022
O2...F3	4,18	0,110 ^b		0,110	-0,016
O3...F2	4,30	0,171 ^b		0,171	-0,021
Cl...F3	4,41	0,191(50)	15	0,188	-0,023
Cl...F1	4,40	0,232(54)	16	0,269	-0,004
O3...F3	4,52	0,094 ^b		0,094	-0,024

^a Valores en Å, para la numeración de los átomos ver Figura 11.5. El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ , ^b Sin refinar.

Los valores obtenidos para las distancias de enlace y ángulos de enlace en CF₃OSO₂Cl están de acuerdo con los obtenidos en el caso de compuestos similares, como el CH₃OSO₂Cl [1], CH₃OSO₂CF₃ [9], FOSO₂F y ClOSO₂F [10]. Asimismo, 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 electrones en fase gaseosa. El método B3LYP reproduce bien estos valores, 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 extendido (6-311G*), 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.

11.10 Análisis de NBO

De acuerdo con los resultados experimentales, la molécula de CF₃OSO₂Cl tanto en estado sólido como en estado gaseoso presenta un único confórmero caracterizado por una orientación relativa gauche entre el grupo trifluorometilo CF₃– y el átomo de cloro. El ángulo diedro entre el par de enlaces simples C–O y S–Cl ($\delta(\text{CO–SCl})$) tiene un valor de 91,7(3)° y 94(3)° para las fases cristalina y gaseosa respectivamente. Estos resultados experimentales fueron reproducidos por cálculos llevados a cabo utilizando el método B3LYP/6-311+G(3df), que predice la existencia de un solo mínimo en la curva de energía potencial alrededor del enlace O–S, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{CO–SCl})$ de 90,1°. Estas propiedades conformacionales mostradas por la molécula de CF₃OSO₂Cl son bastante inesperadas. En efecto, de acuerdo con la intuición química se espera la presencia de al menos dos formas estables, correspondientes a orientaciones alternadas de los grupos CF₃ y SO₂Cl, con valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO–SCl})$ cercanos a 180° y 60°, para los cuales existe una menor repulsión tanto estérica entre ambos grupos como entre los enlaces C–F y S=O.

Conviene estudiar las interacciones electrónicas conformacionalmente relevantes. Los orbitales de CF₃OSO₂Cl cuya interacción de tipo donante→ aceptor puede influenciar en la conformación molecular actuando como donantes electrónicos son aquellos orbitales no enlazantes formalmente localizados en el átomo de oxígeno. En efecto, de acuerdo al cálculo poblacional NBO, los orbitales correspondiente a los electrones pares libre del átomo de oxígeno del grupo trifluorometóxido, CF₃O–

tienen una población electrónica de 1,955 y 1,895 e, por lo que se prevé la existencia de interacciones en las cuales estos orbitales, en especial el segundo de ellos, actúan como donantes electrónicos. Se evaluaron las principales energías de interacción “vecinales” involucrando los pares libres del átomo de oxígeno y los orbitales antienlazantes del grupo –SO₂Cl. Se calcularon estas energías para la conformación estable de CF₃OSO₂Cl y los estados de transición caracterizados por valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-SCl})$ iguales a 0° y 180°, correspondientes, respectivamente, a las conformaciones syn y anti mostradas en la Figura 11.1. Estas formas corresponden a estructuras de simetría molecular C_s, por lo que los dos electrones pares libres del oxígeno correspondientes a orbitales no enlazantes, pueden identificarse –de acuerdo a la orientación relativa respecto al plano molecular– en orbitales σ (en el plano molecular) y π (perpendicular al plano molecular), siendo el primero de estos orbitales más interno que el segundo. Siguiendo esta representación, el orbital de mayor energía de la forma estable del CF₃OSO₂Cl (con simetría C₁) se designará como lp π _O. En la Tabla 11.4 se muestran las energías de interacción donante→ aceptor calculadas al nivel B3LYP/6-311G* para las tres formas mencionadas.

Tabla 11.4. Energías de interacción (kcal mol⁻¹) relevantes para las conformaciones syn, gauche y anti de CF₃OSO₂Cl, calculadas al nivel B3LYP/6-311G*

Interacción	syn CF ₃ OSO ₂ Cl ($\delta(\text{CO-SCl})=0^\circ$)	gauche CF ₃ OSO ₂ Cl ($\delta(\text{CO-SCl})\approx 90^\circ$)	anti CF ₃ OSO ₂ Cl ($\delta(\text{CO-SCl})=180^\circ$)
lp σ _O → σ^* _{S=O}	-	4,18	1,30
lp π _O → σ^* _{S-Cl}	4,36	8,60	1,36
lp π _O → σ^* _{S=O}	9,40	2,41	10,46
Total	13,76	15,19	13,12

Se observa que la interacción lp π _O→ σ^* _{S=O} favorece ambas formas planas del CF₃OSO₂Cl, mientras la interacción que involucra al orbital σ^* _{S-Cl} como aceptor resulta en una estabilización de la forma gauche sobre las restantes syn y anti, a través del denominado “Efecto anomérico generalizado” [18]. Conjuntamente con la interacción donante→ aceptor lp σ _O→ σ^* _{S=O}, estas interacciones dan cuenta de la preferencia conformacional para CF₃OSO₂Cl hacia una estructura de tipo gauche.

11.11 Conclusiones

A partir del estudio de los espectros vibracionales de IR para la sustancia en estado gaseoso y del espectro Raman para la sustancia en estado líquido, se pudo confirmar la presencia de un conformero único para CF₃OSO₂Cl a temperatura ambiente. Del estudio de los espectros de IR de la sustancia diluida y aislada en matrices de argón a temperaturas criogénicas, pudo comprobarse similares resultados respecto a la presencia de un solo conformero, no solamente a temperatura ambiente, sino también a temperaturas más elevadas.

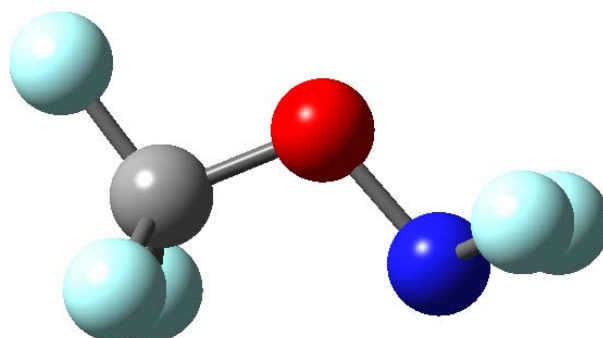
El presente estudio, conjuntamente con el realizado recientemente para el caso de CH₃OSO₂CF₃ [9] pone de manifiesto que los compuestos XOSO₂Y tienen una preferencia conformacional hacia conformeros del tipo gauche, con un valor del ángulo diedro $\delta(\text{XO-SY})$ cercano a 90°. De esta manera, los trabajos previos reportados para moléculas de este tipo, en los cuales se supuso la adopción de estructuras moleculares con simetría C_s merecerían una revisión.

11.12 Referencias

- [1] Hargittai, I.; Schultz, G.; Kolonits, M., Electron-diffraction investigation of the molecular structure of methyl choro-sulphate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1299-1302.
- [2] Hargittai, I.; Seip, R.; Rajappan Nair, K. P.; Britt, C. O.; Boggs, J. E.; Cyvin, B. N., On the molecular structure of fluorosulphuric acid methyl ester as studied by microwave spectroscopy and electron diffraction. *J. Mol. Struct.* **1977**, 39, 1-13.
- [3] Chackalackal, S. M.; Stafford, F. E., Infrared Spectra of Methane-, Fluoro-, and Chlorosulfonic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, (21), 4816-4819.
- [4] Gillespie, R. J.; Robinson, E. A., *Can. J. Chem.* **1962**, 40, 644.
- [5] Savoie, R.; Giguere, P. A., *Can. J. Chem.* **1964**, 42, 277.
- [6] Schultz, G.; Hargittai, I.; Seip, R., *Z. Naturforsch.* **1981**, 36A, 917.
- [7] Delaplane, G.; Lundgren, J. O.; Olovson, J., Hydrogen Bond Studies. CVI. The Crystal Structure of 2CF₃SO₃H.H₂O. *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 2208-2213.
- [8] Gejji, S. P.; Hermasson, K.; Lindgren, J., Ab initio vibrational frequencies of the triflic acid molecule. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, (27), 6986-6989.

-
- [9] Trautner, F.; Ben Altabef, A.; Fernández, L. E.; Varetti, E. L.; Oberhammer, H., Gas phase structure of methyl trifluoromethanesulfonate, CH₃OSO₂CF₃, and conformational properties of covalent sulfonates. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, (13), 3051-3055.
- [10] Aubke, F.; Casper, B.; Müller, H. S. P.; Oberhammer, H.; Willner, H., Vibrational spectra and gas phase structures of fluorine fluorosulfate (FOSO₂F) and chlorine fluorosulfate (ClOSO₂F). *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 111-120.
- [11] Young, D. E.; Anderson, L. R.; Gould, D. E.; Fox, W. B., Perfluoroalkyl chlorofromates and chlorosulfates. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 9, 723-726.
- [12] Van Meter, W. P.; Cady, G. H., The reaction of trifluoromethyl hypofluorite with sulfur trioxide and sulfur dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6005-6008.
- [13] Gould, D. E.; Anderson, L. R.; Young, D. E.; Fox, W. B., Trifluoromethyl Hypochlorite. *Chem. Commun.* **1968**, 1564-1564.
- [14] Argüello, G. A.; Willner, H.; Malanca, F. E., Reaction of CF₃ radicals with CO and O₂. Isolation of bis(trifluoromethyl)peroxydicarbonate, CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃, and identification of bis(trifluoromethyl)trioxydicarbonate, CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, (6), 1195-1199.
- [15] Bielefeldt, D.; Willner, H., *Spectrochim. Acta* **1980**, 36A, 989.
- [16] Kuo, J. C.; DesMarteau, D. D.; Fateley, W. G.; Hammaker, R. M.; Marsden, C. J.; Witt, J. D., Vibrational spectra and normal coordinate analysis of CF₃OF and CF₃OCl. *J. Raman Spectrosc.* **1980**, 9, (4), 230-238.
- [17] Smardzewski, R. R.; Fox, W. B., Raman spectra of trifluoromethyl hypofluorite and hypochlorite in argon matrices at 8 K. *J. Fluorine Chem.* **1975**, 6, 417-425.
- [18] 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. *N,N*-DIFLUORO-*O*-TRIFLUOROMETIL
HYDROXILAMINA, CF_3ONF_2**



12.1 Motivación

Se acepta generalmente que el efecto anomérico regula las propiedades conformacionales de muchos compuestos que presentan átomos con electrones de tipo pares libres. El estudio estructural y conformacional de moléculas que contienen electrones pares libres adyacentes en distintos átomos, ofrece la posibilidad de analizar la importancia relativa de este efecto para cada orbital. Nuestro grupo de investigación ha estudiado algunos ejemplos representativos de este tipo de sistemas. Por ejemplo, la estructura molecular de la especie 1,1,1-trifluorometanosulfenil amina; CF₃SNH₂, y de su análoga deuterada, fueron estudiadas con profundo detalle mediante la utilización conjunta de las técnicas de difracción de electrones en fase gaseosa y espectroscopia de microondas. La molécula presenta equilibrio conformacional a temperatura ambiente, siendo el conformero anti (orientación antiperiplanar del par libre del átomo de nitrógeno respecto al simple enlace C–S) más estable que la respectiva forma syn. Experimentalmente se obtuvo una diferencia de energía entre ambas formas $\Delta E = E_{\text{syn}} - E_{\text{anti}} = 1,1(1) \text{ kcal mol}^{-1}$ [1]. Estos resultados mostraron concordancia con la interpretación de los espectros vibracionales previamente reportados [2].

En el marco de la presente Tesis de Doctorado, se encaró el estudio tanto experimental como teórico de las características del tipo estructural y espectroscópico de la especie *N,N*-Difluoro-*O*-trifluorometil hidroxilamina; CF₃ONF₂.

12.2 Introducción

La hidroxilamina; HONH₂, y compuestos derivados de ella, de fórmula general YONX₂, muestran un enlace simple O–N con dos tipos distintos de pares libres electrónicos en los átomos adyacentes a dicho enlace central. En principio, dependiendo de la orientación mutua del par libre centrado en el átomo de nitrógeno y el enlace simple Y–O, se espera que cuatro conformeros sean mínimo en la curva de energía potencial generada por rotación alrededor del enlace O–N. Estas conformaciones se pueden definir como syn ($\delta(\text{YO–N:}) = 0^\circ$), anti ($\delta(\text{YO–N:}) = 180^\circ$), gauche externo ($\delta(\text{YO–N:}) = 40^\circ$) y gauche interno ($\delta(\text{YO–N:}) = 150^\circ$).

En la Figura 12.1 se muestra una representación esquemática de estas formas para la molécula en estudio CF₃ONF₂.

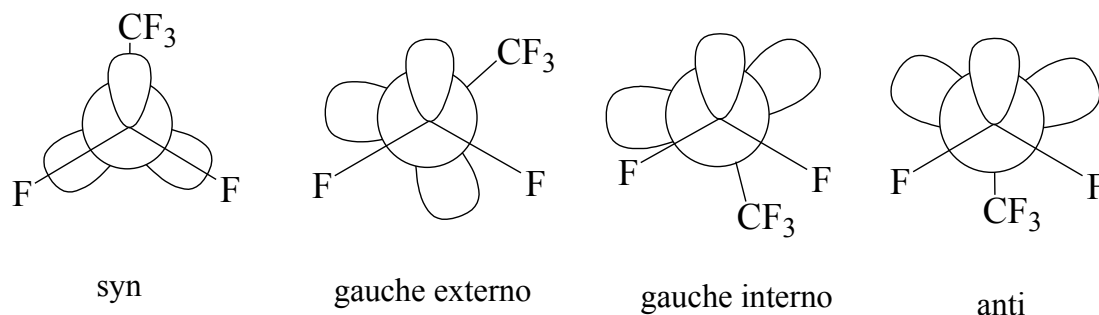


Figura 12.1. Conformaciones posibles para CF₃ONF₂ vistas como proyecciones del tipo Newman a lo largo del enlace N–O

Dada la variedad conformacional que presentan este tipo de sustancias, previo al estudio de la molécula que aparece en el título de este capítulo, conviene realizar un análisis de los datos reportados en literatura para especies similares. En efecto, en la literatura existe reportada la determinación de estructuras en fase gaseosa tanto del compuesto más sencillo HONH₂ como de especies *O*- y *N*-sustituidas. Por ejemplo, estudios de espectroscopia de microondas de hidroxilamina [3] y su derivado *O*- [4] y *N*-metilo [5], indicaron que la forma *syn* es predominante, aunque la existencia de pequeñas cantidades de una segunda forma, presumiblemente con conformación *anti*, no pudo ser descartada. Similarmente, se determinaron las estructuras moleculares en fase gaseosa de las especies CH₃ONH₂, HONHCH₃, CH₃ONHCH₃ y CH₃ON(CH₃)₂ utilizando la técnica de difracción de electrones [6]. En cada caso, la forma principal observada correspondió a la conformación *syn*. Sin embargo, se observó que la metilación, ya sea tanto en el átomo de nitrógeno como en el de oxígeno, favorece la presencia de la forma *anti*, que en el caso de la especie trimetilada, mostró una concentración relativa aproximada al 25 %.

Esta preferencia hacia la adopción de la forma *syn* está en acuerdo con estudios teóricos *ab initio*, llevados a cabo tempranamente por Radom [7], quien predijo que para los compuestos HONH₂ y CH₃ONH₂, sólo las formas *syn* y *anti* corresponden a mínimos en la curva de energía potencial, siendo las conformaciones *syn* 8,0 y 6,7 kcal mol⁻¹ más estables que las correspondientes formas *anti*, respectivamente. Cálculos posteriores realizados para HONH₂ mostraron que la

diferencia de energía entre ambas formas no es tan elevada, siendo el conformero *syn* aproximadamente 4,7 kcal mol⁻¹ más estable que la forma *anti* [8]. Recientemente [9] se reportó un estudio de difracción de electrones en fase gaseosa de la especie CH₃ON(CF₃)₂, conjuntamente con la aplicación de métodos químico cuánticos. La molécula mostró una única conformación, correspondiente a la forma *syn*. Generalmente, se explicó esta preferencia por la forma *syn* apelando a efectos del tipo electrostático, especialmente interacciones dipolo-dipolo, que en fase gaseosa favorecerían la conformación de menor momento dipolar, la forma *syn*.

Sin embargo, de acuerdo con resultados provenientes de la mecánica cuántica, para los derivados fluorados FONH₂ [7] y FONF₂ [10] la conformación preferida sería la *anti*. Estos resultados no se han podido corroborar experimentalmente hasta el presente, debido a la imposibilidad de sintetizar estas especies. No obstante esto, la inversión de la preferencia conformacional predicha para estos derivados fluorados puede explicarse en el marco del modelo hiperconjugativo o del efecto anomérico. La interacción del par libre del átomo de nitrógeno con el orbital sigma antienlazante O–Y; lpN → σ^{*}_{O–Y}, sería responsable de la estabilización de la forma *anti*, especialmente cuando Y es un sustituyente electronegativo, como el caso de un átomo de flúor [11].

El estudio de la estructura de la molécula *N,N*-Difluoro-*O*-trifluorometil hidroxilamina; CF₃ONF₂, parece ofrecer *a priori*, un buen punto de partida para estudiar desde un punto de vista experimental el efecto de la sustitución por átomos de flúor, como así también, la aplicación de aproximaciones teóricas que den cuenta del efecto anomérico.

La preparación de esta molécula fue reportada por primera vez en el año 1965 por Hale y Williamson [12] en un artículo aparecido en la revista *Inorganic Chemistry*, mediante la reacción fotoquímica con luz ultravioleta de una mezcla de CF₃OF y N₂F₄. La sustancia fue caracterizada utilizando una variedad de técnicas espectroscópicas. Es remarcable el hecho que los autores, luego de enviar el trabajo para su publicación, tuvieron conocimiento que el grupo de trabajo liderado por el Prof. Cady había sintetizado esta especie varios años antes, pero debido a que la especie tenía “clasificación gubernamental”, los autores no habían hecho público sus trabajos de investigación. Así, en el número siguiente de la revista, Cady y colaboradores [13] publicaron sus resultados, en los cuales utilizaban el mismo método de preparación y reportaron similares propiedades para el CF₃ONF₂.

Posteriormente se reportaron otras vías de síntesis para esta molécula, como así también algunas de sus características químicas más relevantes [14, 15]. En particular, el método de síntesis utilizado en el presente trabajo fue propuesto por Maya y colaboradores en el año 1969, consistente en la reacción fotoquímica empleando luz ultravioleta de una mezcla de CF₃OCl y N₂F₄ [16]. La utilización de hipoclorito en lugar de CF₃OF conduce a mayores rendimientos de reacción. Estos últimos autores también reportaron algunas propiedades vibracionales de una serie de compuestos conteniendo el grupo –ONF₂ [17], entre los que se encontraba incluido el CF₃ONF₂. Más recientemente se reportó el comportamiento químico de CF₃ONF₂ como dador de fluoruros frente a ácidos de Lewis fuertes como AsF₅ y SbF₅ [18].

12.3 Síntesis

La *N,N*-Difluoro-*O*-trifluorometil hydroxilamina; CF₃ONF₂ se sintetizó de acuerdo al método reportado por Schack y Maya [16], mediante reacción fotolítica con radiación UV de CF₃OCl en presencia de un exceso de N₂F₄. Se utilizaron técnicas convencionales de vacío para condensar a –197°C los reactivos en una ampolla de Pyrex de 200 cm³ de capacidad. Se permitió que la mezcla alcanzase temperatura ambiente y se irradió la ampolla con luz ultravioleta por aproximadamente 30 minutos. Los productos de reacción se separaron por destilación fraccionada mediante el método “trampa a trampa”, pasando la mezcla a través de trampas mantenidas a –100, –160 y –196 °C. La fracción obtenida a –160 °C fue redestilada varias veces, hasta lograr obtener el producto deseado, aunque impurificado con una cantidad importante de fluoruro de carbonilo; OCF₂, compuesto que resultó imposible de separar mediante el método anterior. Aprovechando las propiedades básicas que se esperan para el CF₃ONF₂, se condensó esta fracción sobre una solución de NaOH diluido y luego de “lavar” la mezcla se volvió a separar en línea de vacío, hasta eliminar completamente el agua. Se obtuvo de esta manera CF₃ONF₂ espectroscópicamente puro, libre de OCF₂, con un rendimiento global de reacción de aproximadamente 30 %. El reactivo hipoclorito de trifluorometilo; CF₃OCl, fue sintetizado por reacción de fluoruro de carbonilo; OCF₂ (Messer Griesheim), y fluoruro de cloro (I); ClF, en presencia de un catalizador de CsF (p.a.

Fluka) a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando un reactor metálico que permitió alcanzar altas presiones [19].

12.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Se midió el espectro de ^{19}F RMN de la muestra pura a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ contenida en un tubo de 4 mm de diámetro externo, utilizando la técnica de la referencia externa. El espectro mostró la presencia de dos señales localizadas a $-65,5$ y $124,0$ ppm. La resonancia a $-65,5$ ppm, debida a los átomos de fluor del grupo $-\text{CF}_3$, se mostró desdoblada en un triplete 1:2:1, debido a la interacción con los átomos de fluor del grupo fluoroamina; $-\text{NF}_2$. La segunda resonancia a $124,0$ ppm resultó una señal muy ancha, de tipo triplete, cuyo desdoblamiento es causado por la interacción de los dos átomos de flúor equivalentes del grupo $-\text{NF}_2$ con el ^{14}N ($I=1$), con una constante de acoplamiento $J_{\text{NF}}=110,8$ Hz. Estos resultados están en perfecto acuerdo con los reportados previamente [12, 13].

El espectro de ^{13}C RMN no había sido publicado con anterioridad. Se midió este espectro en condiciones similares al anterior, obteniéndose una única señal a $121,2$ ppm que resultó ser un cuarteto con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{CF}}$ de $268,2$ Hz. Esta constante de acoplamiento resultó idéntica a la obtenida en el espectro de ^{19}F RMN a partir de las señales debidas a los satélites de ^{13}C . Estos valores mostraron acuerdo con los reportados para otros compuestos del tipo trifluorometóxidos, $\text{CF}_3\text{O}-$ [20].

12.5 Análisis teórico del espacio conformacional

Se obtuvo la curva de energía potencial alrededor del enlace simple O–N realizando optimizaciones de la geometría molecular para sucesivos incrementos del ángulo diedro $\delta(\text{CO–N:})$ de 20° . Alrededor de los valores mínimos y máximos, el incremento se redujo a pasos de 10° . Se utilizaron los niveles de aproximación provenientes de la Teoría de los Funcionales de la Densidad B3LYP y B3PW91 con el conjunto de funciones base 6-311G*, obteniéndose curvas de energía potencial similares. En la Figura 12.2 se muestra aquella que resultó de la aplicación de la aproximación B3LYP/6-311G*.

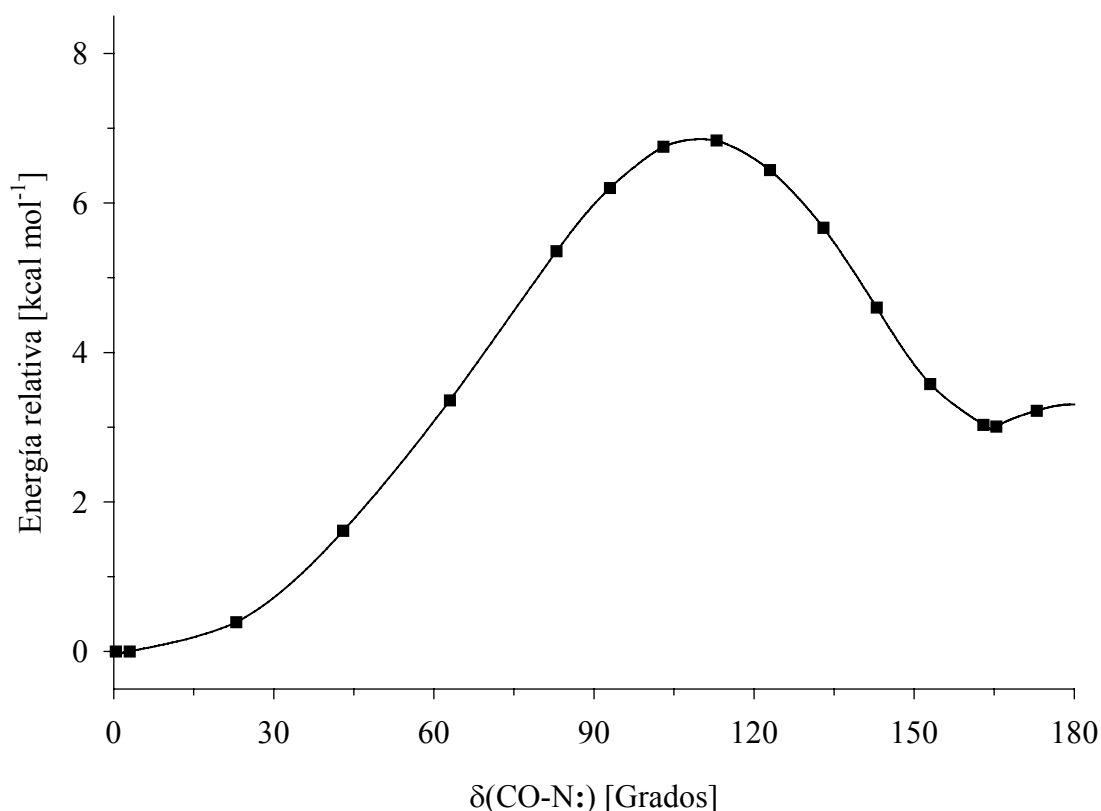


Figura 12.2. Curva de energía potencial de CF₃ONF₂ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CO-N:})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-311G*

De acuerdo con estos cálculos existen dos isómeros rotacionales para la variación del ángulo diedro alrededor del enlace simple O–N de CF₃ONF₂. La forma más estable presentó simetría molecular C_s , con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{CO-N:})$ de cero grado, correspondiente a la conformación syn. En la curva de energía potencial se observó un segundo mínimo localizado a valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-N:}) = 165,4^\circ$, con una simetría molecular C_1 y una conformación del tipo gauche interna. Los niveles de aproximación utilizados, B3LYP y B3PW91 con el conjunto de funciones base 6-311G* predice una diferencia de energía de 4,4 y 4,7 kcal mol⁻¹ entre ambas formas, respectivamente. Cálculos posteriores realizados para las conformaciones estables syn y gauche interno, utilizando un conjunto de funciones base más extendido, al nivel 6-311+G(3df), incrementan la diferencia de energía ΔE^0 (energía electrónica corregida por la energía de punto cero) entre ambas formas, arrojando valores de 4,38 y 4,70 kcal mol⁻¹ respectivamente. De manera similar, el

método de perturbaciones de segundo orden, al nivel de aproximación MP2/6-311+G*, arroja un valor $\Delta E^0 = 5,42 \text{ kcal mol}^{-1}$. El resumen de estos resultados se muestra en la Tabla 12.1. Los valores de diferencias de energías libre de Gibbs estándar ΔG^0 entre ambas formas, calculadas con los mismos niveles de aproximación no mostraron diferencias significativas con respecto a los valores calculados de ΔE^0 .

Tabla 12.1. Energías relativas (kcal mol^{-1}) de las estructuras syn (simetría molecular C_s) y gauche interna (simetría molecular C_1) de CF₃ONF₂ calculadas con diferentes modelos y niveles de aproximación teórica

	B3PW91			B3LYP		MP2
	6-31G*	6-311G*	6-311+G(3df)	6-311G*	6-311+G(3df)	6-311+G*
C_s CF ₃ ONF ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C_1 CF ₃ ONF ₂	3,01	3,65	4,70	3,13	4,38	5,42

Por otra parte, los máximos de la curva de energía potencial se observaron para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-N:})$ cercanos a 110° y 180 grados. El primero de estos máximos correspondió a una estructura para la cual uno de los enlaces simples F-N eclipsa al enlace O-N, mientras que el segundo máximo corresponde al conformero anti ($\delta(\text{CO-N:}) = 180^\circ$). Se calcularon (B3LYP/6-311G*) los correspondientes estados de transición (Nimag= 1) y los valores de barreras de energía de rotación interna arrojaron valores de 6,71 kcal mol^{-1} y 3,47 kcal mol^{-1} para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-N:}) = 109,2^\circ$ y $\delta(\text{CO-N:}) = 180,7^\circ$, respectivamente.

12.6 Cálculo de la estructura molecular

A pesar de los esfuerzos realizados, no fue posible obtener la cantidad de muestra de pureza suficiente requerida para la realización de medidas de difracción de electrones en fase gaseosa (aproximadamente 500 mg, pureza > 95 %). A fin de tener una estimación de la estructura molecular, se llevaron a cabo una serie de cálculos químico cuánticos utilizando tres métodos de cálculo y funciones bases extendidas, a fin de obtener parámetros teóricos de buena calidad computacional y poder compararlos con aquellos reportados para moléculas similares. Los parámetros

geométricos calculados a distintos niveles de aproximación teórica se muestran en la Tabla 12.2.

Tabla 12.2. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) y momentos dipolares (Debye) calculados para la forma syn CF₃ONF₂ utilizando distintos niveles de aproximación teórica

	B3LYP 6-311G*	B3LYP 6-311+G(3df)	B3PW91 6-311G*	B3PW91 6-311+G(3df)	MP2 6-311+G*
N–F	1,382	1,380	1,373	1,370	1,375
O–N	1,411	1,399	1,399	1,389	1,394
C–O	1,392	1,394	1,388	1,389	1,391
(C–F) promedio	1,329	1,325	1,324	1,323	1,324
(F–N–O) promedio	102,4	102,5	102,6	102,7	102,6
F–N–F	101,9	101,6	102,0	101,7	102,0
C–O–N	109,6	109,8	109,5	109,6	108,6
(F–C–O) promedio	109,6	109,6	109,6	109,7	109,5
(F–C–F) promedio	108,5	109,4	109,3	109,4	108,5
δ(CO–N:)	0,4	0,3	0,4	0,3	0,2
δ(F5C–ON) ^a	180,0	179,9	179,9	180,0	180,0
μ	0,41	0,45	0,39	0,43	0,40

^a Para la numeración ver Figura 12.3.

Los valores en distancias de enlace calculados con el método B3PW91 son típicamente mayores que los valores correspondientes calculados con el método B3LYP, mostrando poca variación con los dos conjuntos de funciones base utilizados (6-311G* y 6-311+G(3df)). Los valores de parámetros geométricos obtenidos utilizando el nivel de cálculo MP2/6-311+G* mostraron valores intermedios a los calculados utilizando los métodos provenientes de la Teoría de los Funcionales de la Densidad y fueron utilizados con fines comparativos. Se observó que las distancias de enlace N–F y C–F calculadas, 1,375 y 1,324 Å son similares a aquellas reportadas para el CF₃NF₂ [21], con valores de 1,371(4) y 1,322(2) Å, respectivamente. La distancia de enlace C–O y el ángulo de enlace C–O–N del syn CH₃ONH₂ [3], respectivamente 1,388(4) Å y 108,7(3)°, son similares a las calculadas para el CF₃ONF₂, 1,391 Å y 108,6°, respectivamente. Sin embargo, la distancia de enlace O–N calculada para el derivado perfluorado, 1,394 Å, es sustancialmente menor que la encontrada en el compuesto sin fluorar, el CH₃ONH₂ (1,463 Å) mostrando que la

sustitución de átomos de hidrógeno en CH₃ONH₂ por átomos de flúor afecta principalmente al enlace central O–N, sin alterar los restantes parámetros geométricos. Cabe señalar que la distancia de enlace O–N reportada para derivados metilados de HONH₂ muestra una tendencia contraria, esto es, la distancia de enlace O–N es mayor, como puede observarse a partir de los siguientes datos para las especies metil-sustituídas HONHCH₃ (1,477(2) Å), CH₃ONHCH₃ (1,496 Å) y CH₃ON(CH₃)₂ (1,513(9) Å).

La representación de la estructura molecular de CF₃ONF₂ obtenida según el método MP2/6-311+G* se muestra en la Figura 12.3.

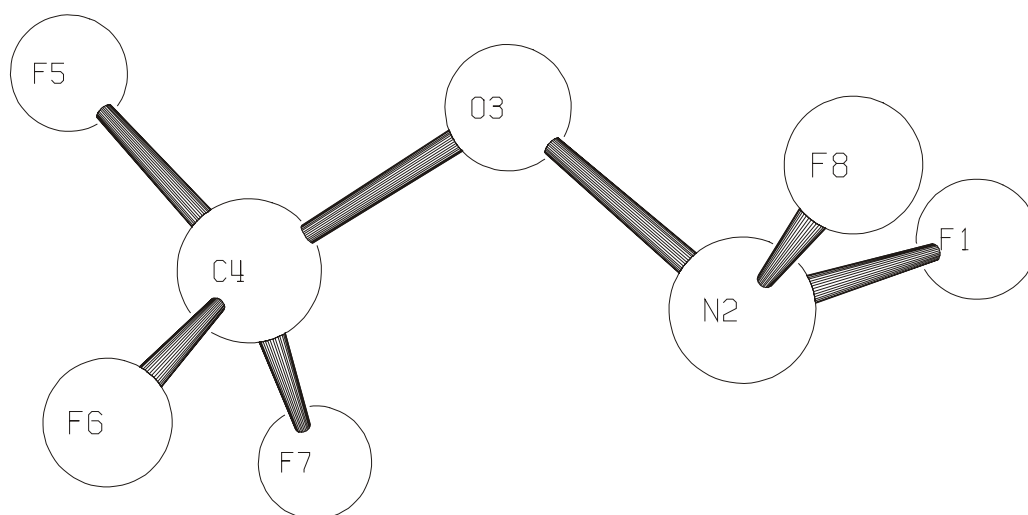


Figura 12.3. Estructura molecular de *syn* CF₃ONF₂ determinada mediante el método MP2/6-311+G*

12.7 Estudio Vibracional

Christe y colaboradores [17] reportaron un análisis bastante detallado de las propiedades vibracionales de la especie CF₃ONF₂. Sin embargo, la asignación de las bandas se realizó suponiendo una simetría molecular C_s, sin una discusión acerca de las propiedades conformacionales de la especie (ambas conformaciones *syn* y *anti* pertenecen a aquel grupo de simetría). Más aún, algunos modos normales de vibración, como deformaciones y estiramientos pertenecientes al grupo –CF₃ fueron asignados tentativamente. A fin de aclarar en lo posible estas ambigüedades y utilizar

la información de los espectros vibracionales como herramienta de estudio de las propiedades conformacionales de CF₃ONF₂, se reinvestigaron los espectros 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.

También se midió el espectro de IR de la sustancia aislada y diluida en una matriz de argón a temperaturas criogénicas (relación CF₃ONF₂:Ar de 1:1000). Se calcularon los modos normales de vibración utilizando el método de cálculo B3LYP/6-311+G(3df) para ambas conformaciones estables de CF₃ONF₂. El espectro de infrarrojo que se obtiene por simulación de los resultados arrojados por los cálculos teóricos, juntamente con el espectro obtenido para la sustancia en matriz de argón se muestran en la Figura 12.4. Los modos normales de vibración calculados para ambos conformeros presentaron una notable diferencia. Por simple inspección visual puede observarse una mejor concordancia entre el espectro de matriz y el calculado para el conformero syn.

Se realizó una asignación de los modos de vibración observados en los espectros de infrarrojo y Raman. Los $3N-6=18$ modos normales de vibración del conformero estable syn CF₃ONF₂, pertenecientes al grupo puntual de simetría C_s, son activos tanto en los espectros IR como Raman y pueden separarse en 11 modos de simetría A' y 7 modos de simetría A". El conformero syn CF₃ONF₂ es un trompo simétrico cuasioblado, con momentos de inercia principales I_A= 486, I_B= 1291 e I_C= 1433 amu×Å². En la Tabla 12.3 se muestran los valores de frecuencias experimentales y calculados, como la asignación propuesta para las bandas observadas en los espectros vibracionales de CF₃ONF₂.

La asignación tentativa de las bandas fue realizada por comparación del espectro calculado y el experimental y 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 CF₃NF₂ [21], CF₃OF [22] y SF₅ONF₂ [12]. El análisis vibracional para CF₃ONF₂ reportado por Christe [17] fue especialmente tenido en cuenta a fines comparativos.

Tabla 12.3. Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos normales de vibración de CF₃ONF₂

Experimental			Calculado ^d		Simetría/ Asignación/ Descripción aproximada ^e
IR ^a	Raman ^b	Ar matrix ^c	B3LYP	B3PW91	
1307(70)		1303(100)	1280 (90)	1303(92)	A'/v ₁ /v _s (CF ₃)
1225(100)		1216(56)	1196(100)	1219(99)	A'/v ₂ /v _{as} (CF ₃)
1029	1034 vs	1039 sh* 1030 (10)	1049(13)	1070(14)	A'/v ₃ /v _s (NF ₂)*
941(11)	934 m	939(12)	941(11)	959(18)	A'/v ₄ /v (C–O)
870(48)	860 m	861(70)	849(94)	878(92)	A'/v ₅ /v (O–N)
717(10)	717 s	718(11)	718(8,6)	728(9)	A'/v ₆ /δ _s (CF ₃)
629	594 w	624(2)	617(3)	625(2)	A'/v ₇ /δ _{as} (CF ₃)
584	564 m		568(0,1)	580(0,2)	A'/v ₈ /δ _s (NF ₂)
			475(0,6)	480(0,5)	A'/v ₉ /ρ _s (CF ₃)
	350 s		352(0,08)	358(0,06)	A'/v ₁₀ /ρ _s (NF ₂)
	201 m		197(0,2)	197(0,2)	A'/v ₁₁ /ρ (C–O–N)
1249 (69)			1217(98)	1240(100)	A''/v ₁₂ /v _{as} (CF ₃)
904(17)	905 m	903(53)	904(44)	933(45)	A''/v ₁₃ /v _{as} (NF ₂)
668			619(<0,1)	627(<0,1)	A''/v ₁₄ /δ _{as} (CF ₃)
			514(0,5)	522(0,6)	A''/v ₁₅ /ρ _{as} (CF ₃)
	295 w		366(<0,1)	370(<0,1)	A''/v ₁₆ /δ _{as} (NF ₂)
			73(<0,1)	75(<0,1)	A''/v ₁₇ /τ (O–CF ₃)
			38(<0,1)	43(<0,1)	A''/v ₁₈ /τ (O–N)

^a Gas, presión 8,9 mbar, se muestra en paréntesis la absorbancia relativa 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 matriz de argón, relación CF₃ONF₂:Ar= 1:1000, posición de la banda en el sitio de matriz más intenso, en paréntesis se dan las áreas relativas integradas, ^d conjunto de funciones base 6-311+G(3df), en paréntesis se muestran las intensidades relativas calculadas, 100≡ 365,2 y 359,1 km mol⁻¹ para los métodos B3LYP y B3PW91 respectivamente, ^e v, δ, τ, y ρ simbolizan respectivamente a modos de estiramiento, deformación, torsión y rocking, * puede haber presente impurezas de SiF₄ solapadas en esta banda.

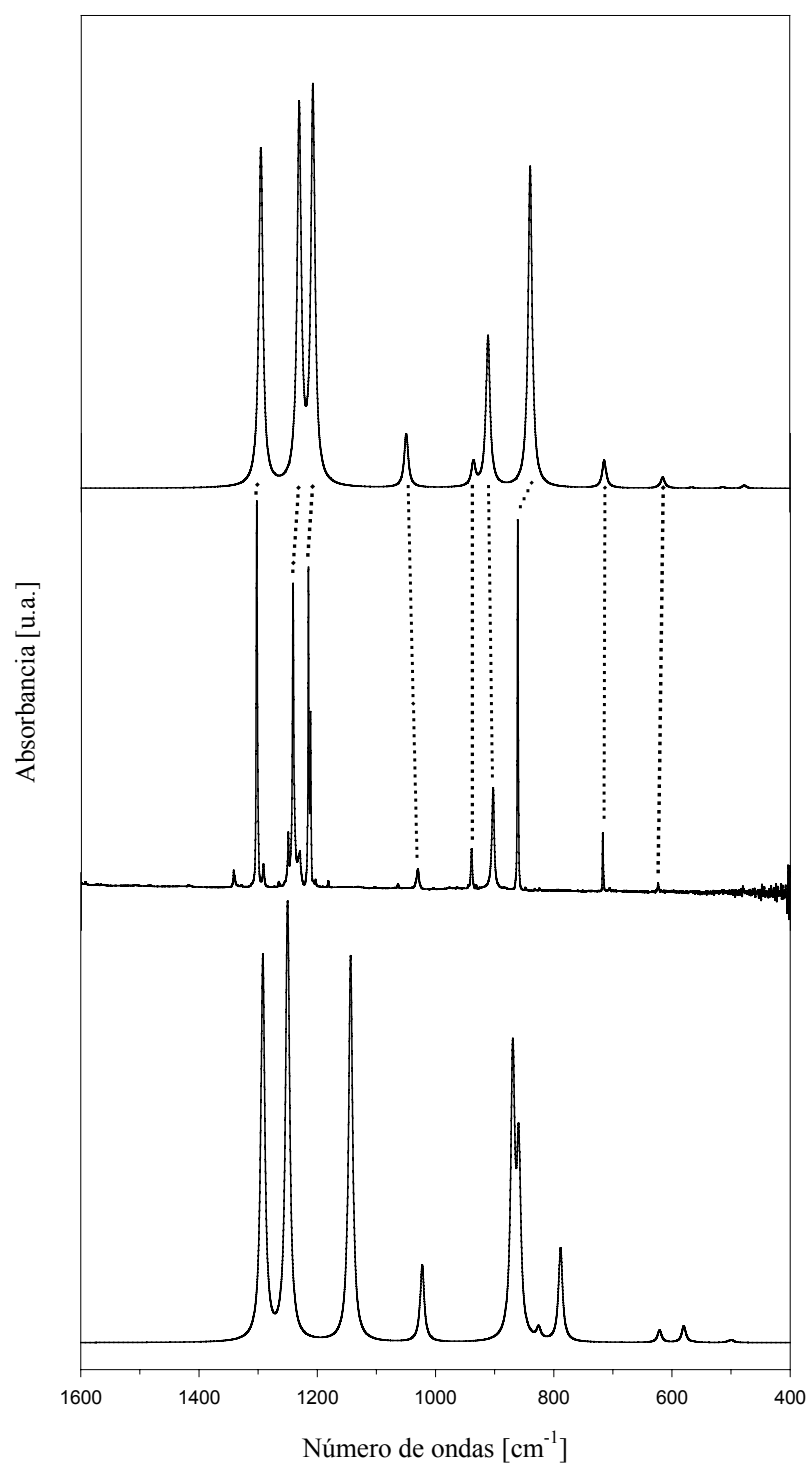


Figura 12.4. Arriba: espectro infrarrojo simulado para el conformero *syn* CF₃ONF₂. Centro: espectro FTIR a 15 K de CF₃ONF₂ diluido en matriz de argón (relación CF₃ONF₂:Ar= 1:1000) depositado a 300 K. La correspondencia entre las bandas de absorción calculadas y observadas se indican mediante líneas punteadas. Abajo: espectro simulado para el conformero *gauche* interno CF₃ONF₂. Los espectros simulados provienen de cálculos teóricos de frecuencias vibracionales determinadas mediante el método B3LYP/6-311+G(3df)

El espectro de infrarrojo en fase gaseosa muestra la presencia de tres absorciones muy intensas entre 1300 y 1200 cm⁻¹, bandas que fueron asignadas como debidas a los estiramientos C–F del grupo CF₃. El espectro de infrarrojo obtenido en matrices de argón muestra además de las tres bandas esperables, una serie de bandas de baja intensidad. Estas bandas no pudieron asignarse como debidas a modos normales de vibración. En la referencia [17] se reportó la presencia de señales de baja intensidad cuyo origen fue asignado a modos combinaciones y sobretonos. Sin embargo, cuando se comparan con los valores de frecuencia obtenidos en el presente trabajo, no se observa acuerdo, por lo que no debe descartarse la presencia de pequeñas cantidades de impurezas en ambas experiencias.

En el espectro infrarrojo en fase gaseosa cerca de los 900 cm⁻¹ se observa una banda intensa y ancha. En el espectro de matrices en el rango 950-850 cm⁻¹ se resuelven perfectamente tres bandas, localizadas a 939, 903 y 861 cm⁻¹, que se asignaron respectivamente a modos de estiramiento $\nu(\text{C–O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{N–F})$, y $\nu(\text{O–N})$. La banda localizada a 1030 cm⁻¹ se asigna al estiramiento $\nu_{\text{s}}(\text{N–F})$, aunque es probable que la presencia de impurezas de SiF₄ también contribuya a dicha absorción. Finalmente, la banda de intensidad media centrada en 717 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo en fase gaseosa muestra una estructura de banda de tipo PQR bien definida, que se asignó a la deformación simétrica del grupo CF₃.

El espectro Raman de CF₃ONF₂ en estado líquido muestra dos señales intensas a 1033 y 355 cm⁻¹ debidas, respectivamente, al estiramiento simétrico N–F del grupo –NF₂ y a la deformación simétrica ONF. La deformación simétrica del grupo –NF₂ aparece como una banda de mediana intensidad a 566 cm⁻¹. De acuerdo con los cálculos químico cuánticos, este último modo normal exhibe un acoplamiento importante con el modo de deformación simétrico que involucra al grupo trifluorometóxido CF₃O–.

12.8 Espectroscopia FTIR de matrices de argón a distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra

Del análisis de la amplia información vibracional disponible, resulta claro que el conformero más estable de CF₃ONF₂; la forma syn, es la única conformación cuya presencia pudo ser detectada a temperatura ambiente. Este resultado también está de

acuerdo con aquellos obtenidos mediante la aplicación de cálculos químico cuánticos, que predijeron que la forma *syn* es más estable que la forma *gauche* interna, arrojando valores de diferencia de energía ΔG^0 por encima de 4 kcal mol⁻¹.

Como puede observarse en la Figura 12.4, el espectro infrarrojo que se espera para la forma menos estable, *gauche* interna, difiere notablemente del correspondiente para la forma *syn*. Esta diferencia resultó una invitación para la medida de espectros de la sustancia aislada en matrices de argón a temperaturas criogénicas, variando la temperatura de deposición de la muestra. En efecto, de acuerdo a los cálculos de frecuencias, la región comprendida entre 950 y 850 cm⁻¹, que contiene los modos normales de vibración de los estiramientos característicos $\nu(\text{C-O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{N-F})$ y $\nu(\text{O-N})$ es especialmente adecuada para un análisis conformacional, ya que para dichos modos normales se espera una diferencia entre ambos conformeros de 67, 50 y 21 cm⁻¹, respectivamente. Además, la intensidad calculada para estos modos es elevada, por lo que una concentración pequeña de la forma menos estable (alrededor del 2 %) debería ser; en principio, detectada en el espectro infrarrojo de matrices.

Se realizaron experiencias de deposiciones de matrices CF₃ONF₂:Ar (relación 1:1000) seleccionando y manteniendo el dispositivo de deposición en temperaturas comprendidas en el rango 20 °C < T < 245 °C. No se observa cambio alguno en los espectros obtenidos a temperaturas de deposición elevadas y aún a 245 °C el espectro resulta muy similar al obtenido a temperatura ambiente.

La observación de un equilibrio conformacional del tipo A \leftrightarrow B, utilizando la técnica de deposición de matrices a diferentes temperaturas depende en principio de dos factores, uno termodinámico y otro de tipo cinético, que conviene remarcar en esta instancia [23]:

- 1) El límite de detección del equipamiento utilizado es de aproximadamente 2 % [24]. Como se mencionó anteriormente, la dependencia de la constante de equilibrio; o de la relación de concentraciones de las especies A y B con la temperatura está gobernada por la ley de distribución de Boltzmann.
- 2) Puede existir una interconversión rotacional durante la formación de la matriz, por la cual la relación de concentraciones en la fase gaseosa y en la matriz puede ser diferente. Esta interconversión es probable en el caso de equilibrios conformacionales con barreras de energías de rotación bajas (típicamente 2,6–2,9 kcal mol⁻¹) [25, 26].

De acuerdo al modelo teórico B3LYP/6-311G*, los valores calculados para las barreras de rotación alrededor del enlace O–N, son aproximadamente 7 kcal mol⁻¹ para la conversión directa “syn CF₃ONF₂” → “gauche interno CF₃ONF₂” y 4 kcal mol⁻¹ para la dirección reversa. Por tanto, teniendo en cuenta que a una temperatura de 245 °C en el espectro infrarrojo de matrices solamente se observan bandas atribuibles al conformero más estable, de acuerdo a la distribución de Boltzmann, la diferencia de energía libre de Gibbs estándar ΔG^0 debe ser mayor a 4,0 kcal mol⁻¹. Este valor límite está en consonancia con los valores obtenidos mediante cálculos químico cuánticos.

12.9 Análisis de NBO

Como se observa en la Figura 12.3, para la conformación syn de CF₃ONF₂, los enlaces y pares libres adoptan una posición relativa tal que todas las interacciones del tipo electrostático enlace/enlace y par libre/par libre son minimizadas, mientras que las interacciones del tipo enlace/par libre se maximizan. Por lo tanto, la estructura syn parece estabilizarse debido a interacciones del tipo dipolo-dipolo, siendo el momento dipolar calculado para esta forma 0,4 D. Las interacciones de tipo estérica entre los grupos extremos –CF₃ y –NF₂ también favorecen a la forma syn respecto a otras formas.

Sin embargo, a partir de consideraciones de tipo electrónicas, la orientación anti ($\delta(\text{CO–N:}) = 180^\circ$) debiera estar favorecida, especialmente debido a la fuerte estabilización electrónica proveniente de la interacción anomérica a través del efecto hiperconjugativo involucrando los electrones par libre del átomo de nitrógeno y el orbital σ antienlazante C–O, representado por la interacción donante → aceptor $\text{lp}_\text{N} \rightarrow \sigma^*_{\text{C–O}}$ [7].

A fin de investigar la influencia de las interacciones electrónicas en la conformación de CF₃ONF₂, se realizó un estudio utilizando el método de análisis de población NBO al nivel de cálculo B3LYP/6-311G*. Se analizaron las principales interacciones presentes en los conformeros syn y gauche interno, como así también en la conformación anti. Como era de esperar, las interacciones que mostraron variaciones importantes entre estas diversas formas, fueron aquellas que involucran a los pares electrónicos libres localizados en los átomos de nitrógeno (lp_N) y oxígeno (lp_O) como orbitales donantes interactuando con los orbitales σ antienlazantes de los

enlaces vecinos correspondientes, $\sigma_{\text{C-O}}^*$ y $\sigma_{\text{N-F}}^*$, respectivamente, que actúan como orbitales aceptores. Estas interacciones se muestran esquemáticamente en la Figura 12.5.

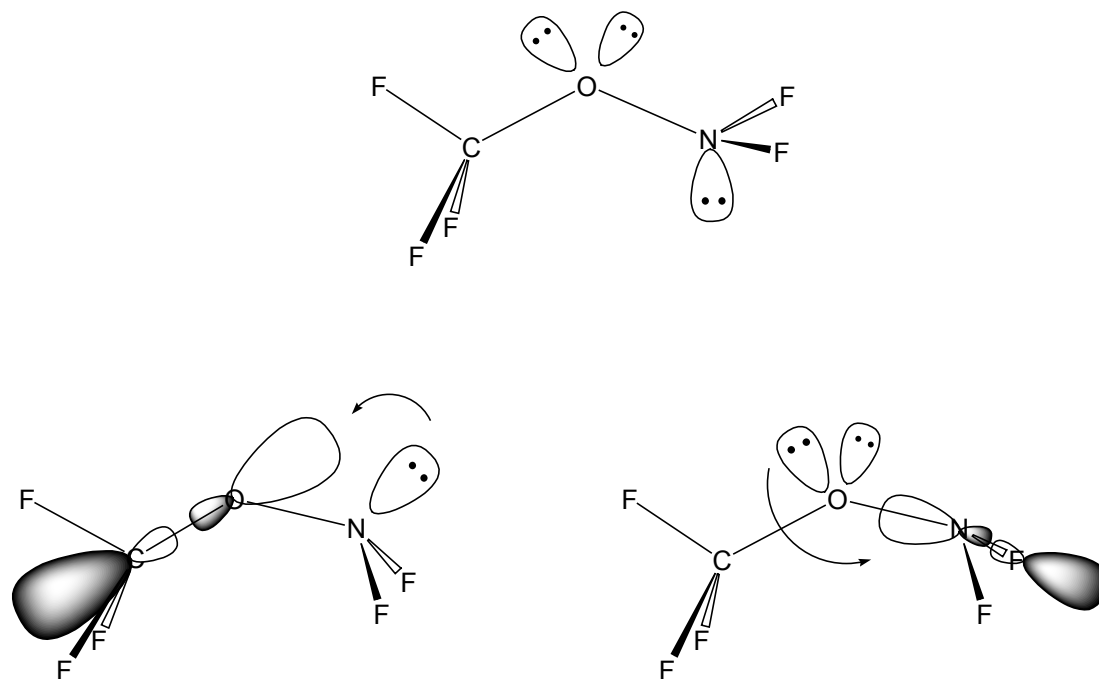


Figura 12.5. Representación diagramática de las interacciones donante→aceptor para CF₃ONF₂. Arriba: disposición espacial de los orbitales donantes lp_O y lp_N para la forma syn. Abajo: interacciones $lp_N \rightarrow \sigma_{\text{C-O}}^*$ y $lp_O \rightarrow \sigma_{\text{N-F}}^*$ para la conformación anti

La conformación anti mostró valores de energía de estabilización mayores respecto a las formas syn y gauche interna para ambas interacciones electrónicas. El valor calculado para la interacción $lp_N \rightarrow \sigma_{\text{C-O}}^*$ es de 8,6 kcal mol⁻¹ para la forma anti, mientras que estos orbitales no muestran interacción alguna para el caso de la forma más estable syn, en perfecto acuerdo con lo esperado teniendo en cuenta la orientación espacial de los mismos (Figura 12.5). De manera similar, la interacción anomérica $lp_O \rightarrow \sigma_{\text{N-F}}^*$ es también mayor para la forma anti. La energía de estabilización es de 22,3 kcal mol⁻¹ para el conformero anti, mientras que disminuye a 17,3 kcal mol⁻¹ para la forma syn.

A pesar de esta importante estabilización electrónica que favorece notablemente la forma anti respecto a las restantes conformaciones, se debe resaltar el carácter de estado de transición que presenta dicha forma. Este hecho pone de

manifiesto la importancia de los efectos de tipo estéricos y especialmente interacciones de tipo enlace/enlace que parecen ser las responsables de la alta energía y de la naturaleza del estado de transición que presenta la conformación anti de CF₃ONF₂. Cabe recordar que en dicha forma, los enlaces N–F del grupo NF₂ y C–F del grupo –CF₃ localizados fuera del plano de simetría se eclipsan completamente.

12.10 Conclusiones

La molécula CF₃ONF₂ muestra un comportamiento conformacional similar al observado para la especie CH₃ONH₂: la conformación syn ($\delta(\text{CO-N:}) = 0^\circ$), con simetría molecular C_s, es la forma preferida. Los cálculos químico cuánticos predicen la existencia de una segunda forma estable, correspondiente a la conformación gauche interna ($\delta(\text{CO-N:}) = 165^\circ$), a una energía (ΔE^0) aproximadamente 4,4 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-311+G(3df)) por encima de la forma syn. Este conformero de alta energía no pudo ser detectado experimentalmente mediante la medida de espectros infrarrojos de matrices de argón, aún utilizando altas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra.

Desde el punto de vista de las interacciones donante→ aceptor (efectos hiperconjugativos), los cálculos teóricos de población NBO predicen una preferencia muy marcada hacia la forma anti ($\delta(\text{CO-N:}) = 180^\circ$). Sin embargo esta forma corresponde a un estado de transición en la superficie de energía potencial de CF₃ONF₂, por lo que deben existir efectos de repulsión de tipo estéricos muy importantes para esta forma.

12.11 Referencias

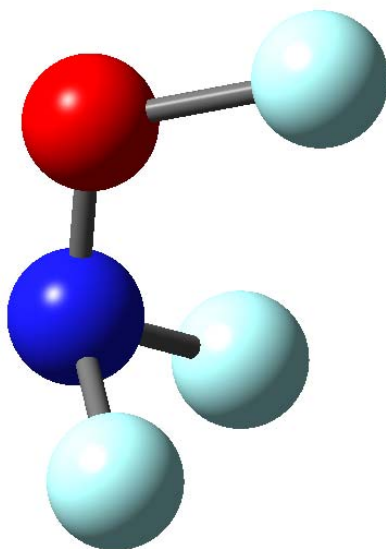
- [1] Asimus, M.; Schuhle, S.; Christen, D.; Mollendal, H.; Della Védova, C. O.; Lieb, M.; Oberhammer, H., Structure and conformations of 1,1,1-trifluoromethanesulfenylamine, CF₃SNH₂. Gas electron diffraction, microwave spectroscopy and theoretical calculations. *J. Mol. Struct.* **1999**, 485-486, 163-173.

-
- [2] Della Védova, C. O.; Mack, H.-G.; Cutín, E. H.; Ben Altabef, A., Vibrational and theoretical studies on CF₃SNH₂: a compound containing an SNH₂ group. *Spectrochim. Acta* **1994**, 50A, (7), 1219-1226.
- [3] Tsunekawa, S., Microwave spectrum of hydroxylamine. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1972**, 33, (1), 167-174.
- [4] Fong, M. Y.; Johnson, L. J.; Harmony, M. D., Microwave spectrum, conformation, quadrupole coupling constant, and barrier to internal rotation of methoxyamine. *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, 53, 45-56.
- [5] Sung, E.-M.; Harmony, M. D., Microwave spectrum, structure, quadrupole coupling constants, dipole moment, and barrier to internal rotation of N-methylhydroxylamine. *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, 74, (2), 228-241.
- [6] Rankin, D. W. H.; Todd, M. R.; Riddell, F. G.; Turner, E. S., The molecular structures of O-methylhydroxylamine, N-methylhydroxylamine, N,O-dimethylhydroxylamine and N,N,O-trimethylhydroxylamine in the gas phase, determined by electron diffraction. *J. Mol. Struct.* **1981**, 71, 171-183.
- [7] Radom, L.; Hehre, W. J.; Pople, J. A., Molecular Orbital Theory of the Electronic Structure of Organic Compounds. XIII. Fourier Component Analysis of Internal Rotation Potential Functions in Saturated Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, (7), 2371-2381.
- [8] Feller, D.; Dixon, D. A., A nonparametrized ab initio determination of the heat of formation of Hydroxylamine, NH₂OH. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, (48), 10419-10427.
- [9] Casper, B.; Jakob, J.; Minkwitz, R.; Oberhammer, H., Structure of O-Methyl-N,N-bis(trifluoromethyl)hydroxylamine, (CF₃)₂NOCH₃. *Chem. Ber.* **1996**, 129, 653-656.
- [10] Olsen, J. F.; O'Connor, D.; Howell, J. M., AB-initio studies of N-O-F compounds. Internal rotation in hydroxylamine and its fluorinated derivatives. *J. Fluorine Chem.* **1978**, 12, (3), 179-191.
- [11] Reed, A. E.; von Ragué Schleyer, P., The Anomeric Effect with Central Atoms Other Than Carbon. 2. Strong Interactions between Nonbonded Substituents in Mono- and Polyfluorinated First- and Second-Row Amines, F_nAH_mNH₂. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, (22), 3969-3987.

-
- [12] Hale, W.; Williamson, S. M., Pentafluorosulfur and Trifluoromethyl Oxydifluoramines. Preparations and Properties. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, (9), 1342-1346.
- [13] Shreeve, J. M.; Duncan, L. C.; Cady, G. H., Difluoroaminoxyperfluoromethane, CF₃ONF₂. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, (10), 1516-1517.
- [14] Fraser, G. W.; Shreeve, J. M., Some Chemistry of Difluoroaminocarbonyl Fluoride, NF₂C(O)F. The Preparation of Perfluorourea, (NF₂)₂CO and Difluoroaminocarbonyl Chloride, NF₂C(O)Cl. New Preparations for NF₂OCF₃ and NF₂Cl. *Inorg. Chem.* **1967**, 6, (9), 1711-1715.
- [15] Fox, W. B.; Anderson, L. R., N, N-Difluoro-O-fluorocarbonylhydroxylamine, FC(O)ONF₂, and N,N-Difluoro-O-trifluoromethylhydroxylamine, CF₃ONF₂. *Inorg. Chem.* **1968**, 7, (2), 382-384.
- [16] Schack, C. J.; Maya, W., Chloroxyperfluoroalkanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, (11), 2902-2907.
- [17] Maya, W.; Pilipovich, D.; Warner, M. G.; Wilson, R. D.; Christe, K. O., Synthesis of N,N-Difluoro-O-perfluoroalkylhydroxylamines. 1. Reaction of Perfluoroalkyl Hypofluorites with Difluoroamine. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, (5), 810-814.
- [18] Christe, K. O.; Wilson, W. W.; Schack, C. J.; Wilson, R. D., Lewis Acid Induced Intramolecular Redox Reactions of Difluoroamino Compounds. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, (3), 303-307.
- [19] Gould, D. E.; Anderson, L. R.; Young, D. E.; Fox, W. B., Trifluoromethyl Hypochlorite. *Chem. Commun.* **1968**, 1564-1564.
- [20] Argüello, G. A.; Willner, H.; Malanca, F. E., Reaction of CF₃ radicals with CO and O₂. Isolation of bis(trifluoromethyl)peroxydicarbonate, CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃, and identification of bis(trifluoromethyl)trioxydicarbonate, CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, (6), 1195-1199.
- [21] Oberhammer, H.; Günter, H.; Burger, H.; Heyder, F.; Pawelke, G., Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analysis of CF₃ Compounds. 37. Molecular Structure, Vibrational Spectra, and Normal Coordinate Analysis of the Perfluoromethylamines CF₃NF₂ and (CF₃)₂NF. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, (5), 664-670.

-
- [22] Kuo, J. C.; DesMarteau, D. D.; Fateley, W. G.; Hammaker, R. M.; Marsden, C. J.; Witt, J. D., Vibrational spectra and normal coordinate analysis of CF₃OF and CF₃OCl. *J. Raman Spectrosc.* **1980**, 9, (4), 230-238.
- [23] Aubke, F.; Casper, B.; Müller, H. S. P.; Oberhammer, H.; Willner, H., Vibrational spectra and gas phase structures of fluorine fluorosulfate (FOSO₂F) and chlorine fluorosulfate (ClOSO₂F). *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 111-120.
- [24] Bodenbinder, M.; Ulic, S. E.; Willner, H., A Gas-Phase and Matrix Isolation Study of the Equilibrium CH₃ONO (cis) ↔ CH₃ONO (trans) by FTIR Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (26), 6441-6444.
- [25] Braathen, G. O.; Gatial, A.; Klæboe, P.; Nielsen, C. J., IR matrix isolation studies of the conformations of 1,3-dichloro-2,2-dimethylpropane and 2-(chloromethyl)-2-methyl-1,3-dichloro-propane. *J. Mol. Struct.* **1990**, 218, 67-72.
- [26] El-Bindary, A. A.; Klæboe, P.; Nielsen, C. J., The IR matrix isolation spectra and conformational energies of eight haloacetylhalides (CH₂X-COY, X, Y= F, Cl, Br). *J. Mol. Struct.* **1990**, 218, 73-80.

13. PERFLUOROHIDROXILAMINA, FONF₂



“In principle one could go ahead and calculate each molecule ... however ... even if the results were in excellent agreement with experiment, the resultant predictability would not necessarily imply understanding. True understanding implies a knowledge of the various physical factors, the mix of different physical mechanism, that go into making an observable”.

R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, 4,1.

13.1 Motivación

A partir de los estudios vinculados con las propiedades conformacionales de la molécula CF₃ONF₂ surgió una conclusión que resulta interesante de contrastar con más detalle. En efecto, la preferencia conformacional *syn* que muestra dicha molécula es contraria a la esperada si se tienen en consideración los efectos hiperconjugativos, mediante la evaluación de interacciones electrónicas donante→ aceptor, que predicen una marcada preferencia por la conformación *anti*. Más aún, según los cálculos químico cuántico realizados, la conformación *anti* resulta ser un estado de transición (Nimag= 1) de la superficie de energía potencial de CF₃ONF₂. Se adujeron efectos de tipo estéricos, especialmente interacciones enlace/enlace entre los grupos CF₃ y NF₂ que desestabilizarían la conformación *anti* de CF₃ONF₂.

A fin de cotejar esta hipótesis se realizó un estudio del espacio conformacional de la molécula perfluorohidroxilamina; FONF₂. En principio, esta especie no presenta impedimentos estéricos en ninguna de sus conformaciones principales *syn* y *anti*, por lo que su comportamiento conformacional debe estar gobernado exclusivamente por efectos de tipo electrónicos. La molécula no ha sido sintetizada hasta el momento por lo que no existen datos experimentales acerca de su estructura molecular, más aún, los trabajos teóricos reportados en la literatura no concuerdan respecto a cual de las conformaciones de FONF₂, *syn* o *anti*, resulta la más estable.

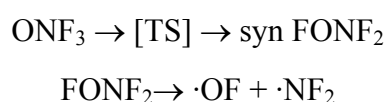
13.2 Introducción

La hidroxilamina; HONH₂, es la única especie penta atómica de moléculas del tipo YONX₂ experimentalmente asequible. La estructura molecular de este compuesto en fase gaseosa se conoce a partir de medidas de su espectro de microondas. La estructura molecular presenta simetría C_s, siendo la forma *syn* (par libre del átomo de nitrógeno en orientación *syn*periplanar respecto del enlace simple O–H) la única presente a temperatura ambiente [1]. Estos resultados mostraron acuerdo con medidas de espectros infrarrojos previamente reportadas [2, 3] y fueron confirmados a partir de medidas del espectro de infrarrojo lejano [4]. Asimismo, la interpretación del espectro fotoelectrónico de HONH₂ mostró acuerdo con una estructura molecular plana con una orientación *syn* [5].

Como se mencionó en el capítulo anterior, estudios teóricos *ab initio*, llevados a cabo tempranamente por Radom [6], concordaron con la preferencia observada experimentalmente hacia la adopción de la forma *syn*. Sólo las formas *syn* y *anti* corresponden a mínimos en la curva de energía potencial, siendo la conformación *syn* 8,0 kcal mol⁻¹ más estable que la forma *anti*. Cálculos posteriores demuestran que la diferencia de energía entre ambas formas se reduce a 4,7 kcal mol⁻¹ [7].

Por otra parte, de acuerdo con resultados provenientes de la mecánica cuántica, la conformación preferida de los derivados fluorados FONH₂ [6] y FONF₂ [8] es la *anti*. La inversión de la preferencia conformacional predicha para estos derivados fluorados resulta sumamente interesante y pudo explicarse en el marco del modelo hiperconjugativo o efecto anomérico. La interacción donante→ aceptor del par libre del átomo de nitrógeno con el orbital sigma antienlazante O–Y; lp_N→ σ^{*}_{O–Y}, sería responsable de la estabilización de la forma *anti*, especialmente cuando Y es un sustituyente electronegativo [9].

Sin embargo, Antoniotti y Grandinetti [10] reportaron recientemente un modelado teórico para la reacción de NF₃ con átomos de oxígeno en estado singlete, utilizando un modelo teórico de alto nivel de aproximación (CCSD/cc-pVTZ). En dicho modelado, los autores propusieron la formación inicial de la especie ONF₃, que genera la forma isomérica *syn* FONF₂ *via* un estado de transición (TS). La existencia de FONF₂ se propone como un intermediario de reacción, que descompone para dar los radicales OF y NF₂ según un esquema de reacción del tipo:



En este estudio, dichos autores reportaron un análisis completo de la especie *syn* FONF₂ que incluyó a las propiedades estructurales, vibracionales y termodinámicas. No obstante, no realizaron un análisis del espacio conformacional de la especie.

Por tanto, subsisten dudas acerca de cuál es la conformación más estable de esta especie: la forma *anti* tal lo reportado originariamente mediante la utilización de métodos de bajo nivel de aproximación teórica, o bien la conformación *syn*, tal cual lo reportado recientemente al nivel de cálculo CCSD/cc-pVTZ. Es menester mencionar que el menor valor de frecuencia reportado por Antoniotti y Grandinetti para la forma *syn* fue de 28,5 cm⁻¹, valor que se encuentra en el límite del error aceptado para el

método de cálculo utilizado, que efectúa integraciones numéricas para el cálculo de las frecuencias normales de vibración.

De esta manera se encaró un estudio del espacio conformacional de FONF₂ a fin de resolver la controversia acerca de la conformación de menor energía y una vez hecho esto, utilizar esta molécula como modelo para el estudio de efectos electrónicos del tipo hiperconjugativos en especies del tipo YONX₂.

13.3 Experimental

La especie FONF₂ no ha sido sintetizada hasta el presente. Su existencia ha sido propuesta como un intermediario en la síntesis de ONF₃ mediante la reacción entre una llama de F₂ y NO [11], aunque no se han dado evidencias experimentales respecto a la presencia del compuesto. En la literatura se encuentran reportadas una serie de experiencias con especies relacionadas, tanto en fase gaseosa [12, 13] como en matrices de gases nobles a bajas temperaturas [14, 15], que no resultaron exitosas a la hora de sintetizar este compuesto. Los inconvenientes están relacionados con la alta estabilidad tanto del isómero ONF₃ como del radical ·ONF₂ [16].

Se encaró un estudio teórico de la estabilidad conformacional de FONF₂ utilizando herramientas provenientes de la mecánica cuántica. En virtud de la metodología empleada por Antoniotti y Grandinetti en su trabajo concerniente a esta especie [10], fue necesaria la realización de cálculos químico cuánticos utilizando altos niveles de aproximación computacionales, para poder realizar una comparación con dichos resultados. Se utilizó el método de Clusters Acoplados con conjuntos de funciones bases de Dunning. Se optimizó la geometría molecular y se calcularon las frecuencias normales de vibración al nivel CCSD/aug-cc-pVDZ. Una vez localizadas las estructuras que corresponden a conformeros estables se realizaron cálculos de energía electrónica con el método de mejor calidad CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. De esta manera la aproximación utilizada se representa como CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//CCSD/aug-cc-pVDZ

13.4 Estudio conformacional

Se obtuvo la curva de energía potencial alrededor del enlace simple O–N utilizando la aproximación CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//CCSD/aug-cc-pVDZ. Se realizaron cálculos de optimización de todos los parámetros geométricos, excepto el ángulo diedro FO–N:, en pasos de 20 grados. A partir de estas geometrías optimizadas, subsecuentemente se calculó la energía electrónica al nivel de cálculo CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. La curva obtenida se muestra en la Figura 13.1.

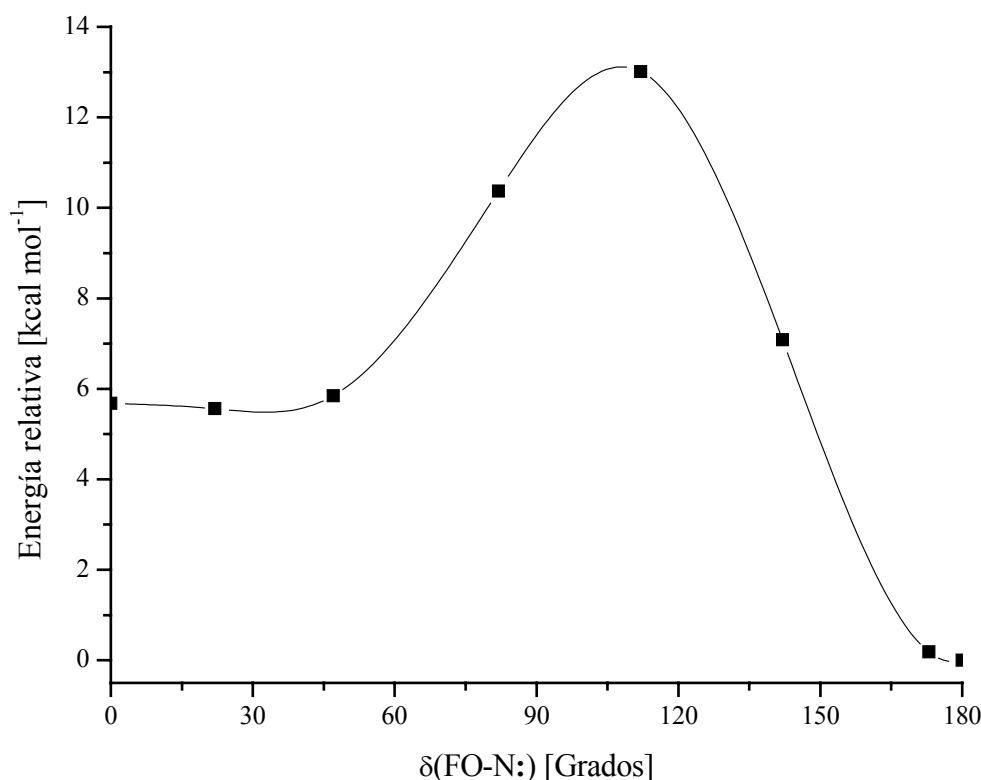


Figura 13.1. Curva de energía potencial de FONF₂ en función del ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:})$ calculada con la aproximación CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//CCSD/aug-cc-pVDZ

La curva presenta un mínimo de energía muy definido a valores de ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:}) = 180^\circ$, correspondiente al conformero anti, de simetría molecular C_s . Por otro lado el isómero rotacional syn; también perteneciente al grupo puntual de simetría C_s , con un ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:}) = 0^\circ$, se encuentra en una zona de la curva de energía potencial muy plana. La diferencia de energía entre ambas formas, $\Delta E =$

$E_{\text{syn}} - E_{\text{anti}}$, calculada con la aproximación CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//CCSD/aug-cc-pVDZ es de aproximadamente 5,5 kcal mol⁻¹.

A fin de analizar en mayor detalle la forma de la curva de energía potencial en la zona cercana a valores de ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:}) = 0^\circ$, se realizaron cálculos de energía electrónica para conformaciones separadas por 15°. Una ampliación de la zona de la curva de energía potencial para valores de ángulo diedro cercanos a la conformación syn se muestra en la Figura 13.2.

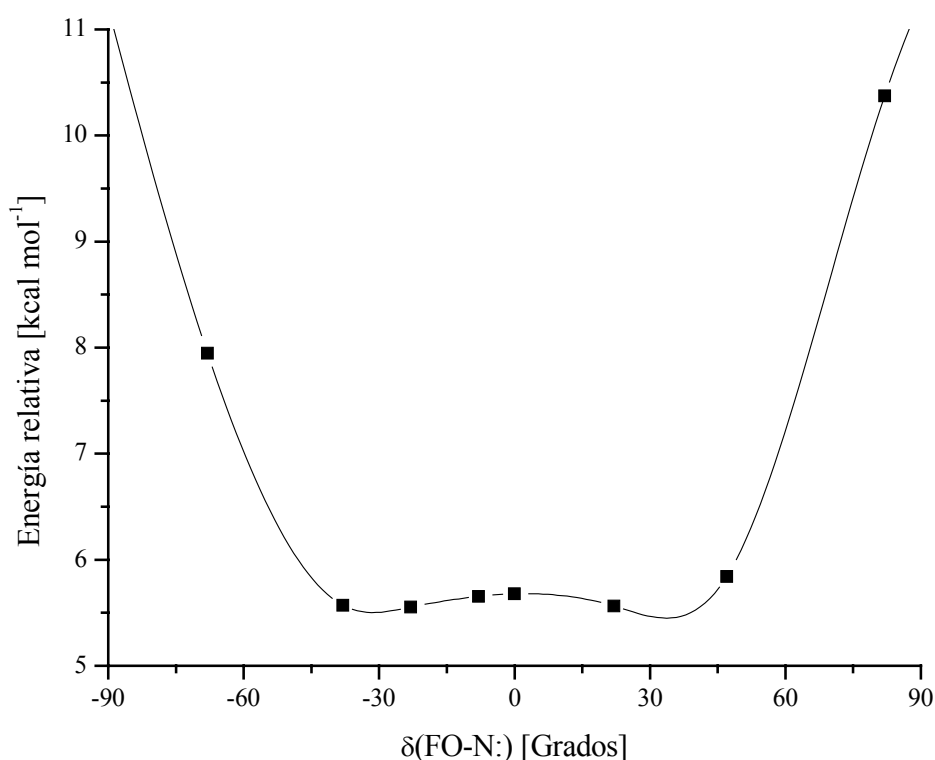


Figura 13.2. Ampliación de la curva de energía potencial de FONF₂ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:})$ alrededor del conformero syn, calculada con la aproximación CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//CCSD/aug-cc-pVDZ

Se observa claramente que la conformación syn corresponde a un máximo relativo de la curva de energía potencial. A fin de corroborar la naturaleza de esta conformación se realizaron cálculos de frecuencias vibracionales al nivel de aproximación CCSD/aug-cc-pVDZ. A partir de estos cálculos se encontró que la forma syn FONF₂ corresponde realmente a un estado de transición, esto es, la

estructura posee una frecuencia negativa o imaginaria a $33,6i \text{ cm}^{-1}$, que pudo asignarse como debida al movimiento de torsión alrededor del ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:})$. Sin embargo, como se observa en la Figura 13.2, la zona de la curva de energía potencial comprendida en el rango $-40 < \delta(\text{FO-N:}) < 40^\circ$ resulta ser aplanada, con una diferencia de energía entre los valles a ambos lados de la forma *syn* de sólo $0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este valor es del orden de la corrección por energía de punto cero que caracteriza a conformaciones moleculares estables. Por tanto, puede considerarse que para valores de ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:})$ cercanos a 0° , la torsión alrededor del enlace O-N resultaría ser un movimiento de rotación de alta amplitud más que un modo de vibración localizado. Debido a impedimentos computacionales no resultó posible la realización de cálculos utilizando mayores niveles de aproximación teórica.

Por otra parte, la curva de energía potencial es simétrica respecto al valor $\delta(\text{FO-N:}) = 180^\circ$, con máximos absolutos para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-N:})$ cercanos a 110 y 250 grados, ubicados a aproximadamente 13 kcal mol^{-1} por encima del mínimo absoluto.

Se recalculó la curva de energía potencial utilizando el modelo teórico B3LYP/aug-cc-pVDZ. Estos cálculos predicen la ocurrencia de la forma *anti* como la conformación más estable, con valores energéticos similares a los calculados utilizando el método de Clusters Acoplados. Similarmente, la forma de la curva de energía potencial obtenida con el método de los Funcionales de la Densidad para valores de ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:})$ cercanos 0° , muestra un aspecto chato. Sin embargo, la forma *syn* resultó ser un mínimo en la curva de energía potencia, con todas las frecuencias normales de vibración positivas.

De esta manera, los resultados teóricos obtenidos utilizando diversos modelos teóricos concuerdan en que la conformación preferida para FONF₂ corresponde a la forma *anti*. Por otro lado, la zona de la curva de energía potencial para valores cercanos a $\delta(\text{FO-N:}) = 0^\circ$ corresponde a una región muy chata. El modelo teórico más sofisticado para el cual fue posible realizar un cálculo de frecuencias vibracionales (CCSD/aug-cc-pVDZ) predice que la conformación *syn* FONF₂ corresponde a un estado de transición.

13.5 Estructura Molecular

Los parámetros geométricos calculados al nivel CCSD/aug-cc-pVDZ para el conformero más estable anti FONF₂ se listan en la Tabla 13.1. Asimismo, se comparan aquellos obtenidos para la conformación syn y los reportados en la referencia [10] utilizando el mismo método teórico con una base de menor calidad (cc-pVDZ).

Tabla 13.1. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) de las conformaciones syn y anti de FONF₂ calculados a distintos niveles de aproximación teórica

Parámetro ^a	CCSD/aug-cc-pVDZ		CCSD/cc-pVDZ ^b	B3LYP/aug-cc-pVDZ	
	syn ^c	anti	syn	syn	anti
N–O	1,394	1,330	1,397	1,383	1,259
N–F1	1,389	1,385	1,382	1,397	1,392
N–F2	1,389	1,385	1,382	1,397	1,393
O–F3	1,431	1,464	1,435	1,428	1,540
F1–N–O	102,4	108,0	102,5	102,8	112,4
F–N–F	101,0	101,7	101,4	100,9	102,3
N–O–F	102,1	109,4	102,3	103,1	111,9
F1N–OF3	127,9	305,3	–	127,5	302,6

^a Para la numeración de los átomos ver Figura 13.3, ^b Referencia [10], ^c Estado de transición (Nimag= 1)

Se observa una variación pequeña en los parámetros geométricos calculados para el conformero syn utilizando los dos conjuntos de funciones base cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ. Sin embargo se observan cambios estructurales muy importantes cuando se comparan los valores de distancias y ángulos de enlace obtenidos para los conformeros syn y anti. En efecto, al nivel CCSD/aug-cc-pVDZ, el enlace central O–N es 0,06 Å más corto, mientras el enlace F–O calculado para la forma anti resulta 0,03 Å más largo que el correspondiente para la conformación syn. Los ángulos de enlace F–O–N y O–N–F también evidencian diferencias, siendo aproximadamente 6 y 7° mayores en el conformero anti, respectivamente.

Por su parte, los parámetros geométricos obtenidos utilizando el método de Funcionales de la Densidad muestran algunas diferencias con aquellos obtenidos de la optimización de la geometría molecular utilizando el método de Clusters Acoplados.

Sin embargo las tendencias observadas cuando se comparan los conformeros anti y syn resultan similares para ambas aproximaciones.

La representación de la estructura molecular del anti FONF₂ obtenida según el método CCSD/aug-cc-pVDZ se grafica en la Figura 13.3.

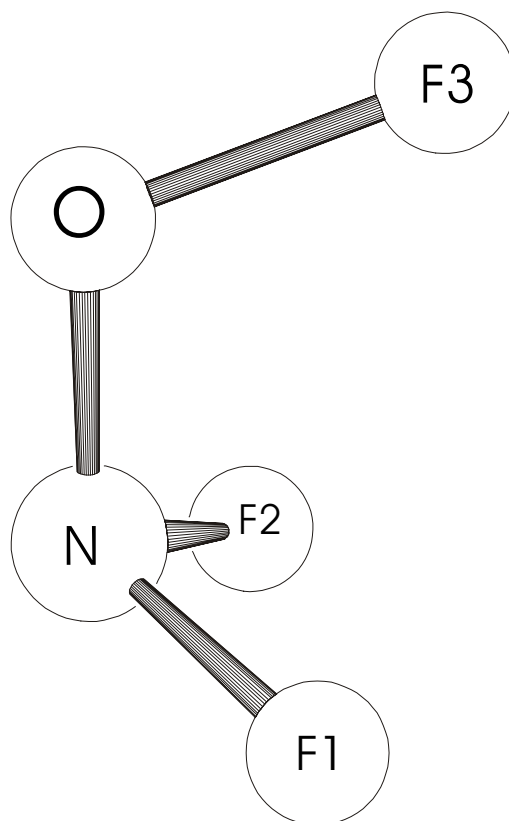


Figura 13.3. Estructura molecular de anti FONF₂ determinada mediante el método de cálculo CCSD/aug-cc-pVDZ

13.6 Estudio Vibracional

Con objeto de completitud y para aportar datos espectroscópicos que sean útiles en vistas de una posible identificación experimental de la especie FONF₂, en la Tabla 13.2 se detallan los resultados del cálculo de frecuencias obtenidos para la forma más estable anti FONF₂.

Los modos normales de vibración se calcularon numéricamente al nivel de aproximación CCSD/aug-cc-pVDZ. Para chequear la consistencia y fiabilidad de estos resultados, se llevaron a cabo cálculos independientes utilizando el método de

los funcionales de la densidad B3LYP con el mismo conjunto de funciones base. La asignación tentativa fue realizada mediante comparación con los espectros IR reportados para moléculas similares, especialmente HONH₂ [2], CF₃OF [17] y CF₃ONF₂ [18]. Los 9 modos normales de vibración de anti FONF₂ con simetría molecular C_s, pueden clasificarse en 6 modos A' y 3 modos A'', todos ellos infrarrojo activos.

Tabla 13.2. Números de onda calculados para anti FONF₂ a distintos niveles de aproximación teórica y asignación de los modos normales de vibración

CCSD/aug-cc-pVDZ	B3LYP/aug-cc-pVDZ ^a	Simetría/ Asignación tentativa/ Descripción Aproximada
1061	1166 (34)	A' v ₁ / v _s (N-F)
896	865 (27)	A' v ₂ / v (N-O)
815	756 (6)	A' v ₃ / δ _s (FNF)
726	573 (0,3)	A' v ₄ / v (O-F)
553	567 (62)	A' v ₅ / δ (NOF)
523	490 (27)	A' v ₆ / δ _{as} (NF ₂)
962	903 (100)	A'' v ₇ / v _{as} (N-F)
281	220 (10)	A'' v ₈ / ρ (NF ₂)
200	197 (0,1)	A'' v ₉ / τ (ON)

^a Entre paréntesis se dan las intensidades relativas calculadas (100≡ 213,6 km mol⁻¹)

13.7 Análisis NBO

A fin de investigar la influencia de las interacciones electrónicas en la conformación de FONF₂, se realizó un estudio utilizando el método de análisis de población NBO. Lamentablemente las funciones de onda utilizadas en el nivel de cálculo de Clusters Acoplados, no son apropiadas para la realización de un análisis de población utilizando la aproximación NBO. Por tanto, se realizaron cálculos utilizando la Teoría de los Funcionales de la Densidad al nivel de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ.

El tamaño relativamente pequeño de la molécula en estudio permitió realizar una exploración minuciosa de las principales interacciones electrónicas presentes en

el FONF₂. Este estudio no se limitó a las geometrías moleculares correspondientes a las conformaciones principales *syn* y *anti*, sino que se estudió la forma en la que se modifican dichas interacciones a medida que se varía el ángulo diedro alrededor del enlace central O–N.

Se analizó la variación de la energía de estabilización de las principales interacciones electrónicas del tipo donante→ aceptor con el ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:})$. Los cinco átomos que componen la molécula en estudio presentan electrones localizados en orbitales de tipo no-enlazantes o pares libres que pueden actuar como eventuales donantes electrónicos. En la Figura 13.4 se muestra la variación de las energías de estabilización para interacciones del tipo “par libre”→ “orbital anti-enlazante”. Los pares libre de electrones se encuentran centrados en los diferentes átomos de la molécula FONF₂ y los orbitales antienlazantes en los enlaces vecinos correspondientes. Se muestra el rango total de valores de ángulo diedro $0^\circ < \delta(\text{FO-N:}) < 360^\circ$, ya que las interacciones individualmente evaluadas no muestran la simetría observada previamente para el caso de la energía electrónica.

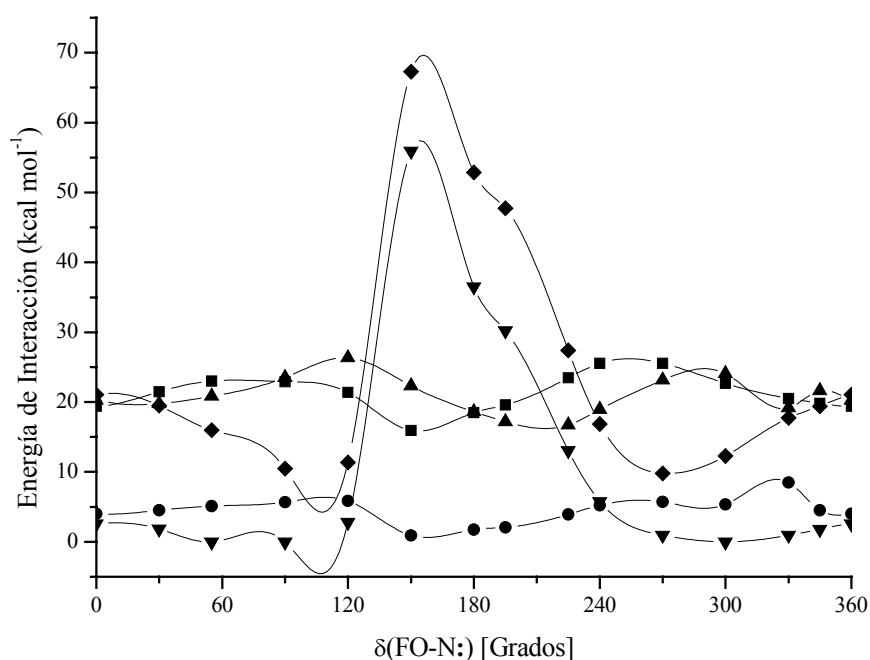


Figura 13.4. Variación de la suma de las energías de interacciones anoméricas para FONF₂ en función del ángulo diedro ($\delta(\text{FO-N:})$) calculada al nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ. Los orbitales donantes corresponden a pares libres (lp) localizados en cada átomo (lp_N (—▲—), lp_O (—▼—), $\text{lp}_{\text{F}3}$ (—◆—), $\text{lp}_{\text{F}1}$ (—■—), $\text{lp}_{\text{F}2}$ (—●—)), mientras que los orbitales aceptores son orbitales antienlazantes vecinos

Puede observarse que las interacciones que varían su magnitud con la conformación molecular son aquellas cuyos orbitales donante corresponden a pares libres de electrones centrados en los átomos de oxígeno y nitrógeno. Por el contrario, las interacciones que involucran los pares libres de los átomos de flúor no varían apreciablemente su extensión con el valor de ángulo diedro ($\delta(\text{FO-N:})$).

Seguidamente se realizó una disección de las contribuciones de los pares libres de los átomos de nitrógeno y oxígeno en sus correspondientes interacciones anoméricas. En la Figura 13.5 se muestra la variación de estas interacciones para el orbital lp_N con el valor del ángulo diedro

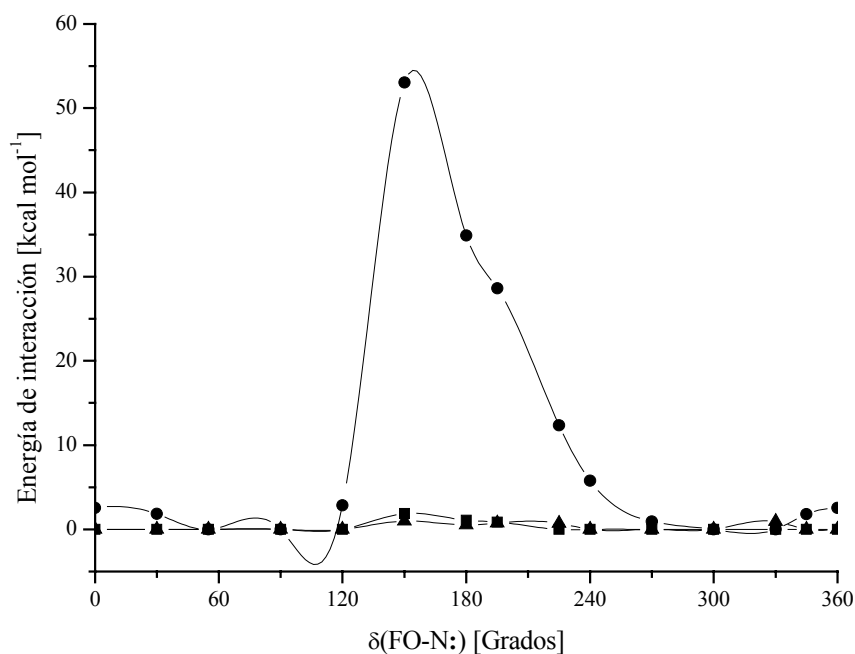


Figura 13.5. Variación de las principales energías de interacciones anoméricas entre el orbital par libre localizado en el átomo de nitrógeno y orbitales antienlazantes para FONF₂ en función del ángulo diedro ($\delta(\text{FO-N:})$) calculadas al nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ. Referencias: $\text{lp}_\text{N} \rightarrow \sigma^*_{\text{F-O}}$ (—◆—), $\text{lp}_\text{N} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-O}}$ (—■—), $\text{lp}_\text{N} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-F}}$ (—▲—)

Por su parte, los pares libres del átomo de oxígeno interactúan casi exclusivamente a través de una interacción donante→ aceptor de tipo vecinal, con los orbitales antienlazantes de los enlaces N–F. En la Figura 13.6 se muestra la variación de esta energía de interacción para ambos orbitales no enlazantes formalmente localizados en el átomo de oxígeno.

De esta manera se pudo establecer claramente que las energías de interacción donante→ aceptor que dominan el comportamiento conformacional de FONF₂ son aquellas que involucran como orbital donante a los pares libres de electrones localizados en los átomos de nitrógeno lp_N y oxígeno lp_O (especialmente el orbital $lp\pi_O$) hacia los orbitales antienlazantes correspondientes de los enlaces vecinos F–O y N–F, σ_{F-O}^* y σ_{N-F}^* , respectivamente.

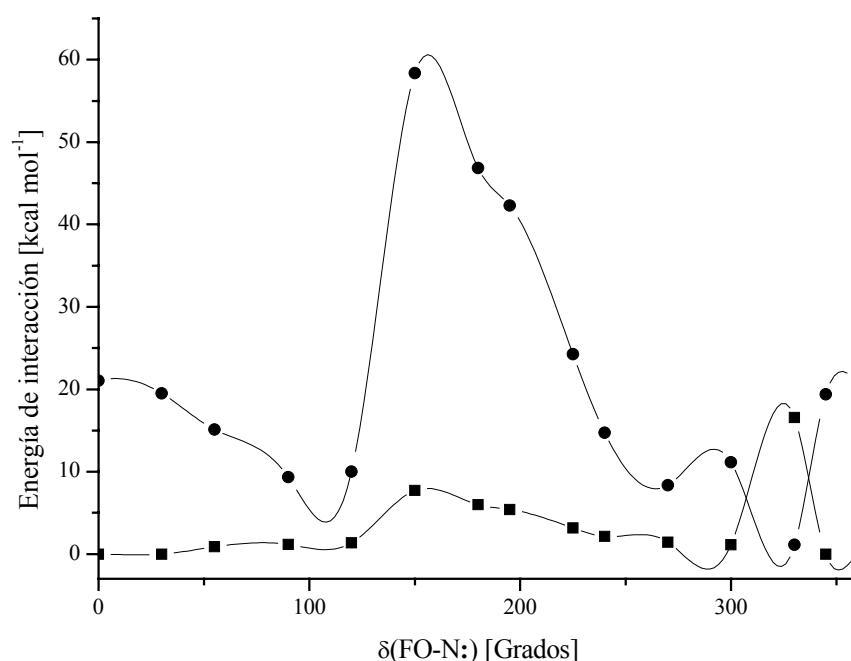


Figura 13.6. Variación de las energías de interacciones anoméricas entre los orbitales par libre localizados en el átomo de oxígeno y los orbitales antienlazantes σ_{N-F}^* para FONF₂ en función del ángulo diedro ($\delta(FO-N:)$) calculada al nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ. Referencias: $lp\sigma_O \rightarrow \sigma_{N-F}^*$ (—■—), $lp\pi_O \rightarrow \sigma_{N-F}^*$ (—●—)

La conformación anti muestra mayores valores de energía de estabilización respecto a la forma syn para ambas interacciones electrónicas. El valor calculado para la interacción $lp_N \rightarrow \sigma_{F-O}^*$ es de 34,3 kcal mol⁻¹ para la forma anti, mientras que para la forma syn dicha interacción es de sólo 2,56 kcal mol⁻¹. De manera similar, la interacción anomérica $lp\pi_O \rightarrow \sigma_{N-F}^*$ favorece también a la forma anti, siendo la energía de estabilización 23,1 kcal mol⁻¹ para el conformero anti, mientras que disminuye a 10,5 kcal mol⁻¹ para la forma syn.

En la Tabla 13.3 se muestran los valores de ocupación electrónica obtenidos del análisis de población NBO para ambos conformeros.

Tabla 13.3. Ocupaciones electrónicas calculadas (en |e|) para los orbitales naturales de enlace conformacionalmente relevantes para las formas *syn* y *anti* de FONF₂, obtenidas utilizando el nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ

NBO	lp _N	lpπ _O	σ* _{N-F}	σ* _{O-N}	σ* _{F-O}
syn	1,980	1,914	0,097	0,064	0,039
anti	1,775	1,831	0,146	0,056	0,276

La mayor extensión del efecto hiperconjugativo calculado para la forma *anti* se refleja en los menores valores obtenidos para la población electrónica de los orbitales no enlazantes lp_N y lpπ_O (orbitales donantes), mientras que los orbitales antienlazantes σ*_{N-F} y σ*_{F-O} muestran una población electrónica mayor. Además, estos resultados permiten explicar con mayor detalle las diferencias observadas en los parámetros geométricos. En efecto, el acortamiento de aproximadamente 0,06 Å en la distancia de enlace O–N que muestra el conformero más estable *anti* respecto de la forma *syn*, puede explicarse como debido a la considerable disminución en la ocupación electrónica de los pares libres localizados en ambos átomos del enlace, que disminuye la interacción repulsiva entre estos orbitales [19]. En este mismo sentido, la disminución observada en la ocupación del orbital σ*_{O-N} del conformero *anti* da cuenta también de un mayor orden de enlace O–N. Por otro lado, el alargamiento del enlace F–O del conformero *anti*, respecto del *syn*, de aproximadamente 0,03 Å, puede comprenderse teniendo en cuenta el incremento en la ocupación del orbital σ*_{F-O} de casi 0,25 e, en consonancia con la importante magnitud de la interacción anomérica lp_N→σ*_{F-O}.

13.8 Conclusiones

El FONF₂ mostró un comportamiento conformacional opuesto al observado en el compuesto padre HONH₂. Según los cálculos *ab initio*, la conformación *anti* (δ(FO–N:) = 180°) es claramente la forma molecular preferida del FONF₂, mientras que la forma *syn* se ubica en una región muy plana de la curva de energía potencial,

correspondiendo a un estado de transición al nivel de cálculo de mayor sofisticación disponible (CCSD/aug-cc-pVDZ).

Esta preferencia conformacional puede explicarse considerando la presencia de afectos electrónicos hiperconjugativos del tipo donante→ aceptor, especialmente aquellos relacionados con las interacciones $lp_N \rightarrow \sigma_{F-O}^*$ y $lp_{\pi_O} \rightarrow \sigma_{N-F}^*$. A partir de estos resultados, las propiedades termodinámicas reportadas para FONF₂ [10] merecerían una revisión.

13.9 Referencias

- [1] Tsunekawa, S., Microwave spectrum of hydroxylamine. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1972**, 33, (1), 167-174.
- [2] Giguère, P. A.; Liu, I. D., Infrared spectrum, molecular structure, and thermodynamic functions of hydroxylamine. *Can. J. Chem.* **1952**, 30, 948-962.
- [3] Nightingale, R. E.; Wagner, E. L., The vibrational spectra and structure of solid hydroxylamine and deuterio-hydroxylamine. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, (2), 203-208.
- [4] Tamagake, K.; Hamada, Y.; Yamaguchi, J.; Hirakawa, A. Y.; Tsuboi, M., Torsional bands of Hydroxylamine. *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, 49, 232-240.
- [5] Kimura, K.; Katsumata, S., Photoelectron spectroscopic study of hydroxylamine (NH₂OH) and p-methylhydroxylamine (NH₂OCH₃). *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, (3), 1225-1230.
- [6] Radom, L.; Hehre, W. J.; Pople, J. A., Molecular Orbital Theory of the Electronic Structure of Organic Compounds. XIII. Fourier Component Analysis of Internal Rotation Potential Functions in Saturated Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, (7), 2371-2381.
- [7] Feller, D.; Dixon, D. A., A nonparametrized ab initio determination of the heat of formation of Hydroxylamine, NH₂OH. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, (48), 10419-10427.
- [8] Olsen, J. F.; O'Connor, D.; Howell, J. M., AB-initio studies of N-O-F compounds. Internal rotation in hydroxylamine and its fluorinated derivatives. *J. Fluorine Chem.* **1978**, 12, (3), 179-191.

-
- [9] Reed, A. E.; von Ragué Schleyer, P., The Anomeric Effect with Central Atoms Other Than Carbon. 2. Strong Interactions between Nonbonded Substituents in Mono- and Polyfluorinated First- and Second-Row Amines, F_nAH_mNH₂. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, (22), 3969-3987.
- [10] Antoniotti, P.; Grandinetti, F., A computational investigation on the mechanism of the reaction between O(1D) and NF₃. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 366, (5-6), 676-682.
- [11] Fox, W. B.; Sukornick, B.; MacKenzie, J. S.; Sturtevant, R. L.; Maxwell, A. F.; Holmes, J. R., The chemistry of Trifluorammine oxide. VI. Formation of Trifluorammine oxide in the Fluorine-Nitric Oxide flame. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, (17), 5240-5241.
- [12] Christe, K. O., Oxidative chemical oxygenation of NF₃ and novel synthesis of NF₃O. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, (22), 6136-6137.
- [13] Fox, W. B.; MacKenzie, J. S.; Vanderkooi, N.; Sukornick, B.; Wamser, C. A.; Holmes, J. R.; Eibeck, J. R.; Stewart, B. B., Trifluoroamine Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, (11), 2604-2605.
- [14] Arkell, A.; Reinhard, R. R.; Larson, L. P., Matrix infrared studies of OF compounds. I. The OF radical. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, (5), 1016-1020.
- [15] Smardzewski, R. R.; Fox, W. B., Infrared study of the photolysis of trifluoroamine oxide in an argon matrix at 8 K. *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, (5), 2193-2194.
- [16] Misochko, E. Y.; Akimov, A. V.; Goldschleger, I. U.; Boldyrev, A. I.; Wight, C. A., Endothermic formation of a chemical bond by entropic stabilization. Difluoronitroxide radical in solid argon. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, (2), 405-410.
- [17] Kuo, J. C.; DesMarteau, D. D.; Fateley, W. G.; Hammaker, R. M.; Marsden, C. J.; Witt, J. D., Vibrational spectra and normal coordinate analysis of CF₃OF and CF₃OCl. *J. Raman Spectrosc.* **1980**, 9, (4), 230-238.
- [18] Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Willner, H., N,N-Difluoro-O-trifluoromethylhydroxylamine, CF₃ONF₂: conformation and vibrational analysis studied by experimental and theoretical methods. *J. Mol. Struct.* **2004**, 692, (1-3), 63-70.
- [19] Pophristic, V.; Goodman, L.; Wu, C. T., Disilane Internal Rotation. *J. Phys. Chem.* **2001**, 105, (31), 7454-7459.

14. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA: ELECTRONES DE VALENCIA E INTERNOS

14.1 Introducción

A pesar de la abundante información disponible respecto a sustancias de la familia de los sulfenilcarbonilos, poco o nada se conoce acerca de las propiedades electrónicas de estos compuestos. En efecto, se conoce la geometría molecular del estado electrónico fundamental que presentan un gran número de exponentes de esta familia, las propiedades vibracionales de muchas especies han sido estudiadas con profundo detalle, las preferencias conformacionales han sido dilucidadas para un grupo importante de moléculas y se conoce tanto la reactividad como la cinética que siguen estas especies en reacciones químicas de diferente tipo. Sin embargo, propiedades electrónicas básicas como energías de ionización son desconocidas para este tipo de moléculas. En particular, exceptuando un trabajo muy antiguo donde se reportó el potencial de ionización del ácido tioacético, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$ [1], no se encuentran reportados datos en la literatura acerca de espectros fotoelectrónicos de compuestos conteniendo el grupo $-\text{C}(\text{O})\text{S}-$.

Más allá del interés *per se* que presenta el conocimiento de nuevas propiedades moleculares, el caso particular del estudio de la estructura electrónica, representa un aspecto de relevancia primaria a fin de lograr una comprensión acabada del resto de las propiedades antes mencionadas.

En el presente trabajo de tesis de doctorado se presentan los primeros resultados sistemáticos tendientes al conocimiento de la estructura electrónica tanto de electrones internos como de electrones de valencia de especies sulfenilcarbonílicas. Para el estudio de los electrones de valencia se utilizó la técnica usual de espectroscopia fotoelectrónica, mientras que en el caso de electrones internos se utilizó como fuente de fotones la radiación proveniente del sincrotrón de Campinas (Brasil), conjuntamente con la utilización de un conjunto de técnicas de detección especiales para este tipo de estudios.

A continuación se describen los fundamentos básicos asociados con procesos de excitación e ionización de especies moleculares. Se establecen las semejanzas y diferencias relacionadas con la excitación de electrones de la capa valencia e internos y el destino de la especie formada durante el proceso de excitación electrónica. Se comentan asimismo, las características salientes de las técnicas de detección de

electrones e iones llamadas “coincidentes” y los fundamentos que subyacen a su idoneidad para el estudio de mecanismos de fotodisociación.

14.2 Fenómenos de ionización y excitación electrónica

Los fenómenos de ionización o excitación electrónicos en átomos o moléculas pueden ser producidos tanto mediante el uso de partículas (especialmente electrones, pero también átomos excitados) como de radiación electromagnética (fotones de cierta energía). No obstante, existe una diferencia muy importante entre los fenómenos inducidos por el bombardeo de un blanco con fotones o con partículas. Esta diferencia consiste en el hecho de que un fotón debe ser aniquilado en el evento, mientras que una partícula, por ejemplo un electrón, mantiene su identidad luego de la excitación o la ionización del blanco. Así, en un proceso típico, el llamado electrón primario, con energía E_p , choca con el blanco y es dispersado con energía E_s , la diferencia de energía $E_p - E_s$ se imparte al blanco causando la excitación o ionización del mismo. En cambio, en el caso de impacto fotónico toda la energía del fotón es transferida al blanco molecular (excepto en el caso especial del fenómeno de dispersión Compton). Así, tanto los fenómenos de excitación o de ionización causados por radiación electromagnética son procesos “resonantes”, que solo pueden ocurrir cuando la energía del fotón, $h\nu$, es coincidente con la diferencia de energía entre los estados de energía final e inicial de la especie que actúa como blanco de la radiación.

En la presente tesis de doctorado se utilizaron diferentes tipos de técnicas experimentales que hacen uso de radiación electromagnética ya sea para producir la excitación o la ionización de distintas moléculas estudiadas.

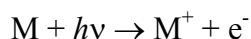
14.3 Espectroscopía Fotoelectrónica

Una vez introducido -a mediados de los años 20 del siglo pasado- el concepto cuántico que establece que en átomos y moléculas los electrones existen en orbitales que poseen una energía definida, resultó claro que era necesario el conocimiento de esas energías orbitales para comprender muchos fenómenos de diferentes campos de la ciencia. Experimentalmente, el parámetro que se relaciona de manera más cercana a la energía de un orbital es el potencial de ionización de un electrón ocupando dicho

orbital. Fueron utilizadas varias técnicas a fin de estimar los potenciales de ionización. Por ejemplo, fueron comunes las medidas de “curvas de eficiencia de ionización” que dan cuenta de la variación de la corriente de iones producida por una sustancia a medida que varía la energía de la partícula incidente (fotones o electrones). Sin embargo esta técnica sólo provee información de la energía de enlace de los electrones más externos.

Un avance significativo en el estudio de la estructura electrónica de fue la introducción la técnica conocida como espectroscopia fotoelectrónica. Según la IUPAC [2], la espectroscopia fotoelectrónica (PES, Photoelectron Spectroscopy) es la *técnica espectroscópica que consiste en la medida de la energía cinética de los electrones emitidos en la ionización de una sustancia por la incidencia de fotones energéticos (monocromáticos)*. El rango de energías que abarca la técnica se encuentra comprendida entre 10 y 45 eV por lo que la técnica también se conoce como “espectroscopia fotoelectrónica de ultravioleta (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)

Los fundamentos que subyacen la utilización de la espectroscopia fotoelectrónica como técnica que permite obtener información de los potenciales de ionización de los electrones en un orbital, puede considerarse como asociados a principios del Efecto Fotoeléctrico [3]. Si un fotón que incide sobre un átomo o una molécula tiene suficiente energía, puede ionizar a la especie en cuestión:



La energía cinética del electrón eyectado (fotoelectrón) no dependerá de la intensidad de la radiación fotónica incidente. La Ley de Einstein del Efecto Fotoeléctrico da la relación existente entre la energía del fotón impactante, $h\nu$, con la energía de ionización I de la especie que actúa como blanco y la energía cinética K del fotoelectrón eyectado:

$$K = h\nu - I, \quad h\nu \geq I$$

Este valor de la energía cinética corresponde a un valor aproximado, ya que se está despreciando la energía cinética remanente en el ión que se forma, y tampoco tiene en cuenta el hecho de que en el caso de moléculas, el ión resultante puede ser formado en estados vibracional o rotacionalmente excitados. La primera de estas aproximaciones usualmente no tiene consecuencias importantes ya que los fenómenos de ionización no escapan al principio de conservación del momento, que requiere que

el electrón eyectado –la especie más liviana– sea quien acarree consigo la mayor parte de la energía cinética. La segunda de las limitaciones puede ser importante, en cuyo caso la expresión anterior debe explicitar el contenido de energía vibracional y/o rotacional de ión formado.

Para la obtención de un espectro fotoelectrónico se irradia la muestra con luz monocromática (normalmente proveniente de una lámpara de helio, $h\nu = 21,2 \text{ eV}^1$). Como esta energía puede ser suficiente para la ionización de varios electrones, el efecto neto de la irradiación de una muestra dada es la formación de “racimos” de electrones, cada uno de ellos consistentes en una cierta cantidad de electrones de igual energía provenientes de un mismo orbital (obviamente todos estos orbitales tienen un valor de I menor que la energía de la radiación incidente) de diferentes moléculas de la muestra. La cantidad de electrones presentes en cada uno de estos racimos dependerá de la probabilidad de ionización (sección eficaz de ionización), una propiedad intrínseca del orbital en estudio. La probabilidad que ocurra un proceso que involucre a dos fotones actuando en una misma molécula es despreciablemente baja, al menos en las condiciones de trabajo de los espectrofotómetros comúnmente utilizados. Entonces, para el estudio de moléculas mediante espectroscopia fotoelectrónica, la Ley de Einstein del Efecto Fotoeléctrico es:

$$K_n = h\nu - I_n - E^{\text{vib}} - E^{\text{rot}}$$

Donde n representa al racimo n ésimo de electrones y E^{vib} y E^{rot} son respectivamente los valores de energía vibracional y rotacional de los estados vibracionales y rotacionales en que queda formado el ión luego de la ionización.

Mediante la espectroscopia fotoelectrónica es posible medir la intensidad y la energía cinética de los diferentes racimos de electrones formados en el proceso de ionización. Los analizadores de energía comúnmente utilizados en un espectrofotómetro son del tipo de deflexión electrostática o magnética. Una vez que llegan al analizador, los electrones recorren diferentes caminos dependiendo de la velocidad con que entraron y el valor del campo deflector. Este campo se varía progresivamente de manera que todos los racimos de electrones hacen foco en una

¹ Se utiliza como fuente de excitación la radiación proveniente de una lámpara de descarga conteniendo helio a baja presión. En las condiciones normalmente utilizadas de voltajes aplicados y presión de gas, el 97 % de los átomos de He sufren una excitación electrónica del estado fundamental electrónico $1s^2$ al estado electrónico excitado $1s^1 2p^1$, cuya relajación emite fotones de energía 21,2 eV.

rendija de salida. Los electrones que pasan la rendija de salida chocan contra un detector dando origen a una señal. De esta manera, un espectro fotoelectrónico consiste en una gráfica que da cuenta del número de electrones que se registran para diferentes valores de campo aplicado en el analizador, o diferentes valores de energía cinética de los electrones.

Una dada transición de ionización directa no está restringida por ninguna regla de selección de simetría debido a que el electrón eyectado puede adoptar el momento angular necesario y hacer que el proceso tenga un dipolo eléctrico permitido. Por tanto, puede observarse la ionización hacia cualquier estado excitado catiónico obtenido mediante la remoción de un electrón dentro del rango de energías fotónicas utilizado. Esto es, pueden observarse ionizaciones correspondientes a la eyección de electrones de cualquiera de los orbitales ocupados.

La remoción de un electrón produce un cambio en la estructura electrónica y de enlace de una molécula, resultando en un cambio de sus separaciones internucleares de equilibrio. Si el cambio geométrico es suficientemente grande, la transición más probable desde el estado fundamental de la molécula neutra corresponde a estados vibracionales excitados del estado iónico final. Cuando estos estados vibracionales están resueltos, el cambio en el espaciado vibracional del estado inicial y final, da una medida del cambio en las frecuencias vibracionales y las constantes de fuerza asociadas con la excitación. El patrón de intensidades de transición hacia los niveles vibracionales excitados, relacionado con los factores de Franck-Condon (Apéndice III), da una medida del cambio en las distancias de enlace.

La probabilidad de ionización depende de la energía del fotón incidente, el carácter atómico de los orbitales ionizados, el ángulo al cual son colectados los fotoelectrones y la naturaleza o estado de polarización de los fotones incidentes. Estas probabilidades de fotoionización son entendidas en términos de secciones eficaces de fotoionización. La dependencia de las secciones eficaces de ionización con la energía de ionización es particularmente útil en la asignación de espectros fotoelectrónicos de moléculas poliatómicas.

De manera similar a lo referido en los párrafos anteriores, la absorción de radiación con energías fotónicas mayores produce la ionización de electrones internos o de carozo atómico, dando lugar a la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS

“X-ray Photoelectron Spectroscopy”) aproximadamente en el rango de 200 a 2000 eV² (Esta técnica también conocida con el nombre de ESCA Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, fue desarrollada por Kai M. Siegbahn, Premio Nóbel de Química 1981). Para esta región de energías, se encuentra que una molécula absorbe radiación en zonas muy específicas del espectro, correspondientes a los bordes de absorción de los átomos que componen la molécula. Estas transiciones corresponden a excitaciones de electrones de capas internas, donde los orbitales pueden representarse como pertenecientes al tipo orbitales atómicos. Sin embargo, en cada región de ionización de electrones internos se encuentran manifestaciones de una gran cantidad de fenómenos “moleculares”. De esta manera, a través de la excitación de electrones internos pueden estudiarse las características de la estructura electrónica de la molécula.

14.4 Destino de la especie excitada

A pesar de las similitudes existentes entre los procesos primarios de ionización involucrando electrones internos y de valencia, existen diferencias importantes respecto al destino final del ión formado en dicho proceso. En efecto, para elementos del primer período de la tabla periódica, la vida media de un estado de carozo excitado es sumamente corto, cerca de 10 femtosegundos, por lo que la velocidad de los procesos involucrados en la desexcitación electrónica es de aproximadamente 10^{14} por segundo.

De manera general, los procesos de desexcitación más comunes son los siguientes:

14.4.1 *Fluorescencia de rayos-X*

La radiación incidente ioniza un electrón interno o de carozo de la especie (nivel K). Un electrón externo (inicialmente en un nivel X) puede llenar el hueco generado por el fotoelectrón. La diferencia de energía entre los niveles exterior e

² La utilización de radiación electromagnética en la zona comprendida entre aproximadamente 50 y 200 eV, en el extremo del ultravioleta lejano y el comienzo de los rayos X suaves, da origen a las denominadas técnicas de ultravioleta de vacío (VUV Vacuum ultraviolet) o espectroscopia fotoelectrónica de rayos X suaves SXPS (Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy).

interior $E_X - E_K$ es emitida como radiación de fluorescencia, con fotones de energía correspondientes a dicha diferencia energética.

14.4.2 Emisión de Electrones Auger

Mediante este mecanismo, el hueco producido inicialmente es llenado por un electrón externo, inicialmente en un nivel X, como en el caso anterior, pero el fotón producido en este decaimiento ioniza a un segundo electrón de energía igual o menor al anterior (electrón en un nivel X o V), que es eyectado de la especie blanco con una cierta energía cinética. Este electrón se denomina “electrón Auger” y en una primera aproximación, consistente en despreciar efectos de relajación electrónica en las especies cargadas, su energía cinética, K^{Auger} , estará dada por:

$$K^{\text{Auger}} = E_K - E_X - E_V$$

Como se observa de la ecuación anterior, la energía del electrón Auger será independiente de la energía del fotón incidente. Otra característica importante es que el estado final de la especie que actúa como blanco corresponderá a un ión doblemente cargado. A diferencia de la ionización directa, en la cual el estado final de la especie diana es debido a un efecto directo de la radiación incidente, el proceso Auger se dice es un proceso secundario. Este esquema de relajación Auger corresponde a una descripción general del proceso, que puede mostrar distintas características dependiendo de los electrones y orbitales particulares que intervienen en el proceso, como se verá más adelante.

La probabilidad del decaimiento Auger respecto a la fluorescencia de rayos-X es mayor para elementos livianos. Como una estimación grosera, la contribución del decaimiento por fluorescencia de rayos-X para el átomo de carbono es de menos del 1 %, alcanzando un 10 % para el átomo de argón.

14.4.3 Autoionización

En este proceso, el fotón incidente causa la excitación de un electrón desde el carozo atómico hacia un nivel desocupado para formar una especie excitada electrónicamente. Si esta energía de excitación excede la energía necesaria para la ionización de cualquier otro electrón, la molécula puede sufrir un rearrreglo electrónico para formar un ion mediante la expulsión de un electrón. Este electrón eyectado se conoce como electrón de autoionización. El estado final del proceso es

una especie iónica simplemente cargada. El proceso se origina a partir de un fenómeno resonante, esto es, la energía del fotón incidente debe ser igual a la diferencia de energía existente entre la especie en su estado excitado y el estado electrónico fundamental. Se observa comúnmente este proceso en experiencias en las que la energía fotónica se varía de forma continua apareciendo como respuesta picos bien definidos superpuestos a las bandas de ionización. Nuevamente este esquema del proceso de Autoionización corresponde a una descripción general, que puede mostrar distintas características dependiendo de los electrones y orbitales particulares que intervienen en el proceso, como se verá seguidamente.

14.5 Relajación electrónica de estados de hueco de carozo excitado

A partir de la discusión anterior, resulta claro que la excitación o ionización de electrones internos sigue una dinámica de procesos diferente a los observados en el caso de la excitación o ionización de electrones de valencia. Conviene ahondar en la descripción de las formas de relajación electrónica de los estados de hueco de carozo excitado. Para una descripción más detallada de estas dinámicas se seguirá el artículo de revisión escrito por Hanson [4], complementado con el aporte de otros autores [5].

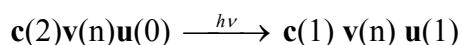
En la Tabla 14.1 se presentan algunos de los procesos de relajación electrónica asociados con el decaimiento de un hueco de carozo excitado. En estas ecuaciones **c** representa un orbital de carozo, **v** un orbital ocupado de valencia, **u** un orbital de valencia desocupado o bien un orbital Rydberg y **s** representa un orbital del tipo “shape-resonance”³. El término orbital se usa de manera general para significar una función de onda uni-electrónica. Un electrón libre de la influencia del potencial molecular se representa por e^- . Por ejemplo, la “configuración electrónica” de la molécula en su estado fundamental se representa como $\mathbf{c}(2)\mathbf{v}(n)\mathbf{u}(0)$, donde por simplicidad se supone que los orbitales de carozo corresponden a niveles K (orbitales ns), hay n electrones ocupando orbitales de valencia, mientras los orbitales de valencia por encima del orbital ocupado de mayor energía, HOMO (Highly Occupied Molecular Orbital) están desocupados.

³ Un orbital del tipo “shape-resonance” corresponde a un orbital con energías por encima del umbral de ionización, pero cuya función de onda tiene una amplitud larga en la vecindad de la molécula, por lo que no puede considerarse perteneciente a la región del continuo.

Tabla 14.1. Procesos de relajación electrónica asociados con el decaimiento de un hueco de carozo excitado

Proceso	Estado inicial	Estado final	Carga
Autoionización Participante	$c(1)v(n)u(1)$	$c(2)v(n-1)u(0)+e^-$	+1
Autoionización Espectador	$c(1)v(n)u(1)$	$c(2)v(n-2)u(1)+e^-$	+1
Doble autoionización participante	$c(1)v(n)u(1)$	$c(2)v(n-2)u(0)+2e^-$	+2
Autoionización doble espectador	$c(1)v(n)u(1)$	$c(2)v(n-3)u(1)+2e^-$	+2
Autoionización de cascada	$c(2)v(n-2)u(1)$	$c(2)v(n-2)u(0)+e^-$	+2
Decaimiento Auger	$c(1)v(n)$	$c(2)v(n-2)+e^-$	+2
Decaimiento Auger con shake-up	$c(1)v(n)$	$c(2)v(n-3)u(1)+e^-$	+2
Doble decaimiento Auger	$c(1)v(n)$	$c(2)v(n-3)+2e^-$	+3
Decaimiento Intercanal	$c(1)v(n)s(1)$	$c(2)v(n-1)s(0)+e^-$	+1

Se considerará en primer lugar el caso de una excitación resonante hacia un orbital inicialmente vacante, con la generación de un hueco de carozo:



Son posibles varios canales de desexcitación, los más importantes son: Decaimiento Auger Participante, Decaimiento Auger Espectador, Autoionización en Cascada y los Dobles Procesos Auger Participante y Espectador.

En el llamado Decaimiento Auger Participante, el electrón excitado en el proceso primario sufre un proceso del tipo Auger y la molécula pierde un electrón de valencia dando lugar a una especie denominada estado de “1-hueco” ($c(2)v(n-1)u(0)$). En el proceso Decaimiento Auger Espectador, el electrón del orbital de mayor energía no está involucrado en el proceso de relajación electrónica y el estado final corresponde a un estado denominado “2-huecos 1-electrón” ($c(2)v(n-2)u(1)$). Ambos procesos dejan a la especie con un estado de carga +1.

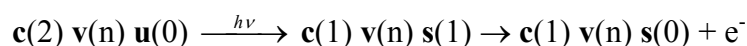
Debe notarse que estos estados finales pueden alcanzarse mediante fotoemisión directa. Por tanto se espera que el espectro electrónico muestre señales ubicadas a valores correspondientes a la energía de la transición de resonancia menos los potenciales de ionización de los electrones de valencia tales como se miden en un espectro fotoelectrónico estándar. En el caso de procesos de Decaimiento Auger Espectador, la molécula queda con dos huecos en sus orbitales de valencia y un electrón en un orbital de mayor energía. Estos mismos estados se alcanzan en fotoemisión directa mediante fenómenos de “shake-up”, por lo que los valores de las transiciones deben ser similares. Si bien las intensidades de procesos equivalentes de

fotoionización y autoionización serán diferentes, las diferencias de energías observadas en los espectros electrónicos deben ser coincidentes, ayudando a la asignación de estas transiciones.

También pueden ocurrir procesos de relajación que involucren la emisión de más de un electrón, como en los decaimientos Auger Doble Participante y Doble Espectador. Estos canales dejan la molécula con una carga +2 y estados “2-huecos” ($\mathbf{c}(2) \mathbf{v}(n-2) \mathbf{u}(0)$) y “3-huecos 1-electrón” ($\mathbf{c}(2) \mathbf{v}(n-3) \mathbf{u}(1)$), respectivamente.

Ya que la relajación del hueco de carozo puede dejar a la especie ya sea con un hueco profundo en sus niveles de valencia, o también con un electrón en un orbital de alta energía, pueden ocurrir adicionalmente procesos de autoionización subsecuentes, denominados “retardados” o Autoionización en Cascada ($\mathbf{c}(2)\mathbf{v}(n-2)\mathbf{u}(0)$).

Las especies excitadas por fenómenos de “shape-resonance” decaen rápidamente a estados del continuo:



Este diagrama representa la ionización de un electrón de carozo *vía* un orbital del tipo “shape-resonance”. En el primer paso un electrón de carozo interno es excitado a un orbital ubicado por encima del umbral de ionización que tiene una amplitud larga en la vecindad de la molécula. El segundo paso representa la separación del electrón de la molécula. La relajación subsecuente es idéntica a la situación donde el electrón interno es ionizado directamente ($\mathbf{c}(1) \mathbf{v}(n)$). Estos canales se corresponden con los decaimientos Auger de tipo Normal ($\mathbf{c}(2) \mathbf{v}(n-2)$), “Shake-up” ($\mathbf{c}(2) \mathbf{v}(n-3)\mathbf{u}(1)$) y Decaimiento Auger Doble ($\mathbf{c}(2) \mathbf{v}(n-3)$).

Los procesos uni electrónicos arriba mencionados pueden estudiarse mediante espectroscopia electrónica ya que los electrones son eyectados con una energía bien definida. Los eventos que involucran la emisión de dos electrones son más difíciles de detectar de forma aislada, ya que la energía cinética se comparte entre ambos electrones y produce una distribución ancha y continua de energías electrónicas. Para dilucidar proceso multi-electrónicos se necesita utilizar técnicas relativamente sofisticadas, tales como las espectroscopias de electrones de baja energías o técnicas de coincidencia electrón –electrón.

14.6 Fragmentación ultra rápida. Modelo de carozos equivalentes

Los estados finales producidos por la desexcitación de un estado de carozo excitado corresponden a estados iónicos altamente excitados y pueden ser iones múltiplemente cargados. Se verá más adelante que estas especies son inestables y se fragmentan formando finalmente especies iónicas más pequeñas.

Es posible, no obstante, que la disociación ocurra directamente desde el estado excitado primario, esto es, previamente a la desexcitación electrónica. La fuerza impulsora de esta disociación puede entenderse en términos del modelo de carozos equivalentes. En este modelo, un átomo con un hueco de carozo y una carga nuclear Z tiene las propiedades del ión con número atómico $Z+1$, debido a la pérdida de la protección electrónica causada por el electrón de carozo ionizado. En particular, si Z es un átomo que forma parte de una molécula ionizada a nivel de sus electrones de carozo atómico, las propiedades de valencia del átomo $Z+1$ determina si el estado de hueco de carozo será enlazante o disociativo.

En 1986 Morín y Nenner [6] reportaron la observación de un fenómeno de disociación rápida en competencia con procesos de autoionización para la molécula de HBr excitada al nivel de electrones 3d internos del átomo de bromo. El modelo de carozos equivalentes transforma a la molécula de HBr excitada al nivel del átomo de bromo en HAr^+ . La superficie potencial para esta especie es altamente repulsiva y el átomo de hidrógeno escapa con una alta velocidad. Este fenómeno ocurre en una escala de tiempo comparable a la desexcitación de un estado de carozo excitado, del orden de 10^{-14} segundos. Las evidencias para este mecanismo consisten de una serie de estructuras en el espectro electrónico del HBr que no pueden explicarse como producidas por el estado iónico de la molécula, sino en términos del estado iónico del átomo.

Cuando se reemplaza un átomo de hidrógeno por grupos más pesados, la escala de tiempo para la disociación aumenta y la autoionización molecular compite más eficientemente con el proceso de disociación. Por tanto, los procesos de fragmentación ultra rápida requieren átomos o grupos livianos unidos a centros atómicos cuya valencia no tolere un incremento en el número atómico.

14.7 Fotofragmentación

Siguiendo la recomendación de Greene y Zare [7], se designa con el término fotofragmentación al *conjunto de procesos que dan como resultado la eyección de una o varias partículas (que pueden ser de diferente naturaleza: iones, electrones o fragmentos neutros), luego que un sistema originariamente en su estado fundamental absorbe un fotón de una dada longitud de onda.*

Debe notarse que de acuerdo con esta definición, la fotofragmentación no tiene particularmente en cuenta el estado intermediario a partir del cual se fragmenta la especie excitada, interesándose solamente en los procesos que dan lugar a la formación de las partículas provenientes del sistema originario.

De una manera esquemática, para el estudio de los procesos de fotoionización y fotofragmentación se puede dividir la región espectral “electrónica” en 3 dominios:

- (i) Dominio de baja energía (1-10 eV): corresponde a la zona de energías por debajo del primer potencial de ionización, donde los procesos dominantes corresponden a excitaciones de los electrones de valencia.
- (ii) Rango de energía intermedia (10-50 eV): los electrones de valencia son excitados hacia orbitales desocupados, orbitales Rydberg y también se producen excitaciones que conducen a estados correspondientes al continuo de energía.
- (iii) Dominio de alta energía (50-1000 eV): además de los anteriores fenómenos es posible la excitación de electrones de carozo.

En el presente trabajo se han realizado estudios de fotofragmentación de moléculas irradiadas con fotones de longitud de onda correspondientes a las zonas de alta energía. La desexcitación de la especie irradiada conduce a la fragmentación y la concomitante formación de iones, que pueden ser simple o múltiplemente cargados. La naturaleza del estado electrónico de la especie diana previo a la fotofragmentación no será el objeto de estudio directo. Se estudiará la ocurrencia de mecanismos de fotodisociación concertados y secuenciales.

A continuación se describen los procesos principales que dan lugar a la aparición de iones, los fundamentos de las técnicas de detección y la información que puede obtenerse de los métodos experimentales utilizados en este trabajo.

14.8 Explosión coulombica

La investigación de la fragmentación de moléculas seguida a una excitación de un electrón de carozo fue iniciada por Carlson y White en 1966 [8]. Estos autores irradiaron HI, DI y CH₃I con rayos X de 8-9 keV de energía provenientes de una fuente de tungsteno. La distribución espectral de la fuente convolucionada con las secciones eficaces de ionización para las diferentes capas electrónicas mostró que, aún cuando la energía incidente era capaz de ionizar capas electrónicas K, la mayoría de las vacancias electrónicas se producían en la capa L del yodo. A partir de un proceso de cascada Auger se origina un ión molecular altamente cargado que posteriormente se disocia en fragmentos cargados, mediante un proceso que se denominó “explosión coulombica”. Para CH₃I, la reacción más probable resultó ser: CH₃I → C⁺² + I⁺⁵ + 3 H⁺ + 10 e⁻. Se calcularon las energías cinéticas que resultan a partir de una repulsión coulombica de estos iones a partir de las posiciones iniciales de los átomos en la molécula. Los resultados obtenidos mostraron un acuerdo cualitativo con la distribución de energía cinética medida a partir del espectro de masas.

Este tipo de estudios fue extendido en el año 1972 por Carlson y Kruse [9] para el caso de moléculas conteniendo sólo elementos del primer periodo de la Tabla Periódica de los Elementos. Para estas moléculas con solamente dos capas electrónicas, no puede ocurrir una cascada Auger ya que cada vacancia en una capa K produce un solo evento Auger con la pérdida total de dos electrones de valencia. En general, el comportamiento para moléculas poliatómicas conteniendo este tipo de átomos, excitadas a niveles de sus electrones de carozo no puede explicarse simplemente como una separación de fragmentos cargados. En particular, el rendimiento de iones atómicos cae bruscamente para este tipo de sistemas.

Para enfatizar este punto, el mecanismo de “Explosión Coulombica” se define en los siguientes términos: *la fragmentación de una molécula luego de la excitación de un electrón interno siguiendo un mecanismo de explosión coulombica se caracteriza por un rendimiento extremadamente alto (>90%) de iones atómicos, producidos con altas energías cinéticas.* En este mecanismo, esencialmente todos los canales de relajación de huecos de carozo electrónicos colocan a la especie en zonas de la superficie de energía potencial que son repulsivas para todos los enlaces de la molécula y en las cuales dominan fuerzas de Coulomb entre cargas positivas.

14.9 Detección de iones. Espectrometría de masa de tiempo de vuelo

La probabilidad de que una molécula irradiada con fotones de energía mayor que 10 eV sufra un proceso de ionización es muy alta y eventualmente el correspondiente rendimiento cuántico alcanza un valor cercano a la unidad. Para el caso ideal que el rendimiento cuántico de ionización es igual a la unidad y no ocurren procesos de ionización múltiple, el rendimiento total de iones coincide con la sección eficaz de absorción. Consecuentemente la detección de todos los iones producidos (ion “padre” y posibles fragmentos) en función de la energía de los fotones incidentes es una herramienta complementaria a las espectroscopías de absorción y emisión.

La radiación sincrotrón ofrece la posibilidad de contar con radiación electromagnética monocromática, la cual puede sintonizarse de forma continua en un amplio rango de energías. Sin embargo, la medida de espectros de absorción en la zona de UV de vacío o de rayos X suaves de sustancias gaseosas es complicada de realizar debido a la necesidad de contar con una presión de muestra elevada en la cámara de trabajo. Como la mayoría de las líneas de luz que operan en esta zona espectral no contienen ventanas de ningún tipo entre la zona de trabajo, los monocromadores y el anillo de electrones, es fácilmente entendible que los problemas que acarrear dichas medidas no son triviales (Apéndice V). Es así que se utilizan comúnmente técnicas espectroscópicas de detección de iones (generalmente cationes).

Entre estas técnicas se destacan las espectrometrías de masas, especialmente la técnica de tiempo de vuelo. El fundamento de esta técnica se desarrolla en detalle en el apéndice VI. Para obtener un espectro de masas de tiempo de vuelo es necesario un origen temporal, un tiempo cero del experimento. En un espectrómetro de masas usual, este tiempo cero está dado por la aplicación del voltaje acelerador de los iones en forma de pulso. Como se mencionó anteriormente, el efecto de la radiación incidente sobre una molécula conduce generalmente a la eyección de uno o más electrones. Se han desarrollado métodos en los cuales estos electrones son colectados y su detección es utilizada como disparador del tiempo de vuelo de los iones. Se tiene así que es posible la detección de electrones e iones que son producidos en un mismo evento disociativo. Las técnicas de este tipo se denominan de detección en COINCIDENCIA, las que utilizadas conjuntamente con una fuente de energía de excitación variable, brindan la posibilidad de obtener información detallada acerca de

los niveles electrónicos y los canales de disociación que siguen a la ionización de electrones situados a un nivel de energía particular de una molécula.

14.10 Espectros de coincidencias

Se considera el proceso de fotoionización simple mediante el cual se producen un fotoelectrón y un ión cargado M^{+1} como consecuencia de la incidencia de un fotón sobre una molécula M . La energía del fotón se comparte entre la energía interna del ión residual y la energía cinética del electrón. Así, para una cierta energía del fotón incidente, el ión molecular puede ser formado en varios estados energéticos diferentes. Si un estado particular del ión decae vía un proceso disociativo, la detección de los productos puede hacerse en coincidencia con el electrón eyectado en el proceso de ionización primario.

Así las técnicas de detección en coincidencia se basan esencialmente en la correlación temporal de estos eventos [10]. La detección del fotoelectrón, la partícula más liviana, da la señal que indica que entre aproximadamente 20 y 100 ns antes ha tenido lugar un proceso de ionización molecular. Cualquier ión producido en el mismo evento arribará al detector con un de retardo específico con respecto a la señal del fotoelectrón. Todas las partículas que no estén temporalmente correlacionadas con dicho evento llegarán al detector con un tiempo de retardo no específico, a intervalos de tiempo azarosos y no darán origen a una señal estructurada. Estrictamente esto es correcto si la fuente de luz es esencialmente continua en el tiempo, o en otras palabras si el período de tiempo entre dos pulsos de luz sucesivos es corto comparado con el tiempo de vuelo de las partículas correlacionadas temporalmente, de otra forma la detección de partículas no correlacionadas temporalmente puede dar lugar a una señal estructurada denominada “falsa coincidencia”. Una manera muy efectiva de reducir estas falsas coincidencias es utilizar condiciones experimentales que aseguren que el tiempo de separación entre dos eventos de ionización sucesivos sea mucho mayor que el tiempo de análisis de la partícula más lenta. Esto requiere mantener el número de eventos de ionización a un nivel bajo, situación que se consigue generalmente mediante el control de la presión de la muestra.

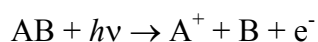
Otro factor adicional importante es lograr una alta eficiencia en la recolección tanto de electrones como de iones, por lo que el uso de analizadores de alta

transmisión (por ejemplo espectrómetros de tiempo de vuelo para la detección de iones) se hace indispensable para estos experimentos.

14.11 Espectros PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence)

Los procesos de fotoionización molecular pueden estudiarse exitosamente utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica, que permite determinar la probabilidad relativa de excitar un estado electrónico específico mediante la determinación de la sección eficaz de excitación. No obstante, para conocer lo que sucede con el ión molecular formado en estos procesos, deben utilizarse técnicas de coincidencia.

Los experimentos de espectroscopia PEPICO permiten conocer mecanismos de disociación de iones simplemente cargados que se disocian para dar un fragmento iónico y otro fragmento neutro. El método de coincidencias dobles PEPICO involucra la detección de un fragmento iónico particular y un electrón originados en un evento de disociación elemental del tipo:



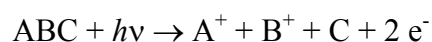
La detección del electrón provee el tiempo inicial a partir del cual puede medirse el tiempo de vuelo del ión producido en el evento disociativo.

Sin embargo, a medida que aumenta la energía fotónica, pueden ocurrir fenómenos de doble ionización. Los iones doblemente cargados se fragmentan rápidamente siguiendo mecanismos que pueden involucrar varios cuerpos (fragmentos). La técnica conocida con el nombre de PIPICO (Photoion Photoion Coincidence) permite estudiar fenómenos de este tipo que involucran la generación de dos fragmentos iónicos. Los fragmentos son detectados usando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo y se determina y correlaciona la diferencia entre los tiempos de vuelo de los diferentes iones detectados. Si bien la introducción de esta técnica resultó un avance importante para el estudio de la fotofragmentación de especies doblemente cargadas, en el caso de moléculas de media y alta complejidad, no es posible obtener conclusiones definitivas, ya que una misma diferencia de tiempo puede deberse a la producción de distintos pares de iones con diferente liberación de energía.

14.12 Espectros PEPIICO (Photoelectron Photoion Photoion Coincidence)

La técnica de triples coincidencias conocida como PEPIICO ofrece la posibilidad de solucionar este problema mediante la medida de tiempos de vuelo absolutos para cada fragmento iónico, permitiendo la identificación clara de los pares iónicos coincidentes, brindando además información adicional acerca del restante fragmento que puede ser creado durante el proceso. Para la medida absoluta de los tiempos de vuelo de cada fragmento se utiliza la señal de detección de un fotoelectrón (generado en el mismo proceso), de aquí el nombre de técnica de triple coincidencia. Fue introducida casi al mismo tiempo por dos grupos de investigación independientes, liderados por Eland [11] y Frasinski [12]. Este último realizó un estudio acerca de la fotofragmentación de la molécula de SF₆ doblemente cargada, mientras que Eland reportó los primeros espectros de dobles coincidencias para una serie de especies, entre ellas OCS, NO₂, las comparó con estudios anteriores utilizando la técnica PIPICO y además esbozó una teoría acerca de los mecanismos de disociación y sus consecuencias observables a partir de la nueva técnica disponible.

Los primeros estudios acerca de descripciones de procesos de disociaciones de tres cuerpos siguieron un desarrollo teórico del tipo clásico, basándose en el cálculo de trayectorias de iones y en un modelo de ruptura de tipo estadístico. Una cuestión inherente a estos modelos es el hecho de analizar si la disociación es una explosión instantánea o una secuencia de pasos unimoleculares de fragmentación. Esta cuestión es difícil de resolver experimentalmente cuando sólo uno de los fragmentos es detectado, como en la mayoría de las técnicas convencionales. No obstante, como se mencionó antes, el método de coincidencias triples PEPIICO involucra la detección de 2 fragmentos iónicos originados en el mismo evento de disociación elemental. Más detalladamente, las 3 partículas detectadas son: un electrón y 2 de los iones positivos que resultan de un evento de doble fotoionización Auger del tipo:



La detección del electrón provee el tiempo inicial a partir del cual puede medirse el tiempo de vuelo de los iones producidos. Bajo condiciones de focalización espacial de Wiley y McLaren, el tiempo de vuelo de un ión es una función lineal de la componente de la cantidad de movimiento inicial a lo largo del eje del espectrómetro

$$t = t^0 + p \cos\theta$$

donde:

t = tiempo de vuelo

t^0 = tiempo de vuelo para un ión inicialmente en reposo

p = magnitud de la cantidad de movimiento inicial

θ = ángulo formado por la dirección del vector cantidad de movimiento y el eje del espectrómetro.

Toda la información provista por un experimento PEPIPICO está contenida en la intensidad de la señal de coincidencia como función de los dos tiempos de vuelo de los iones detectados, T1 y T2. Estos datos pueden ser presentados como un diagrama tridimensional o como diagramas bidimensionales del tipo de gráficas de contorno. Asimismo pueden obtenerse distintos tipo de proyecciones mediante la integración de la señal a diferentes tiempos. Una de estas da información acerca de la distribución temporal para cada fragmento individual. La desviación del tiempo de vuelo, δt , de un ion (respecto del tiempo estándar t^0) es directamente proporcional al componente de la cantidad de movimiento a lo largo del eje del espectrómetro, y, ya que el momento lineal a lo largo de cada eje cartesiano se conserva, la desviación temporal del fragmento neutro no detectado puede deducirse de:

$$\delta t_1 + \delta t_2 + \delta t_3 = 0$$

El tiempo estándar t^0 se determina a partir del centro de gravedad de cada ión. Desafortunadamente, debido a limitaciones de resolución temporal en los aparatos utilizados, imperfecciones en la uniformidad del campo eléctrico aplicado y al movimiento térmico de las moléculas antes de la ionización, la ecuación anterior no es obedecida exactamente y aún en el caso de disociaciones de dos cuerpos, $\delta t_3 = 0$ para cada evento, se obtiene una distribución de valores δt_3 .

La distribución de las desviaciones temporales es equivalente a la distribución de los componentes momento angular inicial en la dirección del eje del espectrómetro. Si el fragmento se forma con un único valor de cantidad de movimiento, isotrópicamente distribuido sobre todos los valores de ángulo de laboratorio, la correspondiente distribución temporal es un pico del tipo “meseta plana”, similar a los obtenidos mediante la técnica de espectrometría de masas de tiempo de vuelo. Cuando este ideal se aproxima, la cantidad de movimiento inicial puede deducirse directamente del ancho de la distribución. Para el estudio de mecanismos de fotodisociación, el parámetro vital a ser derivado del conjunto de datos de un espectro

PEPIPICO es la pendiente de la regresión lineal entre T1 y T2 para un par de iones detectados en coincidencia.

Por ejemplo, para el caso de una reacción de dos cuerpos, es relativamente sencillo demostrar que la condición de conservación del momento requiere que la pendiente de la regresión en T1 y T2 del pico de coincidencia del espectro PEPIPICO entre los iones, tenga un valor igual a -1 .

El poder diagnóstico que provee el método de triples coincidencias es mayor que las anteriores técnicas (PEPICO, PIPICO) y se requiere utilizar modelos de disociación dinámicos elaborados. Hasta la introducción de esta técnica, las deducciones más detalladas acerca de mecanismos de disociación obtenidas a partir de datos experimentales se referían a evaluar si la disociación tomaba lugar reteniendo una configuración lineal de los fragmentos. Usualmente la técnica PEPIPICO permite obtener mucha más información acerca del proceso de fotofragmentación basándose en evidencias estrictamente experimentales. No obstante, se requieren dos suposiciones básicas acerca de los vectores cantidad de movimiento iniciales:

- 1) Todos los productos de decaimiento tienen sus vectores cantidad de movimiento iniciales isotrópicamente distribuidos en las coordenadas de laboratorio.
- 2) Todos los vectores de cantidad de movimiento iniciales de iones generados en distintos eventos equivalentes tienen un único valor, o al menos que estos valores están distribuidos según una distribución suficientemente angosta para que puedan representarse por sus promedios.

Para el caso de moléculas en fase gaseosa, a bajas presiones y orientadas azarosamente estas suposiciones pueden considerarse válidas, y resultan además avaladas por los resultados obtenidos en sistemas similares mediante la utilización de la técnica PIPICO.

Si se considera la ruptura de una molécula ABC en tres fragmentos A, B y C con momentos p_A , p_B y p_C , la conservación de la cantidad de movimiento requiere que la trayectoria de los tres fragmentos se mantenga en un plano. Asimismo, si el vector cantidad de movimiento del fragmento A define un eje y los ángulos que forman los otros vectores cantidad de movimiento son θ_B y θ_C , se requiere que:

$$p_A + p_B \cos\theta_B + p_C \cos\theta_C = 0$$

$$p_B \sin\theta_B + p_C \sin\theta_C = 0$$

Si se conoce la magnitud de p_A , p_B y p_C , pueden resolverse estas ecuaciones para obtener:

$$\cos \theta_B = \frac{p_A^2 + p_B^2 - p_C^2}{2 p_A p_B}$$

Pueden obtenerse experimentalmente las desviaciones temporales δt_A , δt_B y δt_C , que resultan proporcionales a las magnitudes de la cantidad de movimiento en la dirección del eje del espectrómetro de los respectivos iones. Como ya se mencionó, si los momentos tienen un valor único y están isotrópicamente distribuidos, la distribución de desviaciones temporales debe ser tener una forma “de meseta”, con anchos correspondientes a los valores del momento lineal.

Un segundo test de linealidad está representado por la correlación de la desviación de tiempo máxima. En efecto, en una disociación lineal, la desviación temporal máxima para una partícula, correspondiente a la alineación de su momento inicial con el eje del espectrómetro, orientados en un evento hacia y en otro evento contra el detector, debe correlacionarse con una alineación equivalente y por lo tanto con una desviación temporal máxima idéntica para las otras dos partículas.

14.13 Modelos de disociación iónica

La información contenida en los espectros de triple coincidencia permite conocer detalles del proceso de fotofragmentación. Como se desprende de las consideraciones anteriores, resulta de especial interés el análisis de la forma y orientación de la coincidencia en el espectro PEPICO. A continuación se describen modelos que permiten conocer si el mecanismo de disociación es concertado o procede según una serie de pasos o eventos sucesivos.

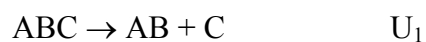
14.13.1 Explosión instantánea o ruptura concertada de enlaces

Para el caso de una especie ABC, una explosión instantánea es entendida como una reacción en la cual los enlaces que mantienen unidas a las partículas A, B y C se rompen simultáneamente inmediatamente después de la doble ionización que dio origen al catión ABC^{+2} . Los fragmentos comienzan a separarse debido a la influencia de fuerzas electrostáticas repulsivas. Puede haber colisiones entre los fragmentos, por lo que no se considera necesariamente un movimiento independiente de los

fragmentos. En el caso más simple estas colisiones no suceden y ambos fragmentos iónicos, por ejemplo A^+ y C^+ se separan con momentos iniciales iguales y opuestos, mientras que el fragmento neutro B no recibe impulso. Es evidente que este mecanismo es idéntico a la fragmentación de dos cuerpos y la pendiente de la regresión lineal debe ser exactamente igual a -1 y todos los ángulos iguales a cero. Este caso se denomina “espectador neutral”. El caso extremo, una explosión instantánea obstruida involucra una colisión del tipo cabeza-cola, que impediría separar los fragmentos hasta que se produzca algún efecto de desalineación. Si esto ocurre fuera de la zona de Coulomb, la dinámica de reacción es indistinguible de una reacción secuencial (*vide infra*) con una separación inicial de cargas. Si A^+ es el ión no obstruido y C^+ el ión que sufrió obstrucción, la pendiente de la regresión de desviación temporal b_{CA} será igual a la relación de masas $-m_C/m_{BC}$. Los ángulos son iguales a cero ya que una colisión cabeza-cola requiere linealidad entre los fragmentos que chocan. El caso intermedio de una colisión entre B y C^+ a distintos ángulos de incidencia producirá un conjunto de trayectorias no lineales, con ángulos θ_B y θ_C distintos de cero. La pendiente de la regresión medida en el espectro PEPIICO será intermedia entre -1 y el valor $-m_C/m_{BC}$. Un mecanismo de explosión instantánea involucrando choques del fragmento neutro con ambos iones antes de la separación final es altamente improbable y no ha sido considerado.

14.13.2 Reacciones secuenciales

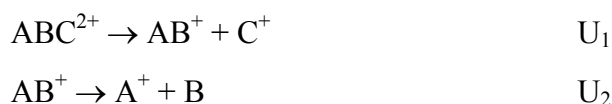
Se entiende por reacción secuencial aquellas dinámicas de disociación que involucran dos pasos con energías bien definidas:



Generalmente el paso en el cual se produce la separación de cargas es el dominante en cuanto al comportamiento energético del sistema, dando lugar a dos tipos de mecanismos secuenciales. Como se mostrará en los párrafos siguientes, también resulta de importancia el espacio de tiempo requerido para cada paso.

14.13.2.1 Decaimiento Secundario

La secuencia de reacciones para este proceso es la siguiente:



Si se desprecia la energía liberada en la segunda etapa, las consecuencias observables de este mecanismo son las mismas que aquellas de una explosión instantánea obstruída, pero la interpretación es diferente. En el caso límite donde AB^+ permanezca intacto hasta abandonar la zona de repulsión de Coulomb con C^+ , la pendiente b_{AC} de la regresión de δt_{A^+} en δt_{C^+} será $-m_A/m_{AB}$. Si la pendiente observada se encuentra entre esta relación de masas y el valor -1 , se infiere que AB^+ se rompió a una distancia interpartícula menor, donde existe una importante interacción coulóbica con C^+ .

Si la energía U_2 es pequeña, pero no nula, las consecuencias dependen críticamente del ángulo formado entre la trayectoria de C^+ y el eje AB^+ al tiempo de ruptura. Debido a la imposibilidad de determinar experimentalmente este ángulo, se considerarán dos casos límite, para los cuales se definen las siguientes magnitudes:

$$\text{Impulso de la primera etapa } p_1 = \sqrt{\frac{2 U_1 m_C m_{AB}}{m_{ABC}}}$$

$$\text{Impulso de la segunda etapa } p_2 = \sqrt{\frac{2 U_2 m_A m_B}{m_{AB}}}$$

$$\text{Relación de energía } \kappa = U_2/U_1$$

$$\text{Factor de masa } \mu = \frac{m_A m_B m_{ABC}}{m_C m_{AB}^2}$$

A partir de la ley de conservación de la cantidad de movimiento se tiene:

$$p_C = p_1$$

$$p_B = -m_B/m_{AB} p_1 + p_2$$

$$p_A = -m_A/m_{AB} p_1 - p_2$$

La regresión lineal de δt_{A^+} en δt_{C^+} tendrá una pendiente

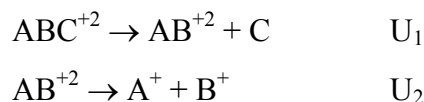
$$b_{AC} = -\left[\frac{m_B}{m_{AB}} - \sqrt{\kappa\mu} \right]$$

Este valor de pendiente está más alejado del valor -1 que de la relación de masas y permite identificar el mecanismo. Otro requisito es la linealidad, esto es θ_A y θ_B deben ser nulos.

En el otro caso límite de un mecanismo de reacción de Decaimiento Secundario, se supone que el intermediario AB^+ es capaz y subsiste por el tiempo suficiente para rotar libremente antes del decaimiento. Para el caso en cual el vector cantidad de movimiento del ión A^+ , tiene un ancho de distribución más grande que los fragmentos restantes, la pendiente de la regresión b_{AC} será igual a la relación de masa, pero una de las distribuciones temporales será muy ancha comparada con las otras dos.

14.13.2.2 Separación de Cargas Diferida

En este caso la secuencia de reacción es:



Si U_1 es cero, este mecanismo es experimentalmente indistinguible del esquema más simple de una explosión instantánea con un fragmento neutral actuando como fragmento espectador. En contraste con el modelo secuencial con una separación de cargas inicial, la pendiente de las desviaciones temporales ión-ión de procesos que siguen una separación de carga diferida es siempre cercana a -1 y la distancia a la cual el intermediario se disocia tiene un efecto pequeño en la trayectoria de los iones. Nuevamente pueden considerarse 2 situaciones límites respecto de la orientación relativa entre la dirección de movimiento entre C y AB^{+2} :

Configuración lineal:

$$\begin{aligned} P_C &= -p_1 \\ P_{B^+} &= (m_B/m_{AB}) p_1 + p_2 \\ P_{A^+} &= -(m_A/m_{AB}) p_1 + p_2 \end{aligned}$$

La pendiente de la regresión será:

$$b_{BA} = -1 + 1/\sqrt{\kappa\mu} - m_C/(\kappa m_{ABC})$$

Se espera que la distribución obtenida sea muy definida, con anchos diferentes. Una pendiente con un valor muy cercano a -1 , con valores de ángulos θ iguales a cero son características distintivas de este mecanismo.

Si el intermediario AB^{+2} sobrevive un tiempo suficientemente largo para rotar libremente, el efecto de la liberación de energía en la primera etapa es equivalente al

efecto observado causado por las velocidades térmicas en disociaciones de dos cuerpos, obteniéndose distribuciones temporales anchas para ambos iones.

El propósito del desarrollo de estos modelos mecanísticos es el de facilitar la interpretación de los datos experimentales y es evidente que tienen graves defectos como descripciones de la dinámica real de la reacción. Además de la suposición poco realista pero necesaria acerca de un único valor para la energía de disociación, la idea de la existencia de estadios o pasos de reacción que puedan separarse en diferentes etapas es una aproximación cruda. No obstante, la virtud de la aproximación reside en la posibilidad de obtener a partir del espectro PEPIICO datos del proceso de fotodisociación de una forma relativamente simple.

14.14 Referencias

- [1] Watanabe, K.; Nakayama, T.; Mottl, J., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1962**, 2, 369-382.
- [2] Chemistry, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. 2^o Edition.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 1997; 'Vol.' p.
- [3] Einstein, A., On a Heuristic Point of View Concerning the Production and Transformation of Light. *Ann. Phys.* **1905**, 17, 549.
- [4] Hanson, D. M., Chemistry Induce by Core Electron Excitation. *Adv. Chem. Phys.* **1990**, 77, 1-38.
- [5] Baker, A. D.; Brundle, C. R., An Introcution to Electron Spectroscopy. In *Electron Spectroscopy: Theory and Applications*, Edidtors Brundle, C. R.; Baker, A. D., Academic Press: 1977; Volume 1, pp 1-73.
- [6] Morin, C.; Nenner, I., Atomic Autoionization Following Very Fast Dissociation of Core-Excited HBr. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, (5), 1913-1916.
- [7] Greene, C. H.; Zare, R. N., Photofragment Alignment and Orientation. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1982**, 33, 119-150.
- [8] Carlson, T. A.; White, R. M., Measurement of the Relative Abundances and Recoil-Energy Spectra of Fragment Ions Produced as the Initial Consequences of X-Ray Interaction with CH₃I, HI, and DI. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, (12), 4510-4520.

-
- [9] Carlson, T. A.; Krause, M. O., Relative Abundances and Recoil Energies of Fragment Ions Formed from the X-Ray Photoionization of N₂, O₂, CO, NO, CO₂, and CF₄. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, (7), 3206-3209.
- [10] Continetti, R. E., Coincidence Spectroscopy. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 52, (1), 165-192.
- [11] Eland, J. H. D., The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPIICO. *Mol. Phys.* **1987**, 61, 725.
- [12] Frasinski, L. J.; Stankiewicz, M.; Randall, K. J.; Hatherly, P. A.; Codling, K., Dissociative photoionisation of molecules probed by triple coincidence; double time-of-flight techniques. *J. Phys. B: At. Mol. Phys* **1986**, 19, L819-L824.

15. PARTE EXPERIMENTAL

15.1 Introducción

A continuación se describe sucintamente las particularidades técnicas más salientes que permiten caracterizar tanto la fuente de radiación sincrotrón como las líneas de luz utilizadas en este trabajo de tesis. Algunos detalles relacionados con el funcionamiento de un anillo de almacenamiento de electrones y con los elementos constituyentes de las líneas de luz utilizadas en la zona de energía ultravioleta de vacío y de rayos X suaves se describen en el Apéndice V.

Asimismo se exponen las características de la cámara de trabajo y el sistema de detección utilizados. También se detallan las técnicas espectroscópicas y la metodología de trabajo observada en la ejecución de las medidas experimentales.

Por último se muestran los resultados obtenidos para la molécula de CO utilizando la batería de técnicas disponibles. Se realiza un análisis detallado de estos espectros a fin de mostrar, utilizando un ejemplo sencillo, la calidad de la información contenida en los espectros de coincidencias.

15.2 Fuente de radiación sincrotrón

Se utilizó radiación sincrotrón proveniente de un anillo de almacenamiento de electrones que funciona en el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron, ubicado en la ciudad de Campinas, Brasil.

El sistema de inyección de electrones consiste en un inyector lineal y un anillo (elipsoidal) de almacenamiento (booster) en el cual los electrones alcanzan una energía de 120 MeV (energía máxima 500 MeV). Este sistema funciona como un preinyector conectado al anillo central.

Una vez introducidos en el anillo principal, los electrones son acelerados hasta alcanzar una energía nominal cercana a 1,37 GeV. La corriente máxima del haz de electrones en el anillo central es 250 mA. El diámetro medio del anillo de almacenamiento es de 29,7 m, con un total de 12 dipolos magnéticos.

La radiación sincrotrón generada para una corriente de electrones de 100 mA tiene una distribución espectral como la que se muestra en la Figura 15.1. Asimismo se indican las líneas de luz disponibles según la zona particular del espectro electromagnético utilizado.

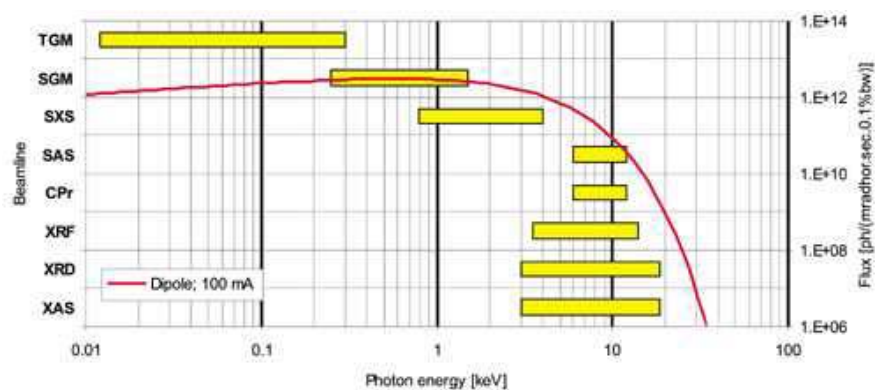


Figura 15.1. Distribución espectral expresada como el brillo de la fuente en función de la energía fotónica del sincrotrón de Campinas funcionando con una corriente de electrones de 100 mA. (Tomado de la página web del LNLS: www.lnls.br)

15.3 Líneas de luz

Se utilizaron las líneas de luz D05A-TGM (Toroidal Grating Monochromator) y D08A-SGM (Spherical Grating Monochromator) [1]. Como sus nombres lo indican, estas líneas de luz difieren principalmente en el tipo de monocromador utilizado y por consiguiente en el rango de energías fotónicas en que puede utilizarse cada uno. Así, mediante la disposición de espejos focalizantes, la línea TGM ofrece la posibilidad de trabajar en la zona de energía conocida como “ultravioleta de vacío” ($12 \text{ eV} < h\nu < 300 \text{ eV}$), mientras que la línea SGM es capaz de monocromatizar fotones de energías comprendidas en la zona de los rayos X suaves ($250 \text{ eV} < h\nu < 1500 \text{ eV}$). Asimismo, ambos monocromadores permiten intercambiar distintas rejillas de difracción de diferente espaciado, de manera de obtener una resolución óptima en toda la zona de energías accesible.

Para el tipo de sistemas estudiados –sustancias en estado gaseoso–, el tamaño del haz de luz incidente sobre la muestra no es un parámetro vital. Con todo, el tamaño de la zona de intersección del haz de luz con el haz molecular, en las condiciones de flujo de radiación y presión de muestra utilizadas, resultó óptima.

Algunas especificaciones y características de ambas líneas se dan en la Tabla 15.1 [2]. En el Apéndice V se describen los principales elementos constituyentes de estas líneas de luz.

Tabla 15.1. Parámetros relevantes de las líneas TGM y SGM disponibles en el LNLS

	TGM	SGM
Monocromador	3 rejillas de difracción toroidales	Dos rejillas de difracción esféricas
Región de energía	12-35 eV (1000-360 Å) 35-100 eV (360-120 Å) 100-300 eV (120-40 Å)	250-1000 eV (hasta 1500 eV en condiciones de flujo y resolución reducidos)
Resolución espectral	Mejor que 1,1 Å (1000-360 Å) Mejor que 0,3 Å (360-120 Å) Mejor que 0,1 Å (120-40 Å)	$E/\Delta E \geq 2000$
Dispersión del haz de luz	Mejor que 30,2 Å/grado	Mejor que 30,2 Å/grado
Elemento focalizante	Dos espejos toroidales	Dos espejos esféricos y un espejo toroidal
Tamaño del haz en la muestra	$(2 \times 0,5) \text{ mm}^2$	$(0,5 \times 0,5) \text{ mm}^2$

15.4 Cámara experimental

Cada línea de luz permite la instalación de estaciones de trabajo, especialmente diseñadas para estudios específicos. Los estudios que forman parte de la presente tesis de doctorado fueron llevados a cabo utilizando la misma estación de trabajo en ambas líneas (TGM y SGM) utilizadas. Esta estación de trabajo fue diseñada y construida en el LNLS y permite la realización de medidas espectroscópicas de sustancias en fase gaseosa. Básicamente se trata de una cámara de acero inoxidable montada sobre un sistema rotatorio y conectada a la línea de luz mediante un capilar de vidrio muy fino. Una bomba turbomolecular de alta capacidad de bombeo (2000 L/seg) mantiene el sistema con una presión base menor a 10^{-8} mbar. La cámara dispone de válvulas de seguridad y bombas turbomoleculares más pequeñas para bombeos diferenciales de sectores estratégicos y permite además la inserción de una serie de dispositivos de medida. Entre los de mayor relevancia se destaca un fotodiodo que permite controlar la cantidad de radiación incidente y el manómetro para el control de la presión en la cámara de trabajo principal.

Solidario a esta cámara, se tiene un sistema de admisión de muestra, con bombas de vacío específicas que ofrecen la posibilidad de realizar procesos de desgasificado de muestra. La muestra ingresa a la cámara de vacío mediante una

conexión metálica de diámetro pequeño y el flujo gaseoso se controla mediante una válvula de aguja.

El corazón de la cámara experimental corresponde a un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo, que permite la medida de espectros de coincidencia PEPICO y PEPIICO. El espectrómetro de tiempo de vuelo está ubicado perpendicularmente a la dirección del haz de radiación incidente y al flujo de muestra, en el plano del anillo de almacenamiento de electrones. Este espectrómetro fue diseñado y construido en el Departamento de Física de la Universidad de Brasilia, Brasil [3]. En la Figura 15.2 se muestra una representación esquemática de este espectrómetro de masas de tiempo de vuelo y los sistemas electrónicos que permiten obtener los espectros de coincidencia PEPICO y PEPIICO.

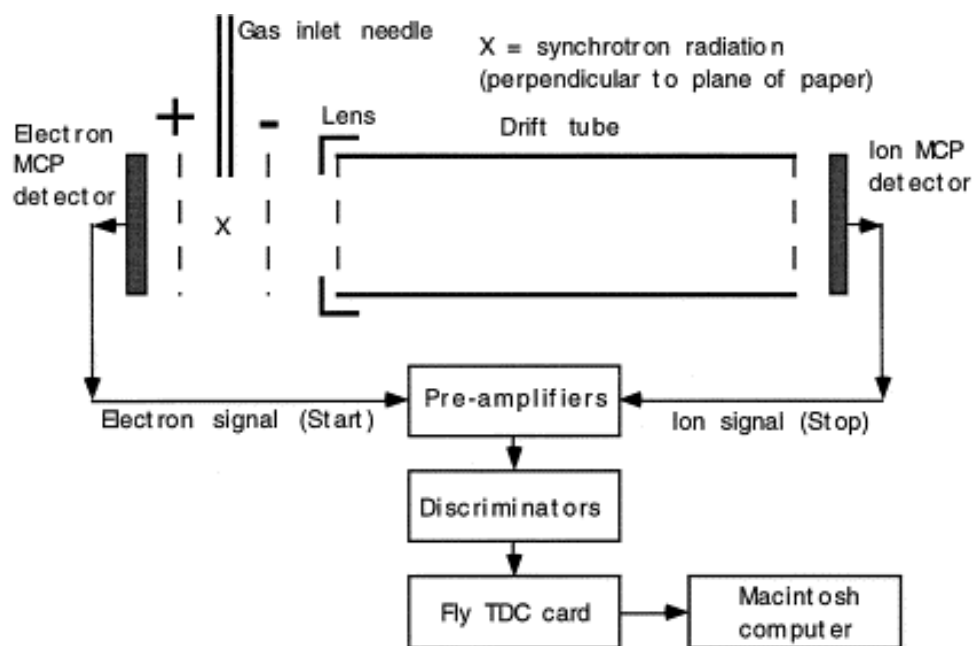


Figura 15.2. Representación esquemática del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo utilizado para la medida de los espectros PEPICO. Tomado de la referencia 4.

La ionización de las moléculas de la muestra produce electrones e iones que son acelerados hacia las grillas correspondientes y se detectan mediante la utilización

de detectores de platos multicanal (MCP)¹. La detección de un electrón abre una ventana de tiempo del orden del microsegundo, durante la cual será detectado un ión positivo en el otro MCP. La detección de este ión detiene del proceso de conteo temporal y corresponde a una coincidencia en el espectro PEPICO. Un cierto número de señales “falsas” (coincidencia de un electrón y un ión que no fueron originados en un mismo evento), distribuidas azarosamente, estará siempre presentes en los espectros, pero el aporte de estas señales se disminuye mediante el uso de discriminadores electrónicos. Los preamplificadores se utilizan para incrementar la señal de los detectores. Tanto los amplificadores, como el nivel de discriminación y la ventana temporal para la detección de iones pueden modificarse manualmente. La conversión de la señal temporal en una señal digital y su registro como un espectro en la computadora se realiza por medio de una placa Fly TDC. El procesamiento de las señales debe ser muy rápido, con una resolución del orden de los 10 nanosegundos, con la posibilidad de manejar más de una señal de detención para cada señal de partida.

15.5 Técnicas espectroscópicas

Utilizando el arreglo arriba descrito es posible la realización de las medidas que se detallan a continuación y que representa el núcleo del trabajo experimental realizado en el marco de la presente tesis de doctorado. Asimismo se mencionan algunas condiciones típicas utilizadas en las medidas.

- 1) Espectro de rendimiento total de iones (TIY): la medida de este espectro consiste en la detección de la corriente total de iones que arriban al MCP; sin importar su relación masa/carga, a medida que se varía la energía de la radiación incidente. Debe recordarse que este espectro es complementario y en algunos casos análogo al espectro de absorción de la especie en estudio. Teniendo en cuenta la resolución espectral de las líneas de trabajo utilizadas para la obtención del espectro TIY, las rendijas de entrada y salida del

¹ Conviene mencionar en este punto que los electrones detectados no son analizados, esto es, el método experimental no representa una espectroscopia electrónica. El potencial aplicado en la grilla extractora y el diseño experimental en su conjunto, buscan optimizar la eficiencia de colección de electrones, sin importar su energía cinética.

monocromador se mantuvieron abiertas con un valor de 100 μm . El incremento de energía fotónica, ΔE , se realizó en pasos de 0,2 eV, con tiempos de integración de señal, τ , de 2 segundos por paso. Las señales se normalizaron por posibles variaciones de la presión de muestra y por el decaimiento de la corriente del anillo de almacenamiento de electrones durante la medida.² Con estas condiciones pudo obtenerse un espectro TIY en un rango de energías amplio en un tiempo razonable. Una vez encontradas las zonas de interés, se obtuvieron espectros con una mejor estadística de datos ($\Delta E = 0,1$ eV, $\tau = 4-5$ segundos).

Espectros PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence): un espectro de este tipo da cuenta de la variación en la intensidad de la corriente de iones que llegan al detector MCP con el tiempo que tardan los iones en alcanzar este detector (tiempo de vuelo). Durante estas medidas la energía fotónica se mantiene fija en un valor constante. Como se mencionó, una señal del espectro PEPICO corresponde a la llegada al detector de un electrón que da el origen temporal para la medida del tiempo de vuelo del ión positivo acelerado en dirección del otro detector MCP. En las condiciones utilizadas, solamente aquellos pares electrón/ión originados en un mismo evento (coincidentes) darán lugar a la aparición de una señal. El eje de las abscisas (tiempo de vuelo) se convierte usualmente en una escala de relación masa/carga (m/z) de iones mediante la calibración con una sustancia de referencia (en nuestro caso argón ó monóxido de carbono). Una aproximación de primer orden resulta en una relación para el tiempo de vuelo (TOF) de un ión de masa m y carga z :

$$\text{TOF} \propto L \times \sqrt{\frac{m}{z}},$$

donde L es la longitud de la sección libre de campo del espectrómetro (“drift tube” Figura 15.2). Un espectro PEPICO requiere de aproximadamente una hora de medida para lograr una estadística de datos adecuada. Durante este tiempo se colectan y superponen automáticamente espectros individuales.

² El eje de las ordenadas de los espectros TIY se muestran como valores de intensidad de señal (“Intensidad”) detectadas en el MCP. No obstante, debido a la aplicación de factores de normalización, las escalas mostradas corresponden a valores de “unidades arbitrarias” [u. a.].

-
- 2) Espectros de rendimiento parcial de iones (PIY): en este caso se detecta la corriente generada por iones que arriban al detector dentro de una ventana de tiempo de vuelo predefinida (correspondiente a una relación específica de m/z), mientras se varía la energía de la radiación incidente. Corresponde por tanto a medidas en coincidencia y la señal mostrada en el espectro PIY equivale a la integración de la señal de espectros PEPICO del ión seleccionado para un número alto de energías consecutivas y equiespaciadas en un rango dado de energía fotónica. En este sentido el espectro PIY no ofrece más información que la contenida en los espectros PEPICO. Sin embargo el sistema de software disponible tiene la ventaja que permite la realización de estas medidas de una manera muy precisa y reproducible, ya que fija el tiempo de integración para cada valor de energía, integra automáticamente y normaliza la presión de muestra y corriente del anillo de almacenamiento para cada uno de las energías estudiadas, mostrando el espectro PIY completo de cada ión en un mismo gráfico. Debido a que implica varias medidas de espectros PEPICO, la obtención de un PIY requiere mucho tiempo de adquisición de datos. Los valores típicos de parámetros utilizados fueron $\Delta E = 0,3$ ó $0,5$ eV, $\tau = 5$ minutos.
- 3) Espectros PEPIPICO (Photoelectron Photoion Photoion Coincidence): la detección de un electrón en una de las placas MCP sirve como disparador o tiempo cero para la medición del tiempo de llegada de los iones positivos a la otra placa MCP. Para la obtención de un espectro PEPIPICO, debe detectarse el arribo de dos iones mientras dure la ventana de tiempo abierta por la detección del electrón. La gráfica de la cantidad de veces (intensidad) que se detectó un par de iones en función de los tiempos de vuelo correspondientes a ambos iones origina el espectro PEPIPICO. Una característica notable del espectro es la de contener información sólo en la zona por encima de la recta a 45° en T_2 vs T_1 . Esto es entendible fácilmente por cuanto el tiempo de arribo del segundo ión (T_2) no puede ser nunca menor que el tiempo de llegada del primero (T_1). En general estos espectros presentan un fondo azul, que corresponde a un valor de intensidad igual a una (1) detección debidas a coincidencias “falsas”, originadas por la llegada de dos iones que no están

correlacionados, esto es, que no se produjeron en un mismo evento disociativo. A medida que aumenta la cantidad de pares iónicos detectados coincidentemente, la señal aparece con una coloración cada vez más rojiza. Debido al carácter de coincidencia triple, la medida de un espectro PEPIPICO requiere de varias horas de almacenamiento de datos a fin de lograr una estadística de datos aceptable. A diferencia de los espectros PEPICO, en la representación gráfica de los espectros PEPIPICO se mantienen las escalas en dimensiones temporales.

- 4) Espectros de proyecciones PEPIPICO: aún para el caso de moléculas que contengan unos pocos átomos, los espectros PEPIPICO resultan sumamente complejos. Conviene por tanto, estudiar primeramente las proyecciones bidimensionales de tales espectros en sus dominios temporales T1 y T2, mediante la integración de las señales de intensidad. Otra posibilidad es realizar proyecciones relativas a un cierto intervalo de tiempo (la llegada de un ión al detector) en ambos dominios temporales. Estas representaciones normalmente son denominadas “Espectros de proyecciones”. Como tales no contienen más información que la disponible en el espectro PEPIPICO, sino que representa una primera aproximación a su interpretación.

El esquema de medida utilizado a lo largo de las experiencias llevadas a cabo en las líneas TGM y SGM del LNLS consistió básicamente en los siguientes pasos:

- 1) Colocación del recipiente conteniendo la muestra al sistema de introducción de muestra. Degasificación de la muestra mediante ciclos de congelamiento/bombeado. Luego se procede a la inserción de la muestra a la cámara de medida y al control de la presión de muestra mediante las válvulas de ingreso de muestra.
- 2) Medición de espectros PEPICO a bajas energías de excitación a fin de analizar la pureza de la muestra ó la presencia de descomposición de la muestra al entrar en contacto con el sistema de inserción de muestra.
- 3) Medición de espectros TIY en un rango amplio de energías a fin de detectar las zonas de interés, con posibles tránsitos electrónicos.

- 4) Medición de espectros TIY con mayor resolución a la utilizada anteriormente en zonas puntuales del espectro.
- 5) Cuando fue factible, se realizaron medidas de PIY en la zona de los bordes de absorción característicos
- 6) Medición de espectros PEPICO para energías fotónicas correspondientes a las transiciones electrónicas (resonancia) y para valores por encima (típicamente 50 eV) y por debajo (típicamente 10 eV) de la energía de ionización en estudio.
- 7) Medición de espectros PEPIICO para energías seleccionadas a partir de un análisis comparativo de los espectros PEPICO.
- 8) Remoción de la muestra y limpieza del sistema de entrada de muestra utilizado.

15.6 Modelo de análisis: Monóxido de carbono

A continuación se muestran los resultados obtenidos a partir de la utilización de las técnicas espectroscópicas arriba mencionadas para el caso de monóxido de carbono, CO. Debido a la simplicidad y abundancia de datos relacionados con esta especie, la medición de esta molécula persigue objetivos relacionados con la calibración y la constatación de los parámetros de calidad de la línea (alineación de espejos, resolución, apertura de rendijas, etc.).

Sin embargo, en este punto del desarrollo de la presente tesis de doctorado, es conveniente realizar un análisis de los resultados obtenidos para CO utilizando las técnicas de coincidencias arriba mencionadas. Estas técnicas no son de uso extendido en laboratorios de espectroscopia molecular por lo que es aconsejable una explicación detallada de la información que brindan, a fin de comprender los alcances y limitaciones de los análisis que de ellas se derivan.

Esta parte persigue entonces un objetivo pedagógico respecto a la interpretación de la información contenida en espectros que utilizan técnicas de detección en coincidencia.

Los puntos 1 y 2 del procedimiento anterior se realizan sin mayores problemas debido a que la medida constituye un trabajo rutinario. Asimismo es conocido que la

región donde se esperan las transiciones electrónicas involucrando electrones 1s del átomo de carbono para CO es cercana a 250 eV.

Continuando con el paso 4 comentado anteriormente, en la Figura 15.3 se muestra el espectro de rendimiento total de iones (TIY) obtenido utilizando la línea SGM del LNLS en un rango de energías fotónicas entre 280 y 290 eV ($\Delta E = 0,2$ eV, $\tau = 5$ seg) para CO en la región correspondiente al umbral de ionización de electrones de carozo atómico 1s del carbono.

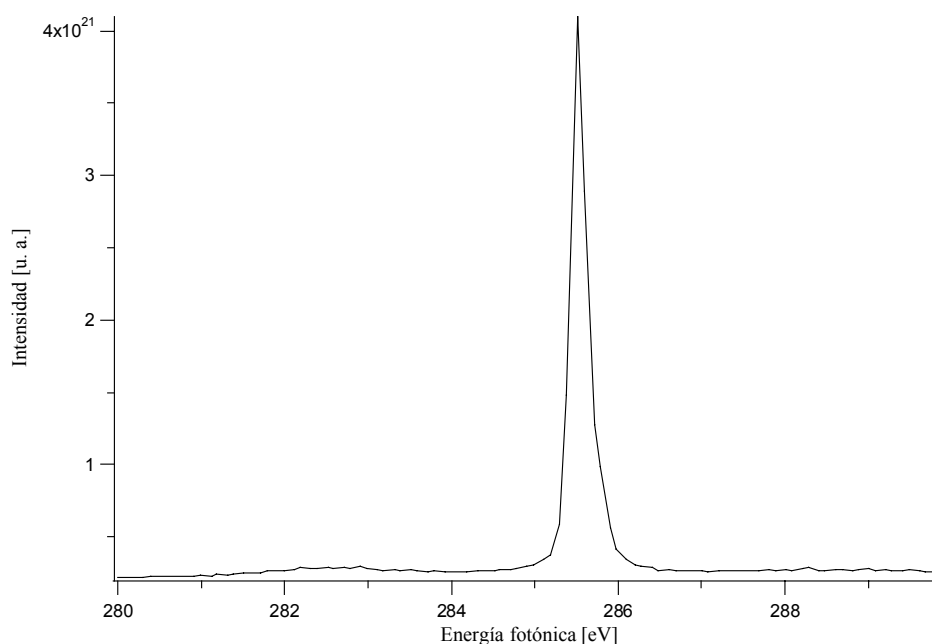


Figura 15.3. Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para CO en la región del C 1s

Se observa la presencia de una única señal, simétrica, con un ancho a media altura de 0,3 eV centrada en 285,5 eV. El valor reportado para la señal más intensa en esta región, correspondiente a la transición $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ es de 287,5 eV [5], por lo que los valores de energías deben ser corregidos.

Para CO no se midieron espectros PIY (paso 5).

El espectro PEPICO medido para CO irradiado con fotones de 285,5 eV de energía se muestra en la Figura 15.4. Se observa que la señal más intensa corresponde al ión molecular CO^+ . La resolución obtenida con el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo permite observar el fragmento correspondiente al isótopo de ^{13}C , ubicada a 29

a.m.u./q. Las señales correspondientes a los fragmentos C^+ y O^+ presentan una intensidad alta, mientras que las restantes señales evidencian la presencia de canales de disociación que involucran iones múltiplemente cargados (C^{3+} , C^{2+} , O^{2+}).

Se observa asimismo la presencia de la especie molecular doblemente cargada, CO^{2+} , caracterizada además por la forma angosta de las señales del espectro PEPICO. No puede excluirse la presencia de trazas de nitrógeno, con aportes a esta señal y a la pequeña señal no resuelta a aproximadamente 7 a.m.u./q.

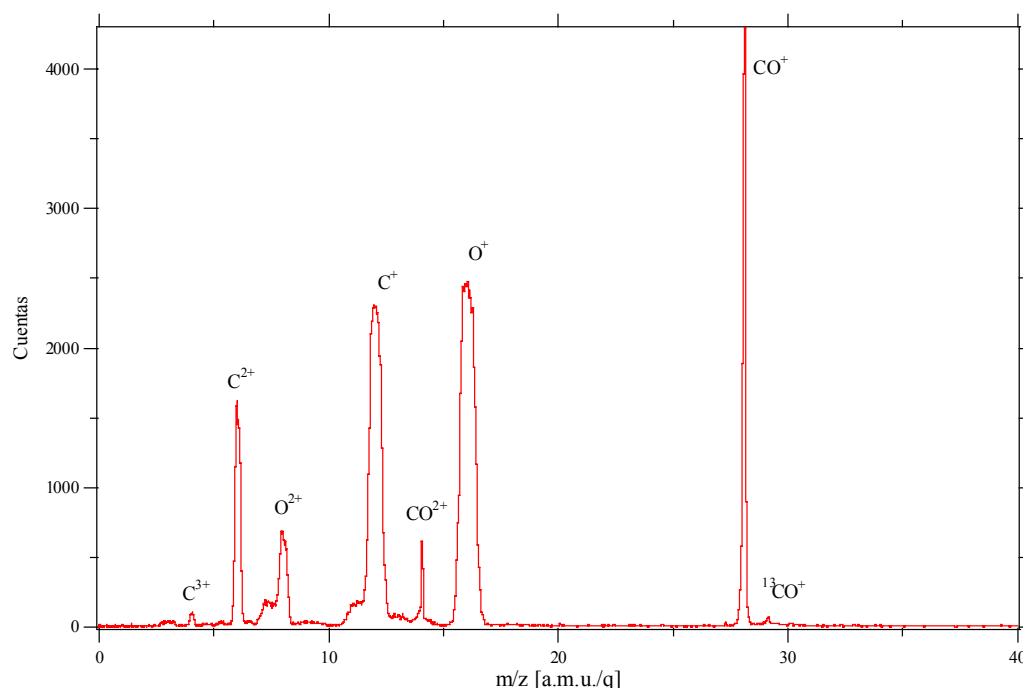


Figura 15.4. Espectro PEPICO de CO medido a la energía resonante correspondiente a la transición C 1s. Se indican los valores de m/z de las señales principales

La medida de espectros PEPICO para energías por fuera del valor de resonancia (paso número 6) fue obviada para CO.

A continuación se consumó el paso séptimo mediante la medida del espectro PEPICO de CO para una energía fotónica de 165,5 eV. Antes de analizar el espectro tridimensional, se presentan las proyecciones obtenidas para este espectro en los ejes temporales T1 y T2 (Figura 15.5).

Se observa que las señales más intensas que aparecen en el dominio temporal T1 corresponden a los fragmentos C^+ , C^{2+} y O^{2+} , mientras que en el dominio T2 se

observa una señal muy intensa para el ión O^+ y dos señales de menor intensidad para tiempos correspondientes al arribo de los iones C^+ y O^{2+} . Primeramente debe notarse que la presencia de una señal muy poco intensa para tiempos correspondientes al ión O^+ en la proyección T1 *debe* corresponder a señales originadas en falsas coincidencias. En efecto, no puede originarse ningún ión más pesado que O^+ a partir de una ruptura de la molécula de CO, por lo que este ión no correlaciona genuinamente a partir del eje T1.

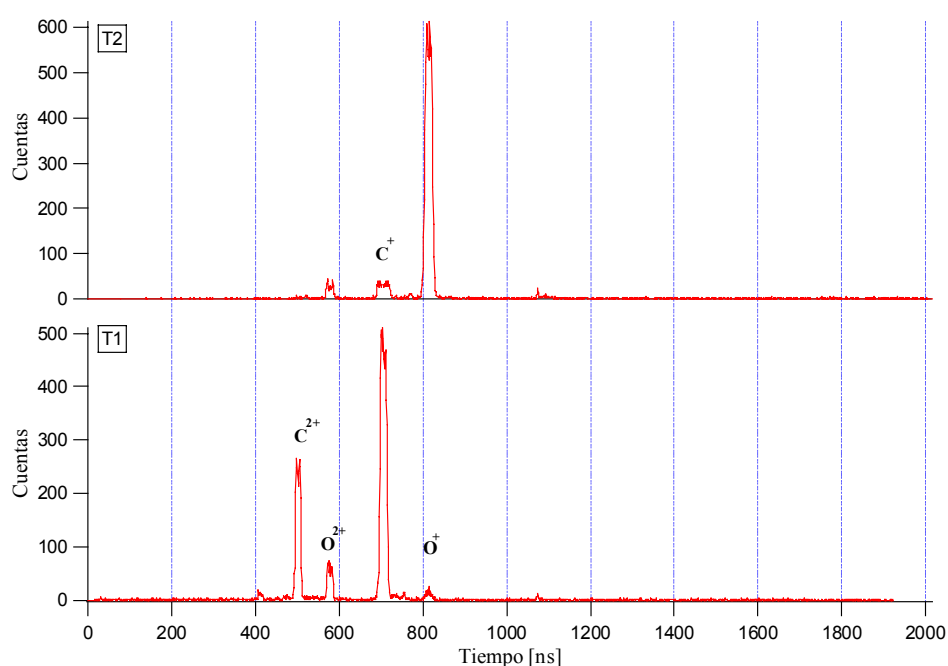


Figura 15.5. Proyección en los ejes T1 y T2 del espectro PEPICO de CO medido a 165,5 eV

También se observa que la señal que aparece a menores TOF en T2 corresponde a la especie O^{2+} . La inspección de la proyección del espectro en el dominio T1 revela que la única especie más liviana que O^{2+} corresponde al ión C^{2+} (la intensidad de la señal correspondiente a C^{3+} está en el límite de detección), por tanto, el aporte de O^{2+} en T2 se explicaría a partir de una coincidencia C^{2+}/O^{2+} .

Es relevante indicar que, en perfecto acuerdo con lo esperado, no se observan aportes de los iones CO^+ ni CO^{2+} . Obviamente a partir de CO no puede producirse ningún fenómeno que produzca un par de especies cargadas tal que una de ellas corresponda a uno de estos iones.

En la Figura 15.6 se muestra el espectro PEPIPICO de CO medido a una energía de 285,5 eV, correspondiente a la resonancia de la transición electrónica $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$. La totalidad de iones que pueden generarse a partir de CO podrían ser observados dentro del rango de TOF mostrados en dicha figura ($TOF\ CO^+ = 1075\ ns$).

Pueden observarse una serie de “islas” correspondientes a señales de coincidencias dobles entre dos iones que llegan al detector de manera correlacionada. A fin de visualizar con mayor profundidad los alcances de esta correlación temporal entre los iones que originan una señal de coincidencias en el espectro PEPIPICO, resulta interesante observar estas señales con más detalle. Una ampliación del espectro PEPIPICO en la zona de señales más intensas se muestra en la Figura 15.7.

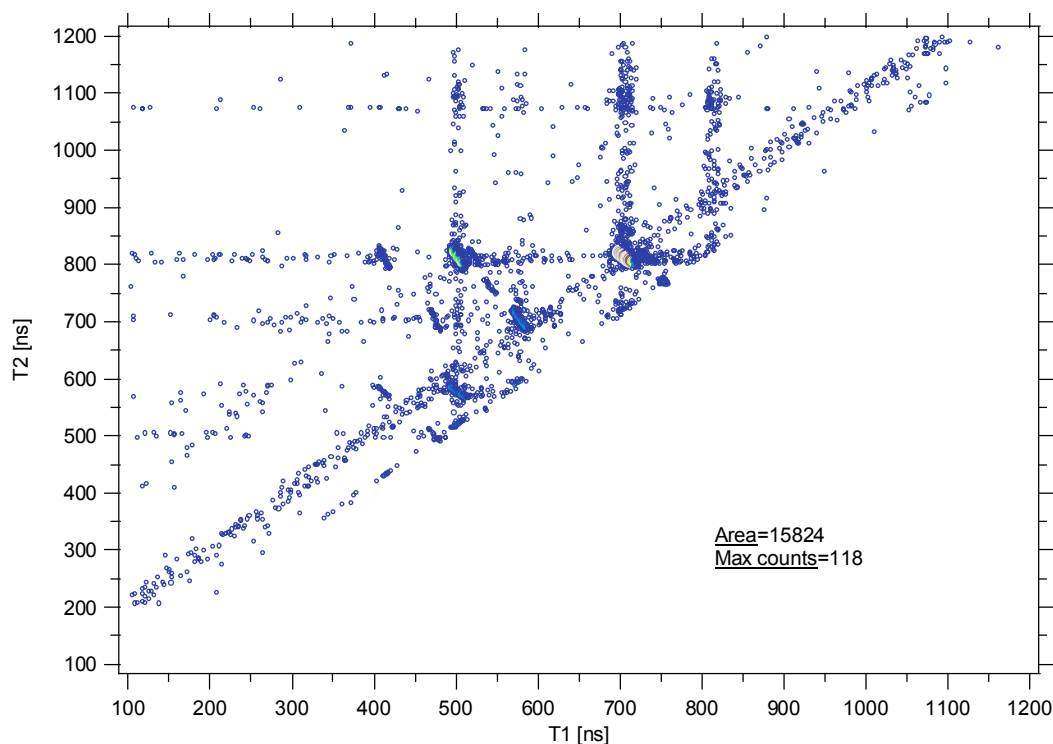


Figura 15.6. Vista del espectro PEPIPICO de CO medido a una energía de irradiación de 285,5 eV

Se observan cuatro islas bien definidas, correspondientes a las coincidencias entre los iones C^{2+}/O^{2+} , C^{2+}/O^+ , O^{2+}/C^+ y C^+/O^+ . La estadística de datos conseguida en el espectro, permite observar que la resolución del espectrómetro de tiempo de vuelo es tal que resuelve contribuciones debidas a la presencia del isotópomo ^{13}C , cuyas

coincidencias aparecen como pequeñas islas orientadas paralelamente a la isla principal.

Para el caso de monóxido de carbono, es fácilmente comprensible que los pares de iones mencionados en el párrafo anterior se producen (en un mismo evento) a partir de la disociación de las especies CO^{4+} , CO^{3+} , CO^{3+} y CO^{2+} , respectivamente. En un sentido negativo, *no* tendría sentido físico observar por ejemplo, una coincidencia entre O^{2+} y O^+ . Puede observarse una isla de muy baja intensidad aproximadamente a tiempos de vuelo $T1/T2= 530/760$ ns, correspondientes a una relación m/z de $7/14$, asignada a los fragmentos N^{2+}/N^+ originados a partir de la fotodisociación de nitrógeno molecular.

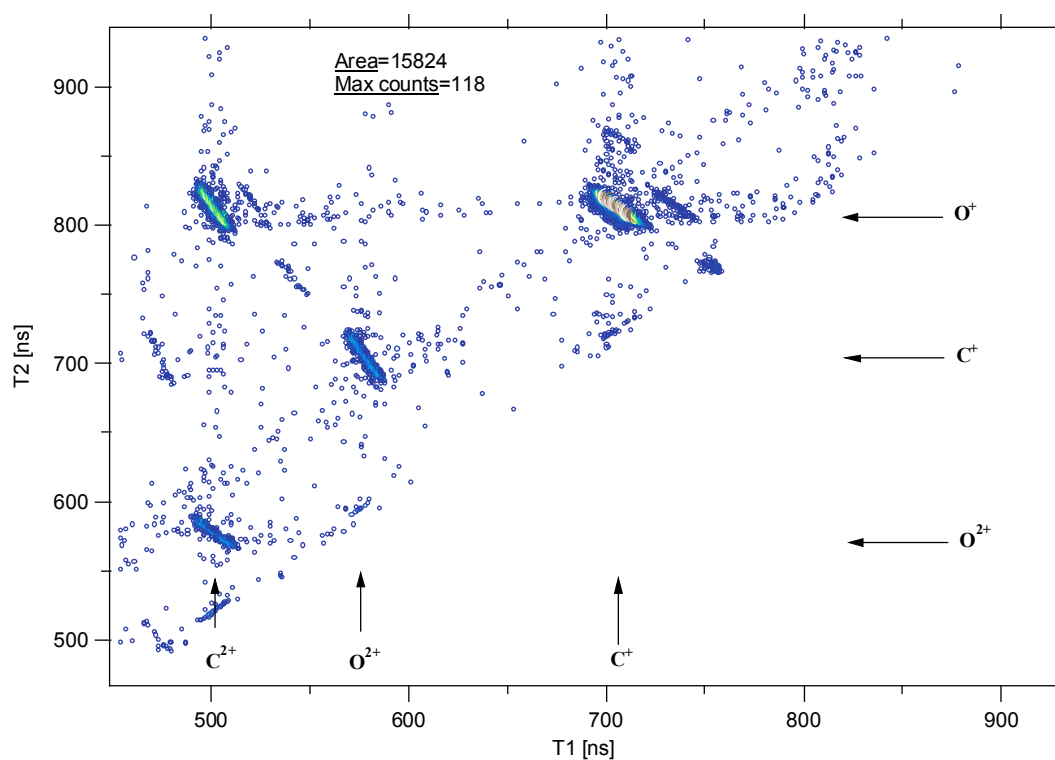


Figura 15.7. Ampliación del espectro PEPICO de CO medido a 285,5 eV en el rango de tiempos T1 y T2 correspondientes al arribo de iones con una relación m/z comprendida entre 6 y 16 a.m.u./q. Se muestran las asignaciones de los tiempos de vuelo de las especies iónicas correspondientes

Asimismo, puede verse en la Figura 15.6 que; tal lo adelantado a partir del estudio de las proyecciones temporales del espectro PEPICO, no se detectan los iones CO^+ (TOF= 1075 ns) ni CO^{2+} (TOF= 760 ns)(excepto señales espurias). Nuevamente, una señal de coincidencia doble requiere la detección de dos fragmentos

originados en un mismo evento, condición evidentemente imposible para la detección de los anteriores iones a partir de CO^{n+} . Similarmente, un evento del tipo $\text{CO}^{n+} \rightarrow \text{C}^{n+} + \text{O}$ (ó $\text{C} + \text{O}^{n+}$) no podrá estudiarse mediante la técnica de dobles coincidencias PEPICO, debiendo recurrirse a la información del espectro de simples coincidencias PEPICO.

Resulta claro que ambos espectros PEPICO y PEPIPICO son complementarios para el estudio de los canales de disociación de especies cargadas.

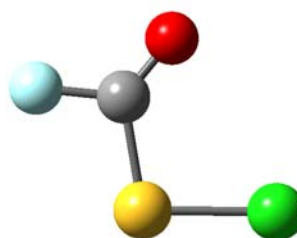
Finalmente, el análisis del espectro PEPIPICO tendiente a la identificación de canales y mecanismos de fotodisociación se realiza a partir del estudio de la forma y pendiente de las islas, tal como fue discutido en el capítulo anterior de esta tesis de doctorado.

15.7 Referencias

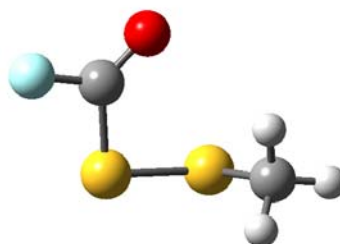
- [1] Lira, A. C.; Rodrigues, A. R. D.; Rosa, A.; Gonçalves da Silva, C. E. T.; Pardine, C.; Scorzato, C.; Wisnivesky, D.; Rafael, F.; Franco, G. S.; Tosin, G.; Lin, L.; Janel, L.; Ferreira, M. J.; Tavares, P. F.; Farias, R. H. A.; Neuenschwander, R. T. In *First Year Operation of the Brazilian Synchrotron Light Source*, European Particle Accelerator Conference, Estocolmo, 1998; EPAC, Estocolmo, 1998.
- [2] Rubens de Castro, A., Optics for a VUV beam line at LNLS. In *Synchrotron Light: Applications and Related Instrumentation*, Editor Craievich, A., World Scientific Publishing: Singapore, 1990; Volume II, pp. 13.
- [3] Naves de Brito, A.; Sundin, S.; Marinho, R. R.; Hjelte, I.; Fraguas, G.; Gejo, T.; Kosugi, N.; Sorensen, S.; Bjorneholm, O., Memories of excited femtoseconds: effects of core-hole localization after Auger decay in the fragmentation of ozone. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 328, (1-2), 177-187.
- [4] Naves de Brito, A.; Feifel, R.; Mocellin, A.; Machado, A. B.; Sundin, S.; Hjelte, I.; Sorensen, S. L.; Bjorneholm, O., Femtosecond dissociation dynamics of core-excited molecular water. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 309, (5-6), 377-385.
- [5] Hitchcock, A. P.; Lablanquie, P.; Morin, P.; Lizon, E.; Lugrin, A.; Simon, M.; Thiry, P.; Nenner, I., Ionic fragmentation of K-shell excited and ionized CO. *Phys. Rev. A* **1988**, 37, 2448-2466.

16. ELECTRONES DE VALENCIA

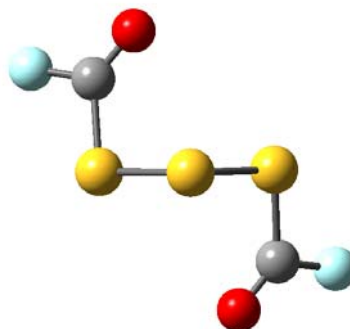
**Cloruro de
fluorocarbonilsulfenilo**
FC(O)SCI



**Disulfuro de metilo y
fluorocarbonilo**
FC(O)SSCH₃



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



16.1 Motivación

A fin de encarar el estudio de las propiedades electrónicas de valencia de compuestos sulfenilcarbonílicos, se eligió un grupo de tres sustancias pertenecientes a esta familia y se midieron sus espectros fotoelectrónicos. Estas sustancias son cloruro de fluorocarbonilsulfenilo FC(O)SCl , disulfuro de metilo y fluorocarbonilo FC(O)SSCH_3 y trisulfuro de bis(fluorocarbonilo), FC(O)SSSC(O)F . Como puede apreciarse, se trata de un grupo de sustancias del tipo fluorocarbonilo (que contienen al grupo FC(O)-), unido en cada caso a uno, dos y tres átomos de azufre, respectivamente. Se espera de esta forma lograr una primera sistematización de resultados, que permita establecer comparaciones entre las moléculas y facilitar la interpretación de los espectros.

16.2 Introducción

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

16.3 Experimental

El FC(O)SCL fue sintetizado a partir del método descrito por Haas mediante la reacción entre ClC(O)SCL (Aldrich, 95%) y SbF₃ en presencia de SbCl₅ [6]. El FC(O)SSCH₃ se sintetizó mediante la reacción entre FC(O)SCL y CH₃SH, mientras que FC(O)SSSC(O)F se obtuvo mediante reacción entre FC(O)SCL y H₂S a alta presión, de acuerdo al método reportado por Della Védova y Haas [7, 8]. Las sustancias se purificaron mediante destilaciones fraccionadas utilizando el método “trampa a trampa”.

Se midieron los espectros fotoelectrónicos en fase gaseosa de las especies FC(O)SCL, FC(O)SSCH₃ y FC(O)SSSC(O)F con un equipo Perkin-Elmer PS 16 que utiliza como fuente de radiación una lámpara de helio de 21,2 eV de energía (HeI). Para la calibración se utilizaron los picos correspondientes a las transiciones 2p_{3/2} y 2p_{1/2} de argón y xenón, con una resolución de 0,2 eV. Se acepta en general que la técnica estándar de espectroscopía fotoelectrónica aplicada a compuestos que contienen átomos de azufre, sólo es capaz de brindar información confiable respecto a energías de ionización verticales, dadas por los valores máximos de las señales electrónicas. A partir de estas medidas no es posible obtener las energías de ionización adiabáticas, debido al bajo factor de Franck-Condon que muestran en general dichas moléculas cerca de los bordes de absorción.¹

16.4 Cálculos químico cuánticos

Se realizaron e interpretaron cálculos químico cuánticos a fin de obtener información acerca de la estructura electrónica de las moléculas en estudio, especialmente aquella relacionada con la energía y la naturaleza de los orbitales moleculares más externos. Haciendo uso del Teorema de Koopmans¹ [9] es posible obtener las energías asociadas con cada uno de los orbitales moleculares de una molécula. Se utilizaron los resultados provenientes de la aplicación del método de cálculo HF/6-31+G*. Los resultados obtenidos a partir de la aproximación MP2 con

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

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

Se calcularon las energías de ionización verticales y las fuerzas del oscilador (pole strength) según la aproximación mecánico cuántica de propagadores de funciones¹. Para esto se utilizó el método conocido como cálculo de las funciones de Green para los orbitales más externos, en su opción restringida, disponible en el programa de cálculo Gaussian 98 ((R)OVGF, (Restricted) Outer Valence Green's Function). Estos cálculos son costosos desde el punto de vista computacional, por lo que se realizó un estudio preliminar para la especie más simple, FC(O)SCl. Los resultados obtenidos para las energías orbitales al nivel OVFG no mostraron una dependencia importante con el conjunto de funciones base utilizado (6-31G, 6-31+G* y 6-311+G*), al menos al nivel de resolución de los espectros experimentales disponibles. Así, la metodología de cálculo adoptada consistió en la optimización de geometría y cálculo de frecuencias para la conformación más estable utilizando los métodos HF, B3LYP y MP2 y el conjunto de funciones base 6-31+G*. Posteriormente se obtuvieron las energías orbitales utilizando la combinación de métodos OVGF/6-31G//HF/6-31+G*, esto es, se optimizó la geometría al nivel HF/6-31+G* y se calcularon las energías orbitales utilizando el método de las funciones de Green al nivel OVGF/6-31G. Se consiguió de esta manera una relación óptima entre bondad de los resultados y tiempo de cálculo requerido con capacidad de los recursos computacionales disponibles.

16.5 Estructura molecular y conformación

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

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

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

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

Como se mencionó en el capítulo 6 de esta tesis de doctorado, la estructura molecular de FC(O)SSCH₃ se dedujo a partir medidas de espectroscopia de

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

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

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

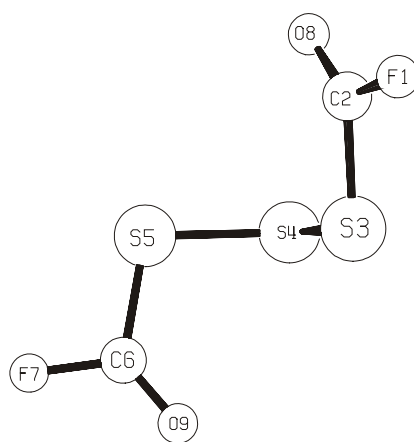


Figura 16.1. Modelo molecular del conformero $T_{\text{S-S}}$ FC(O)SSSC(O)F derivado de cálculos químico cuánticos al nivel HF/6-31+G*

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

16.6 Espectro fotoelectrónico de $FC(O)SCI$

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

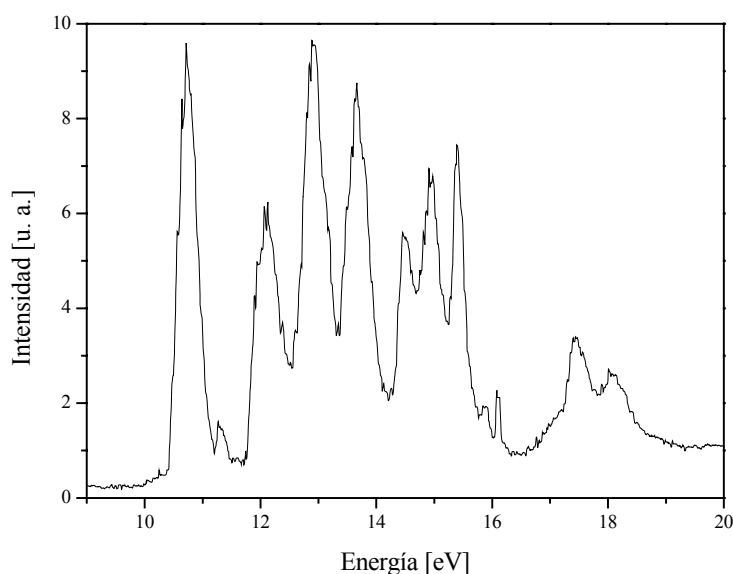


Figura 16.2. Espectro fotoelectrónico de $FC(O)SCI$ en fase gaseosa

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

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

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

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

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

La primer banda localizada a 10,7 eV puede asignarse como debida a un proceso de ionización de un orbital no enlazante con simetría π , localizado en el átomo de azufre. El valor reportado para la primera energía de ionización del sulfuro más simple H₂S es 10,43 eV [20, 21]. La sustitución en el H₂S de los átomos de hidrógeno por grupos más electronegativos conduce a un aumento en los valores de energía de ionización de sulfuros sustituidos, mientras que el reemplazo por grupos dadores de electrones produce el efecto contrario. Por ejemplo, el valor reportado para la energía de ionización de CH₃SCH₃ es 8,67 eV [22], mientras que el valor reportado para CF₃SH es 11,35 eV [23]. Para especies sustituidas con un sustituyente dador de electrones y un átomo relativamente electronegativo como por ejemplo el cloro tiende a compensar los efectos, por ejemplo, para CH₃SCI el valor de la energía de

ionización es de 9,2(1) [23]. El valor obtenido para el FC(O)SCI es coincidente al reportado para la molécula de CF₃SCI, de 10,7(1) eV [23]. Sin embargo, a diferencia de las moléculas mencionadas, FC(O)SCI presenta una geometría molecular plana. Se conoce que esta característica influye en la estabilización de los orbitales no enlazantes de simetría π , debido especialmente a efectos de deslocalización electrónica [4]. En el caso de FC(O)SCI, el análisis de cálculos de población electrónica mostró que existe una mezcla de los orbitales más externos con igual simetría, puntualmente el par libre del átomo de azufre, los orbitales involucrados en el enlace carbonílico y los pares libres del átomo de flúor.

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

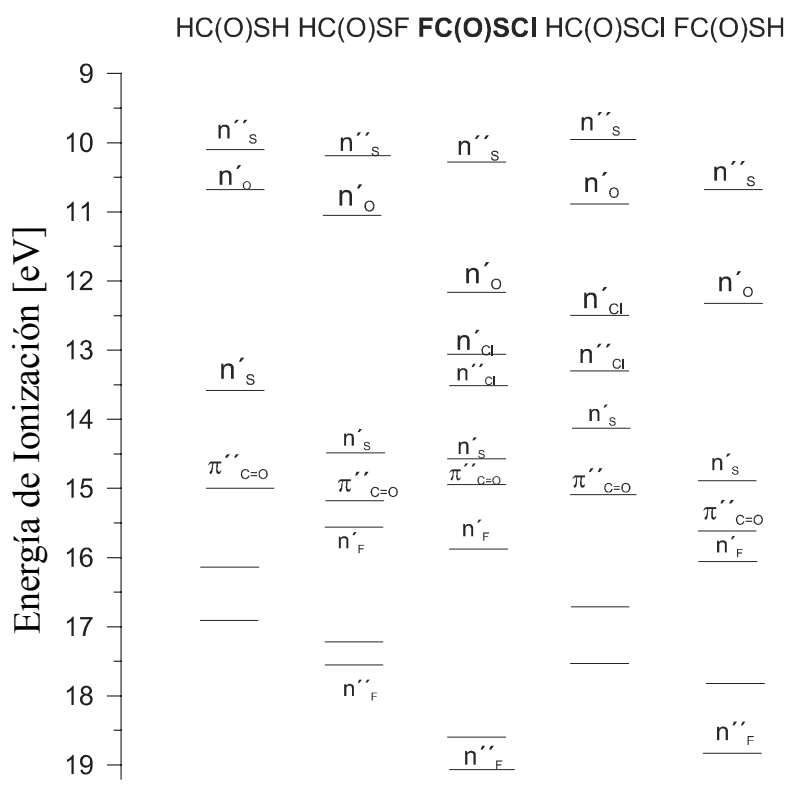


Figura 16.3. Representación esquemática de las energías de los orbitales más externos de las especies FC(O)SCI y HC(O)SH y los compuestos modelos HC(O)SF, HC(O)SCI y FC(O)SH, calculadas utilizando la aproximación ROVGF/6-31+G*

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

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

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

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

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

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

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

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

16.7 El radical catión $FC(O)SCl^+$

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

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

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

^aCarga atómica total. ^b $\Delta q = q_{(FC(O)SCl^{•+})} - q_{(FC(O)SCl)}$

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

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

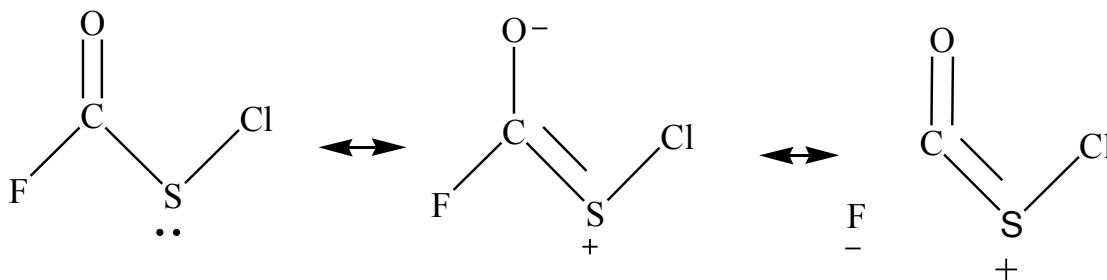


Figura 16.4. Representación esquemática de las formas resonantes originadas por la deslocalización del par libre de simetría π de FC(O)SCl

16.8 Espectro fotoelectrónico de FC(O)SSCH₃

El espectro fotoelectrónico de FC(O)SSCH₃ se muestra en la Figura 16.5 y las energías de ionización que se derivan del mismo se presentan en la Tabla 16.3.

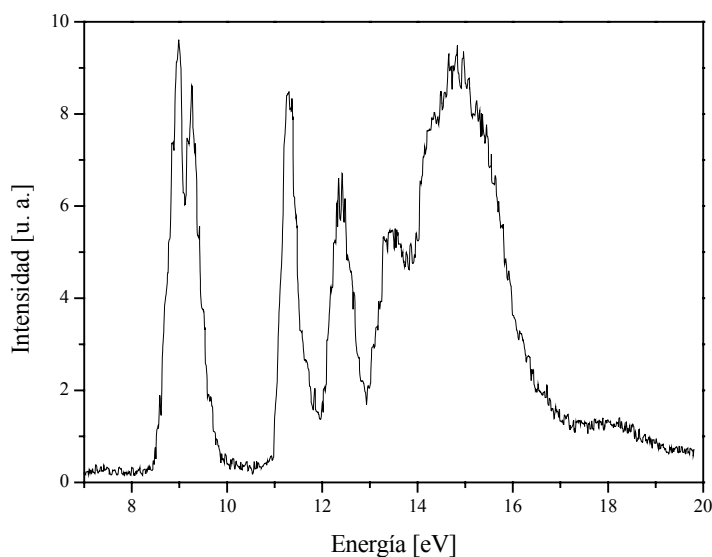


Figura 16.5. Espectro fotoelectrónico de FC(O)SSCH₃ en fase gaseosa

Tabla 16.3. Energías de ionización (EI) experimentales (eV) y calculadas *via* el Teorema de Koopmans ($-\epsilon_j$) (HF/6-31+G*) y con el método de los funcionales de Green (ROVGF/6-31G) (eV), conjuntamente con la asignación de bandas propuestas para *syn* FC(O)SSCH₃

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

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

La banda del espectro fotoelectrónico localizada a menor energía muestra un desdoblamiento, con valores máximos a 9,0 y 9,3 eV. Se encuentra reportado un desdoblamiento similar para el caso del disulfuro más simple, HSSH, como así también en otros compuestos similares tales como los disulfuros simétricamente sustituidos CH_3SSCH_3 y $(\text{CH}_3)_3\text{CSSC}(\text{CH}_3)_3$. Este desdoblamiento se explica generalmente mediante los mencionados diagramas de Walsh [26], los cuales dan cuenta de la interacción entre los pares libres de los átomos de azufre adyacentes y su dependencia con la variación del ángulo diedro alrededor del enlace disulfuro [27]. Mientras en el estado neutro fundamental de disulfuros simétricamente sustituidos los orbitales no enlazantes de los átomos de azufre, correspondiente a orbitales HOMO, son degenerados, luego de la ionización esta degeneración se rompe debido al cambio en la geometría del catión, dando origen al desdoblamiento observado en los espectros fotoelectrónicos. Esta explicación, si bien tiene la ventaja de ser cualitativa y pictóricamente satisfactoria, no es apropiada para disulfuros asimétricamente sustituidos, para los cuales no se puede asegurar *a priori* una degeneración de los pares libres de los átomos de azufre para la posición de equilibrio del ángulo diedro.

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

Tabla 16.4. Cargas atómicas de Mulliken para la molécula neutra y la forma radical catiónica de FC(O)SSCH₃ calculadas al nivel UMP2/6-31+G*

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

^aCarga atómica total. ^b para la numeración de los átomos ver Figura 16.8, ^c Δq= q_{(FC(O)SSCH₃^{•+})} - q_{(FC(O)SSCH₃)}, ^d valor promedio.

Utilizando el método de cálculo UMP2/6-31+G* se obtuvo un valor de energía de ionización adiabática de 9,0 eV. Los valores reportados para disulfuros sencillos, como CH₃SSCH₃ y CF₃SSCF₃ son 8,7 y 10,6 eV, respectivamente [28, 29], demostrando la enorme influencia que ejercen los grupos sustituyentes en el azufre.

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

16.9 El radical catión FC(O)SSCH₃^{•+}

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

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

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

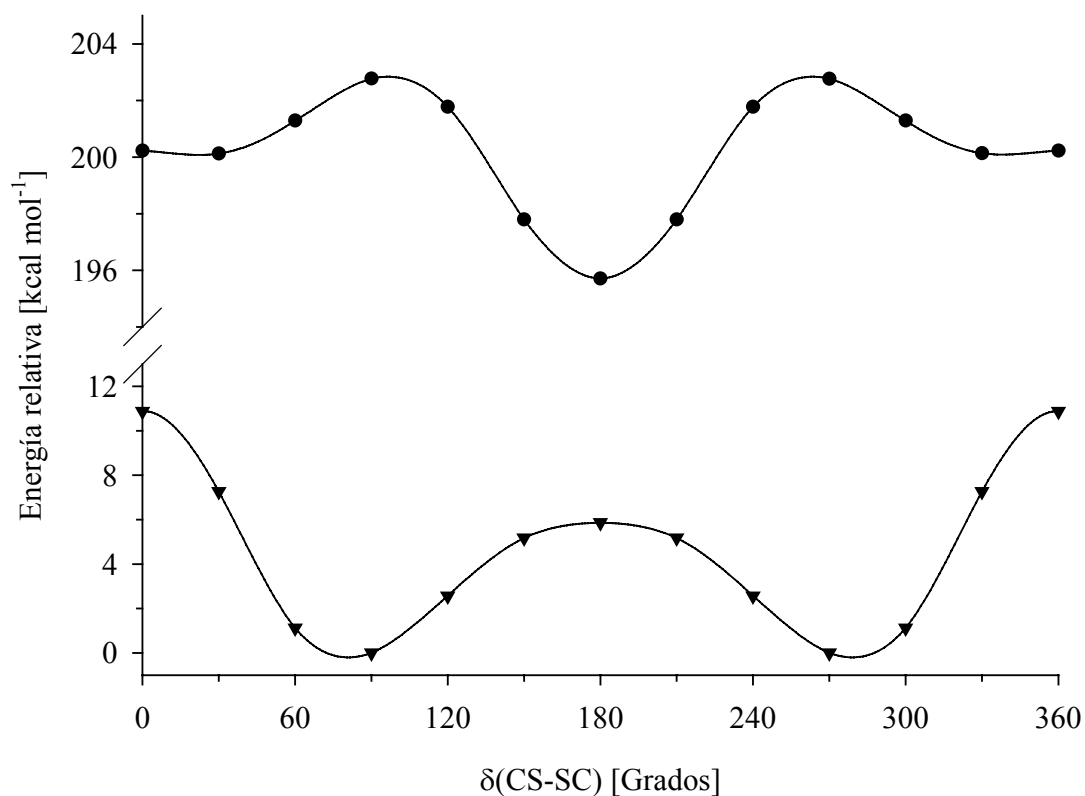


Figura 16.6. Curva de energía potencial de $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$ (—●—) en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CS}-\text{SC})$ calculada con la aproximación UHF/6-31+G*. Se muestra la curva análoga obtenida para la forma neutra (—▼—)

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

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

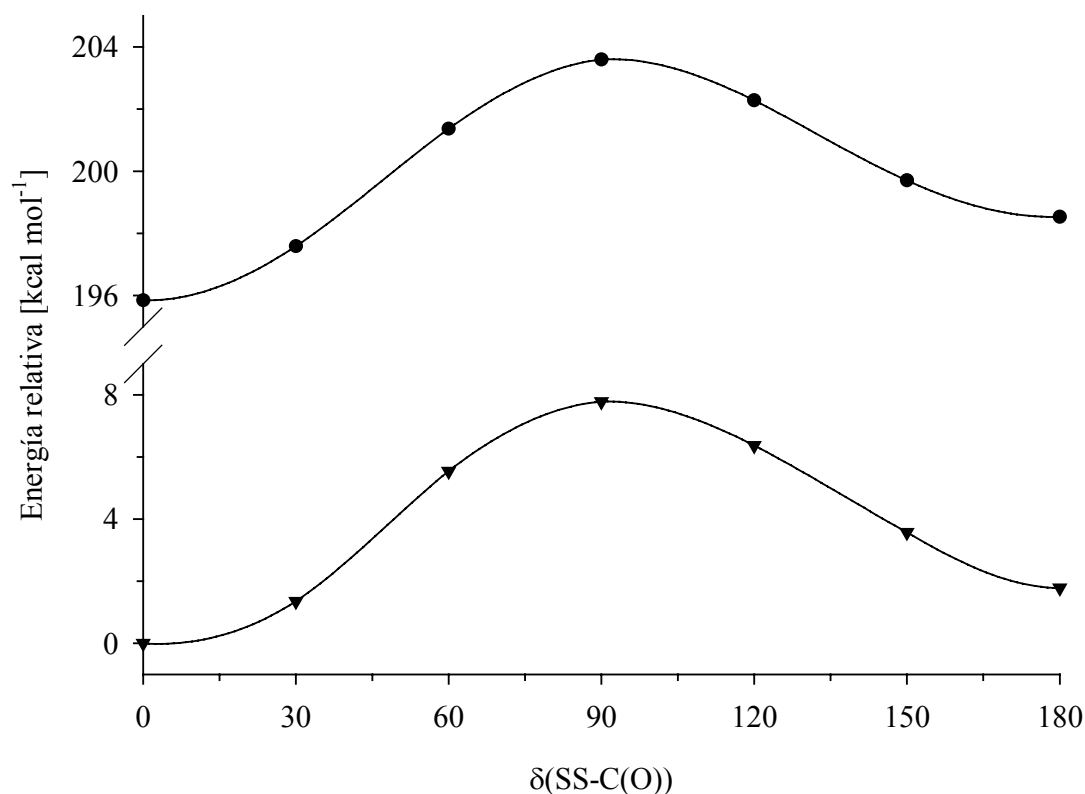


Figura 16.7. Curva de energía potencial de $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$ (—●—) en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))$ calculada con la aproximación UHF/6-31+G*. Se muestra la curva análoga obtenida para la forma neutra (—▼—)

Resulta de esta manera que dependiendo de los valores de ángulos diedros alrededor de los enlaces S–S y S–C(sp²), el radical catión FC(O)SSCH₃⁺ puede presentarse en 4 conformaciones estables diferentes, llamadas syn-syn, syn-anti, anti-syn y anti-anti, dependiendo de la orientación relativa de los pares de enlaces S–S/C=O y C(sp²)–S/C(sp³)–S, respectivamente. La representación esquemática de estas formas se muestra en el Apéndice IV. La forma más estable correspondió al conformero syn-anti, esto es, en el proceso de ionización se retiene la conformación syn del enlace carbonilo respecto del enlace disulfuro, pero en el catión-radical los átomos del esqueleto molecular adoptan una estructura plana, con simetría molecular C_s y una orientación anti alrededor del enlace disulfuro. Una representación esquemática de esta forma se muestra en la Figura 16.8.

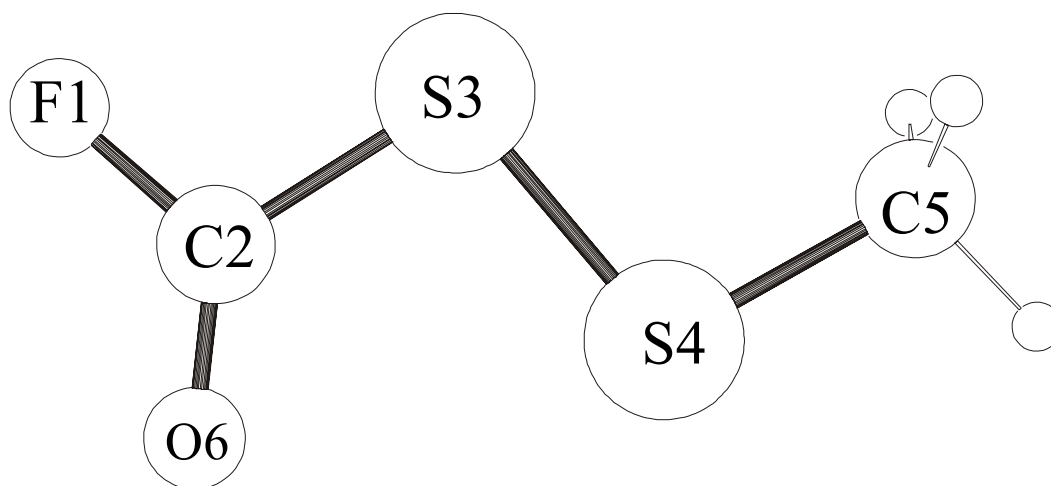


Figura 16.8. Modelo molecular para el conformero syn-anti del radical catión FC(O)SSCH₃⁺ (simetría molecular C_s) calculado al nivel UHF/6-31+G*

Tomando las estructuras iniciales que resultaron mínimos para el cálculo HF/6-31+G* se realizaron cálculos de optimización de geometría y de frecuencias normales de vibración utilizando otros métodos de cálculo (B3PW91 y MP2) y conjuntos de funciones bases más extendidas (6-31++G** y 6-311++G**). Las energías relativas obtenidas para las cuatro formas que resultaron ser mínimos en la superficie de energía potencial del FC(O)SSCH₃⁺ se muestran en la Tabla 16.5.

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

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

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

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

Además del cambio dramático en el valor del ángulo diedro $\delta(\text{CS}-\text{SC})$ cuando se pasa de la forma neutra de $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3$ a la forma cargada, los cálculos químico cuánticos mostraron diferencias en algunas distancias y ángulos de enlace. Así, los enlaces S-S y C-F muestran un acortamiento de cerca de 0,04 Å y 0,05 Å respectivamente, mientras que el enlace S-C(sp³) resulta ser 0,08 Å más largo en el $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$. Por su parte, los ángulos de enlace S-S-C(sp³) y S-C=O exhiben menores valores; entre 5 y 6 grados, en la forma cargada, respecto de la forma neutra. En el Apéndice IV se muestran los parámetros geométricos calculados para las formas radical cationicas de $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$ utilizando distintos métodos de aproximación teórica (UHF, UB3PW91 y UMP2 con el conjunto de funciones base 6-311++G**). Los cambios mencionados en la geometría molecular traen aparejados cambios en los

modos normales de vibración. Los desplazamientos más importantes en los valores de frecuencias vibracionales calculadas entre las formas neutra y cargada de FC(O)SSCH_3 corresponden a los modos de estiramiento $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C-F})$ y $\nu(\text{S-S})$. Estos modos se encuentran desplazados hacia mayores valores de frecuencia en el espectro vibracional calculado para FC(O)SSCH_3^{++} , en concordancia con las diferencias observadas en las respectivas distancias de enlace. En el Apéndice IV se muestran los resultados provenientes del cálculo de frecuencias (UHF y UB3PW91 con el conjunto de funciones base 6-311++G**) para la forma syn-anti FC(O)SSCH_3^{++} .

16.10 Espectro fotoelectrónico de FC(O)SSSC(O)F

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

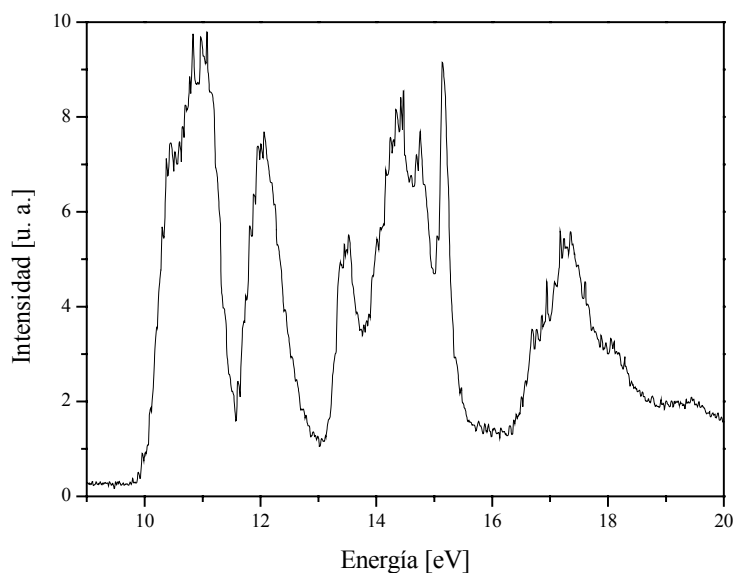


Figura 16.9. Espectro fotoelectrónico de FC(O)SSSC(O)F en fase gaseosa

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

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

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

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

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

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

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

	Átomo ^b									CAT ^c
	F ₁	C ₂	O ₈	S ₃	S ₄	S ₅	F ₇	C ₆	O ₉	
FC(O)SSSC(O)F	-0,30	0,43	-0,37	0,23	0,02	0,23	-0,30	0,43	-0,37	0
FC(O)SSSC(O)F ^{•+}	-0,25	0,48	-0,33	0,35	0,38	0,39	-0,25	0,49	-0,26	+1
Δq ^b	0,05	0,05	0,04	0,12	0,36	0,16	0,05	0,06	0,11	+1

^aCarga atómica total. ^bPara la numeración de los átomos ver Figura 16.10 ^c $\Delta q = q_{(FC(O)SSSC(O)F^{•+})} - q_{(FC(O)SSSC(O)F)}$

Como puede observarse, luego de la primera ionización de FC(O)SSSC(O)F se produce un notable incremento de la carga soportada por el átomo de azufre central del grupo trisulfuro –SSS–. Los valores para las energías de ionización más bajas reportados para trisulfuros relacionados muestran acuerdo con los resultados obtenidos. Por ejemplo, para CH₃SSSCH₃ se reportaron los siguientes valores de energías de ionización adiabáticas 8,7; 9,1 y 11,1 eV, mientras que para el derivado perfluorado CF₃SSSCF₃, los valores reportados fueron 10,2; 12,8 y 13,5 eV [30]. En primer lugar, es importante notar la presencia de tres bandas en la zona de baja energía para compuestos conteniendo el grupo –SSS–. Otra característica saliente es el efecto que ejercen los grupos enlazados a los átomos de azufre extremos. Se observa que grupos dadores o donantes de electrones, como el metilo, provocan una disminución notable del valor de energía de ionización de los electrones pares libres localizados sobre los átomos de azufre.

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

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

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

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

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

16.11 El radical catión FC(O)SSSC(O)F⁺

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

Mientras uno de los ángulos diedros $\delta(\text{CS-SS})$ mantiene la conformación gauche, alrededor de los enlaces C–S con $\delta(\text{CS-SS}) \approx 82^\circ$, el segundo adopta una orientación netamente anti, con un ángulo diedro $\delta(\text{CS-SS}) = 180^\circ$. Al igual que lo mencionado para las especies FC(O)SCL y FC(O)SSCH₃, se retiene la orientación syn del doble enlace C=O y el enlace disulfuro.

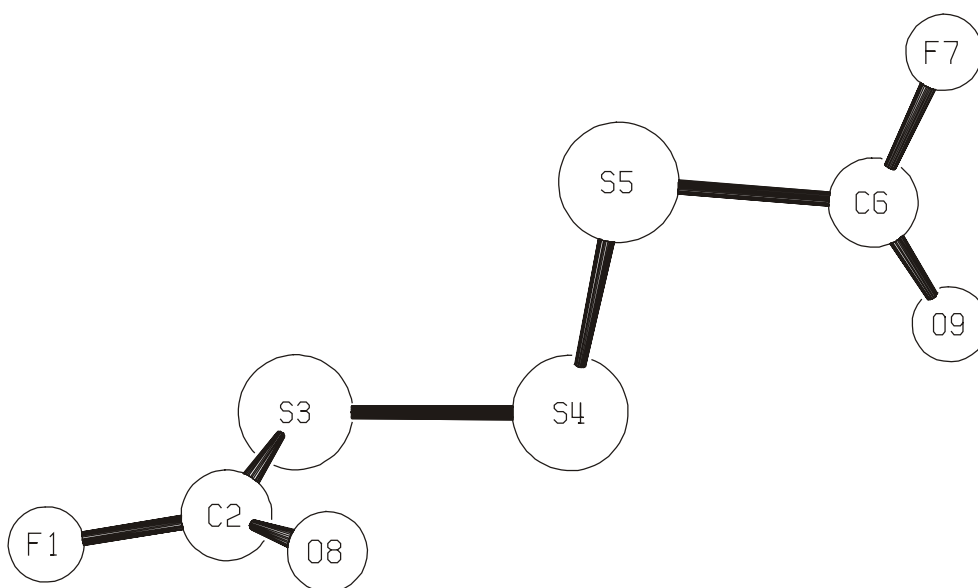


Figura 16.10. Modelo molecular para el conformero syn-anti del radical catión $\text{FC(O)SSSC(O)F}^{++}$ calculado al nivel UHF/6-31+G*

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

16.12 Conclusiones

El valor más bajo encontrado para la energía de ionización de las especies FC(O)SCI , FC(O)SSCH_3 y FC(O)SSSC(O)F corresponde a la ionización de un electrón formalmente localizado en un orbital par libre del átomo de azufre. Los valores de energías de ionización verticales derivados fueron $10,7$, $9,0$ y $10,5 \text{ eV}$, respectivamente. El valor de la energía de ionización del átomo de azufre unido al grupo $-\text{C(O)F}$ mostró ser alto, debido a la resonancia electrónica extendida en todo el grupo $-\text{SC(O)F}$ que estabiliza dicho orbital. En los espectros fotoelectrónicos de FC(O)SSCH_3 y FC(O)SSSC(O)F la señal ubicada a menores energías pudo separarse

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

Luego de la ionización la geometría de la especie radical catiónica FC(O)SSCH_3^+ sufre un cambio drástico respecto de aquella correspondiente a la especie neutra. El ángulo diedro $\delta(\text{CS-S})$ de FC(O)SSCH_3 pasa de un valor cercano a 80° en la especie neutra (conformación gauche) a una conformación anti en el radical catión ($\delta(\text{CS-S}) = 180^\circ$). De manera similar, la simetría molecular C_{2v} de FC(O)SSSC(O)F se pierde luego de la ionización, para formar un radical catión con simetría molecular C_1 y orientaciones anti y gauche alrededor de los enlaces C-S.

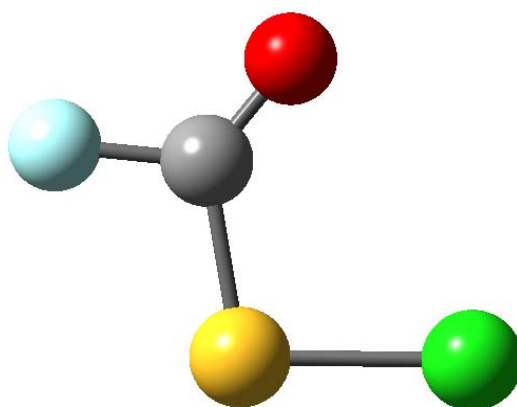
16.13 Referencias

- [1] Watanabe, K.; Nakayama, T.; Mottl, J., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1962**, 2, 369-382.
- [2] Nagata, S.; Yamabe, T.; Fukui, K., Electronic spectra of thioacetic acid and its ethyl ester. *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, (22), 2335-2340.
- [3] Sweigart, D. A.; Turner, D. W., Lone pair orbitals and their interactions studied by photoelectron spectroscopy. I. Carboxylic acids and their derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, (16), 5592-5598.
- [4] Klapstein, D., The He(I) photoelectron spectra of some conjugated carbonyl acetylene compounds, HCCC(O)X , $X = \text{H, F, Cl, OH, CH}_3$. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1987**, 42, (2), 149-160.
- [5] Wittel, K.; Bock, H.; Haas, A.; Pflugler, K. H., Photoelectron Spectra and Molecular Properties XLVII. F_3C -substituted Mercury Compounds. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1975**, 7, 365-376.
- [6] Haas, A.; Reinke, H., Halogenocarbonylschwefel-pseudohalogenide. *Angew. Chem.* **1967**, 79, (15), 687-688.
- [7] Della Védova, C. O.; Haas, A., Synthese und Charakterisierung von Halogencarbonylmercapto-Verbindungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 145-151.
- [8] Della Védova, C. O.; Haas, A., Preparation and properties of fluorocarbonylsulfenyl compounds. *J. Fluorine Chem.* **1989**, 45, (1), 75.

-
- [9] Koopmans, T., Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, 1, (1-6), 104-113.
- [10] Walsh, A. D., The Electronic Orbitals, Shapes, and Spectra of Polyatomic Molecules. Part I. AH₂ Molecules. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2260-2266.
- [11] Walsh, A. D., The Electronic Orbitals, Shapes, and Spectra of Polyatomic Molecules. Part II. Non-hydride AB₂ and BAC Molecules. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2266-2286.
- [12] Della Védova, C. O. Estudios espectroscópicos de infrarrojo y Raman en compuestos moleculares. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1983.
- [13] Della Vedova, C. O.; Jubert, A.; Piro, O. E.; Varetti, E. L.; Aymonino, P. J., Vibrational and thermodynamic properties of fluorocarbonylsulfenylchloride (FCOSCl). *J. Fluorine Chem.* **1982**, 21, (1), 90.
- [14] Mack, H.-G.; Oberhammer, H.; Della Védova, C. O., Conformational Properties and Gas-Phase Structure of (Fluorocarbonyl)sulfenyl Chloride, FC(O)SCl. Electron Diffraction, Vibrational Analysis, and ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, (11), 4238-4241.
- [15] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Boese, R., Structural analysis, matrix Raman spectra, syn-anti photoisomerization and pre-resonance Raman effect of fluorocarbonylsulfenyl chloride, FC(O)SCl. *J. Mol. Struct.* **1999**, 513, 101-108.
- [16] Fantoni, A. C.; Della Védova, C. O., Microwave spectrum and conformational properties of methylfluorocarbonyl disulphide, FC(O)SSCH₃. *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, 154, (2), 240-245.
- [17] Della Védova, C. O., On the Transferability of Conformation in FC(O)S-containing Compounds: conformation and Properties of Methylfluorocarbonyl Disulphide FC(O)SSCH₃. *Spectrochim. Acta* **1991**, 47A, (11), 1619-1626.
- [18] Della Védova, C. O., On the conformational problem in trisulphides: preparation, properties and conformational analyses of bis(fluorocarbonyl)trisulphide, FC(O)SSSC(O)F. *Spectrochim. Acta* **1990**, 46A, (7), 1065-1072.
- [19] Pernice, H.; Berkei, M.; Henkel, G.; Willner, H.; Argüello, G. A.; McKee, M. L.; Webb, T. R., Bis(fluoroformyl)trioxide, FC(O)OOOC(O)F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2843-2846.
- [20] Delwiche, J.; Natalis, P., Photoelectron spectrometry of hydrogen sulfide. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 5, (9), 564-566.

-
- [21] Baltzer, P.; Karlsson, L.; Lundqvist, M.; Wannberg, B.; Holland, D. M. P.; MacDonald, M. A., An experimental study of the valence shell photoelectron spectrum of hydrogen sulphide. *Chem. Phys.* **1995**, 195, (1-3), 403-422.
- [22] Wagner, G.; Bock, H., Die Delokalisation von Schwefel-Elektronenpaaren in Alkylsulfiden und -disulfiden. *Chem. Ber.* **1974**, 107, 68-77.
- [23] Warren, J. W., *Nature* **1950**, 165, 810.
- [24] Klapstein, D.; O'Brien, R. T., The He(I) photoelectron spectra of carbonyl compounds. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 683.
- [25] Della Védova, C. O.; Furlong, J. J. P.; Mack, H.-G., Experimental and theoretical evidence of decrease of both the enthalpy difference and the isomerization barrier of some thioester compounds when the molecular ion is formed. *J. Mol. Struct.* **1994**, 317, (1-2), 165-169.
- [26] Walsh, A. D., The Electronic Orbitals, Shapes, and Spectra of Polyatomic Molecules. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2260.
- [27] Kimura, K.; Osafune, K., Photoelectron spectroscopy study of skew compounds. III. N,N-Dimethylhydrazine, dimethyl peroxide, and dimethyl disulfide. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1975**, 48, (9), 2421-2427.
- [28] Cullen, W. R.; Frost, D. C.; Vroom, D. A., Ionization potentials of some sulfur compounds. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, (8), 1803-1805.
- [29] Li, W. K.; Chiu, S. W.; Ma, Z. X.; Liao, C. L.; Ng, C. Y., Adiabatic ionization energy of CH₃SSCH₃. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, (11), 8440-8444.
- [30] Hobrock, B. G.; Kiser, R. W., Electron Impact Investigation of Sulfur Compounds. III. 2-Thiapropane, 3-Thiapentane, and 2,3,4-Trithiapentane. *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, (6), 1283-1286.

17. CLORURO DE FLUOROCARBONILSULFENILO, FC(O)SCI



17.1 Motivación

Los resultados del capítulo anterior concernientes a la estructura electrónica de compuestos sulfenilcarbonílicos $-C(O)S-$ obtenidos utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica, dejaron entrever un amplio mundo de fenómenos que hasta el momento resultaba desconocido. En efecto, tanto el estudio de la estructura electrónica de los electrones de valencia de las especies estudiadas, como aspectos estructurales del ión formado durante el proceso de ionización, además de brindar nueva información, mostraron poseer interesantes vínculos con las propiedades ya conocidas de las sustancias en su estado fundamental.

Empero, la imposibilidad de acceder de manera óptima (continuidad temporal y disponibilidad de uso) al equipamiento necesario para la realización de las medidas de espectro fotoelectrónico resultó ser un escollo importante a la hora de definir el plan de trabajo que dio origen a la presente tesis de doctorado. Una opción superadora es la utilización de radiación sincrotrón como fuente de radiación. En particular, el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) ubicado en la ciudad de Campinas, Brasil, se ha erigido en un complejo científico de primer nivel mundial que está abierto a usuarios de toda Latinoamérica. Así, se dio comienzo al estudio de las propiedades electrónicas y de la dinámica de fotodisociación en compuestos del tipo $-C(O)S-$ utilizando radiación sincrotrón. Un punto importante a resolver fue la elección de la sustancia de medida. Para esta elección se tuvieron en cuenta los siguientes criterios:

- 1) Se buscó que la molécula presente *a priori* una baja complejidad tal que permita la interpretación de los fenómenos observados de una forma unívoca. A fin de estudiar la familia de compuestos sulfenilcarbonílicos $XC(O)SY$, tanto X como Y deben ser; en este estadio fundacional, sustituyentes simples, preferentemente átomos. Por tanto, el candidato ideal resulta ser una molécula penta-atómica.
- 2) La especie óptima puede pensarse es el compuesto sulfenilcarbonílico más sencillo, $HC(O)SH$. Sin embargo, esta molécula tiene la desventaja de ser inestable a temperatura ambiente. Si bien $HC(O)SH$ ha sido preparado en nuestro grupo de trabajo [1], el manejo de la sustancia exige condiciones especiales. El LNLS no cuenta con facilidades de

síntesis inorgánica en fase gaseosa por lo que hay que trasladar la muestra, con las dificultades y riesgos (aduaneros, legales, de seguridad, etc.) que dicho traslado de muestra implica.

- 3) Un requisito extra que deben reunir las sustancias está relacionado con el tipo particular de experiencias llevadas a cabo: las medidas experimentales realizadas involucran la detección de iones y generalmente no son capaces de discriminar a fragmentos con igual relación masa/carga. En otras palabras, es preferible que el sustituyente X sea diferente de Y.

Teniendo en cuenta estos requisitos, se optó para este primer estudio por la molécula cloruro de fluorocarbonilsulfenilo; FC(O)SCL. Esta especie cumple con los anteriores requerimientos solicitados, con el agregado de las siguientes ventajas:

- 1) Se conocen datos importantes acerca de la estructura de los electrones de valencia ya que el espectro fotoelectrónico de la sustancia fue estudiado en el marco de la presente tesis de doctorado.
- 2) Las propiedades de esta molécula en su estado electrónico fundamental, tales como la estructura molecular (fase gaseosa y cristalina), conformación y propiedades vibracionales son perfectamente conocidas.

17.2 Introducción

Como se comentó en otra parte de este trabajo, las propiedades estructurales (fase gaseosa [2] y cristalina [3]) y conformacionales [4] de FC(O)SCL fueron estudiadas con mucho detalle. Asimismo, ya como parte constituyente de este trabajo de tesis, se midió e interpretó el espectro fotoelectrónico de la molécula. El orbital ocupado de mayor energía (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) resultó ser del tipo no enlazante, ocupado por pares electrónicos libres localizados en el átomo de azufre. No obstante, se encontraron evidencias que respaldan la presencia de una amplia deslocalización electrónica que abarca toda la molécula, permitida por la geometría plana del estado fundamental.

El espectro UV-Visible de FC(O)SCL en fase gaseosa mostró la presencia de dos bandas, una intensa a 200 nm y otra de menor intensidad a 309 nm [5]. Mediante

la comparación con los espectros obtenidos para otros compuestos similares, estas bandas pudieron asignarse como debidas a los tránsitos electrónicos $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ (n par libre). Esto es, la banda a menor energía correspondería a la transición electrónica desde el orbital HOMO (orbital no enlazante ubicado en el átomo de azufre) hacia el orbital antienlazante del enlace carbonílico, mientras que la segunda de estas bandas corresponde a la transición permitida por las reglas de selección, y por tanto con un coeficiente de absortividad elevado, entre el orbital ocupado $\pi_{C=O}$ (NHOMO, Next Highest Occupied Molecular Orbital) y el correspondiente orbital π antienlazante del enlace carbonílico $\pi_{C=O}^*$.¹ El conocimiento de estas propiedades de la capa electrónica de valencia resultan una base de sustento en vistas del estudio de fenómenos que involucran transiciones electrónicas de niveles más internos.

17.3 Espectros de producción de iones

El espectro de Rendimiento total de iones, TIY, de FC(O)SCl obtenido en el rango de energías comprendido entre 150 y 225 eV se muestra en la Figura 17.1.

El umbral de ionización correspondiente a electrones ubicados en el nivel 2p del átomo de azufre se observa a una energía de aproximadamente 176,1 eV. Por debajo de este valor se advierte la presencia de un grupo de cuatro señales a energías de irradiación fotónica de 164,0, 165,3, 166,5 y 167,6 eV. Es factible que las señales más intensas, localizadas a 165,3, 166,5 eV correspondan a transiciones que involucran un desdoblamiento espin-órbita del término 2p del átomo de azufre en los correspondientes niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$. En el caso de la molécula de sulfuro de hidrógeno, H_2S , el valor reportado a partir de medidas de espectros XPS para este desdoblamiento es de 1,201(6) eV [6]. No obstante, de acuerdo con la respectiva degeneración de cada nivel ($2J+1$), las bandas originadas en tránsitos electrónicos involucrando dichos estados finales deben guardar una relación de intensidades 2:1.

¹ Los cálculos químico cuánticos realizados tendientes a la asignación del espectro fotoelectrónico de FC(O)SCl predicen que el orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) corresponde al orbital antienlazante σ_{C-S}^* . Es factible no obstante, que las asignaciones realizadas para las bandas observadas en el espectro UV-Visible sean correctas, dada la baja probabilidad de transición esperada para excitaciones involucrando electrones originariamente ubicados en orbitales $lp\pi_S$ (HOMO) o (NHOMO) $\pi_{C=O}$ y el orbital σ_{C-S}^*

La resolución asequible en la línea TGM no permite concluir con certeza la asignación de estas bandas para FC(O)SCI.

Por otro lado, la región del TIY correspondiente a energías de ionización de electrones 2p del átomo de cloro mostró un borde de ionización aproximadamente a 206 eV, sin estructura fina observable.

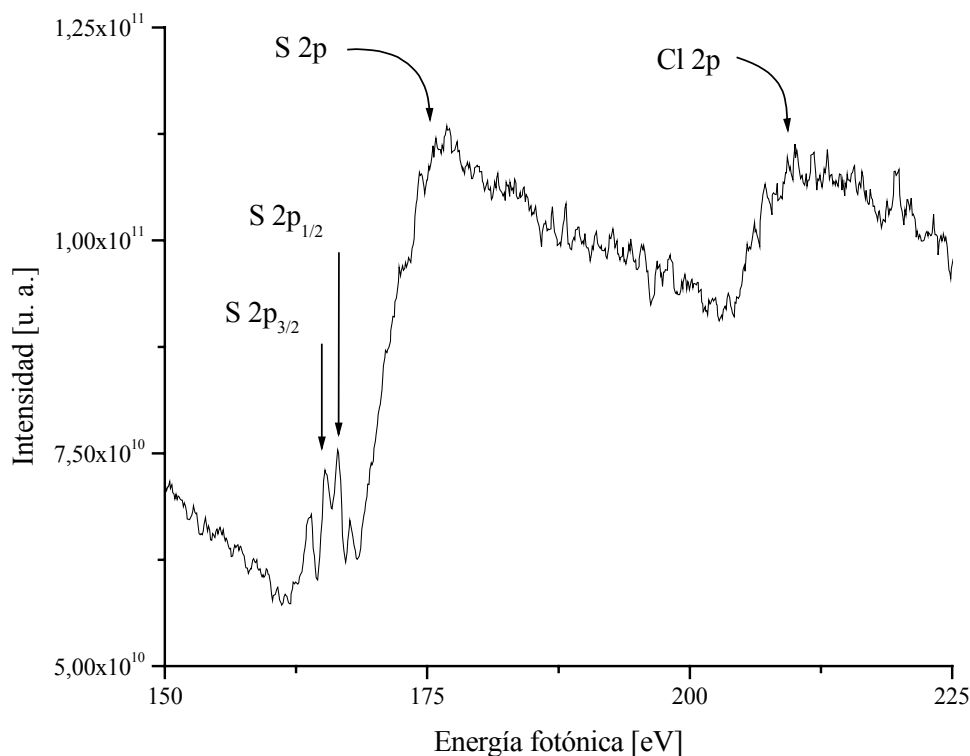


Figura 17.1. Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para FC(O)SCI en la región S y Cl 2p

Se obtuvo el espectro de TIY para la excitación de electrones 1s del átomo de carbono utilizando energías de radiación incidente por encima de 280 eV. El espectro obtenido entre 285 y 340 eV se muestra en la Figura 17.2.

Se observan dos bandas muy claramente definidas, centradas en 287,4 y 293,4 eV, mientras que la región del continuo comienza aproximadamente a los 303 eV. Es probable que las bandas a 287,4 y 293,4 eV sean originadas por transiciones de electrones ocupando originariamente niveles de carozo del átomo de carbono hacia orbitales desocupados del tipo π_{FCO}^{*+} y π_{FCO}^{*-} [7], tal lo descrito en el análisis del espectro fotoelectrónico de FC(O)SCI.

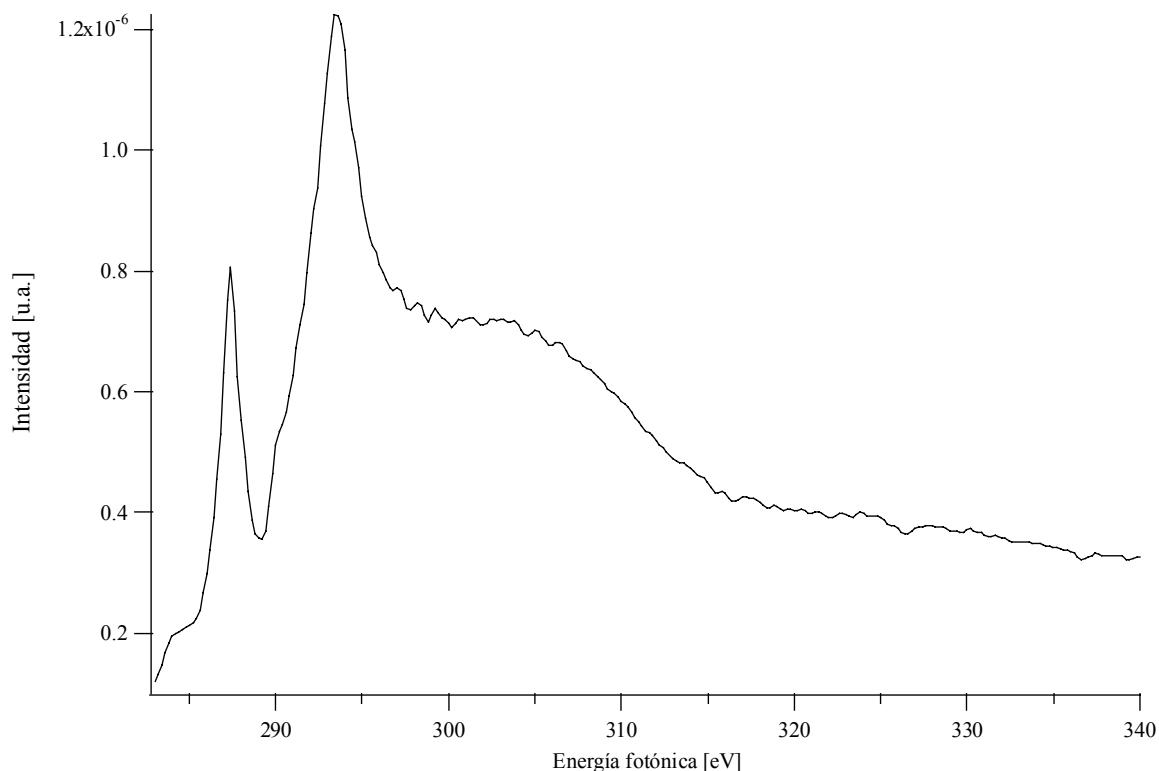


Figura 17.2. Espectro de rendimiento total de iones para FC(O)SCI en la región del C 1s

Se obtuvo asimismo el espectro de rendimiento total de iones para la región de energía fotónica entre 525 y 540 eV, correspondiente a transiciones asociadas con electrones internos del átomo de oxígeno, que se muestra en la Figura 17.3.

A partir del espectro, se estima una energía de ionización para los electrones internos de carozo O 1s de aproximadamente 535 eV. Por debajo de este valor se observa la presencia de bandas definidas correspondientes a diferentes excitaciones electrónicas. Así, se encuentra una señal muy intensa centrada en 528,5 eV, y una segunda de menor intensidad a 531,9 eV. La primera de estas bandas es asimétrica, con un hombro en la zona de alta energía, localizado aproximadamente a 530 eV. A fin de asignar estas transiciones electrónicas con mayor seguridad, se obtuvo el correspondiente espectro parcial de iones en este rango de energías. Para este fin se seleccionaron las ventanas temporales correspondientes a los fragmentos iónicos más intensos del espectro PEPICO (*vide infra*).

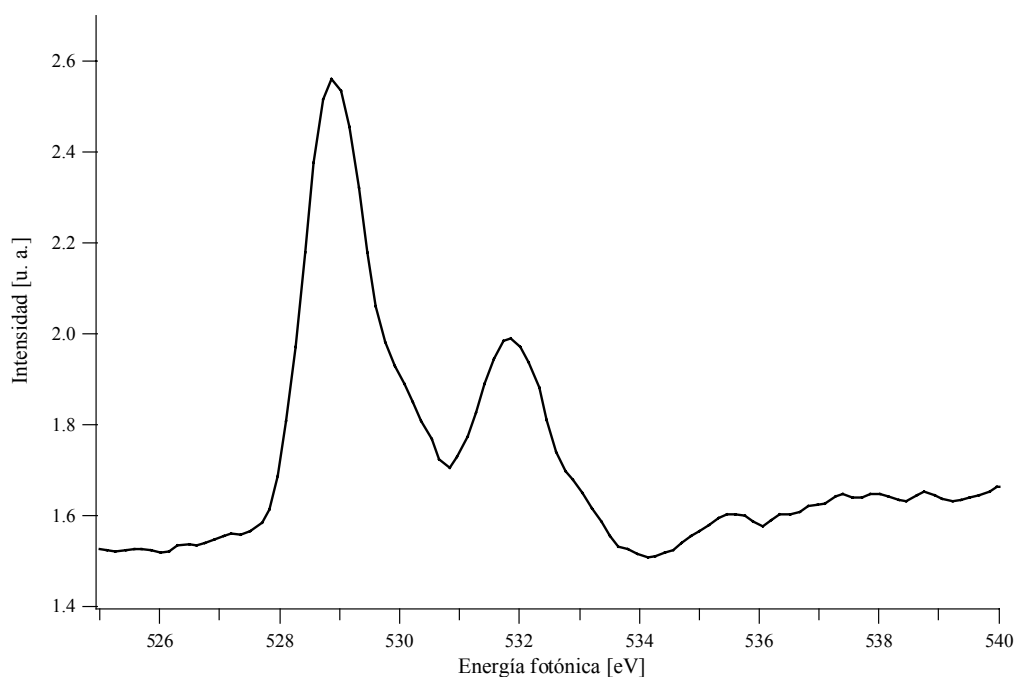


Figura 17.3. Espectro de rendimiento total de iones para FC(O)SCI en la región del O 1s

En la Figura 17.4 se muestra el espectro obtenido para la detección de los iones con los siguientes valores de m/z : 12 a.m.u./q (C^+), 16 a.m.u./q (O^+ , S^{2+}), 19 a.m.u./q (F^+), 28 a.m.u./q (CO^+), 32 a.m.u./q (S^+) y 35 a.m.u./q (Cl^+). Se observa la presencia de tres transiciones, ubicadas a 528,5 eV, 530,0 eV y 531,9 eV, con distinto grado de resolución dependiendo del ión detectado. Los fragmentos C^+ , O^+ y CO^+ muestran un incremento en sus intensidades para los valores de energías correspondientes a las transiciones observadas en el espectro total de iones a 528,5 y 531,9 eV, con el agregado de la presencia de una banda a 530,0 eV. La señal correspondiente al ión S^+ evidencia dos máximos a 528,5 y 530,0 eV, sin contribuir a la banda a mayores energías. Por otro lado, el ión Cl^+ solamente incrementa su intensidad en la primera resonancia. La diferencia de energía entre las bandas ubicadas a 528,5 y 531,9 eV; 3,4 eV, es similar a la diferencia encontrada en las bandas del espectro fotoelectrónico asignadas a la ionización de los orbitales de valencia π^+_{FCO} y π^-_{FCO} , de 3,2 eV (Capítulo anterior de la presente tesis de doctorado). Por consiguiente, las bandas ubicadas a 528,5 y 531,9 eV en el espectro total de iones se asignan a transiciones del tipo $O\ 1s \rightarrow \pi^+_{FCO}$ y $O\ 1s \rightarrow \pi^-_{FCO}$. La contribución a estas bandas de iones relacionados con el grupo carbonilo (C^+ , O^+ , CO^+) observada en

el espectro parcial de iones está de acuerdo con esta asignación. El hombro a 530,0 eV puede deberse a una transición electrónica hacia un orbital del tipo σ^*_{C-S} , que explicaría el elevado aporte del ión S^+ en esta resonancia.

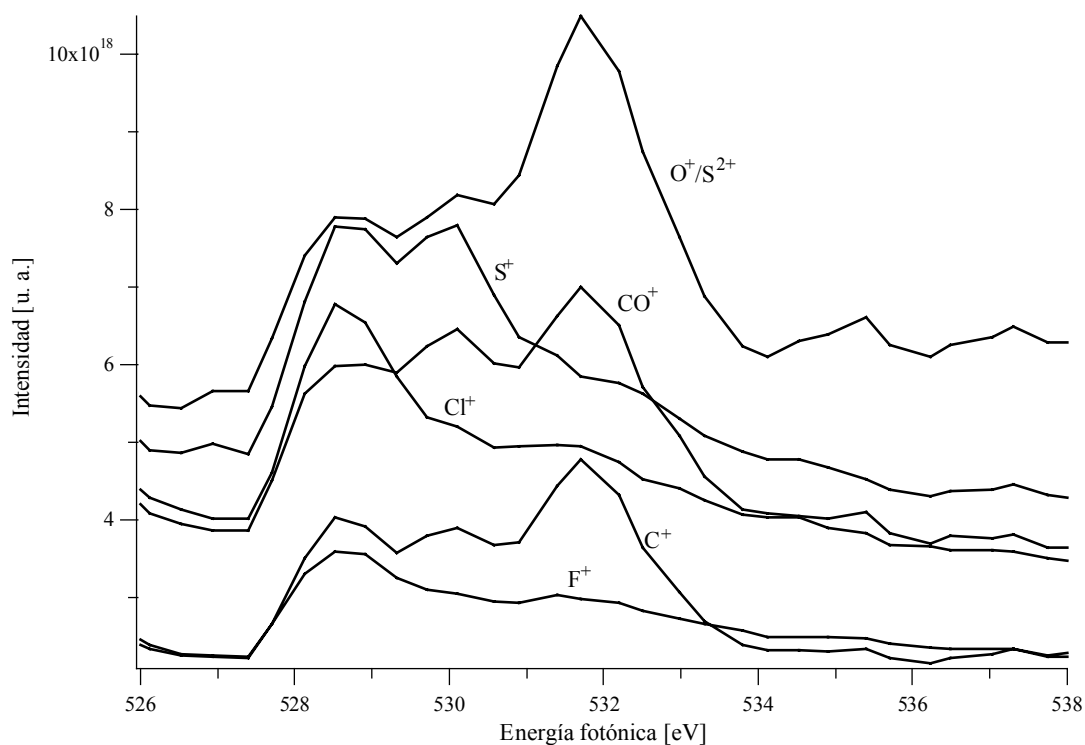


Figura 17.4. Espectro de rendimiento parcial de iones para FC(O)SCI en la región del O 1s. Se indican los valores de m/z para cada ventana temporal seleccionada

Finalmente se obtuvo el espectro de rendimiento total de iones (Figura 17.5) en la región correspondiente a transiciones electrónicas involucrando electrones internos del átomo de flúor. La zona de energías fotónicas estudiada abarca el rango desde 675 hasta 710 eV. Se observa la presencia de una banda bien definida, centrada a 684,0 eV y una segunda banda a 687,4 eV, más ancha que la anterior y que solapa con el comienzo del borde de ionización de los electrones 1s del átomo de flúor, ubicado a aproximadamente 690,5 eV.

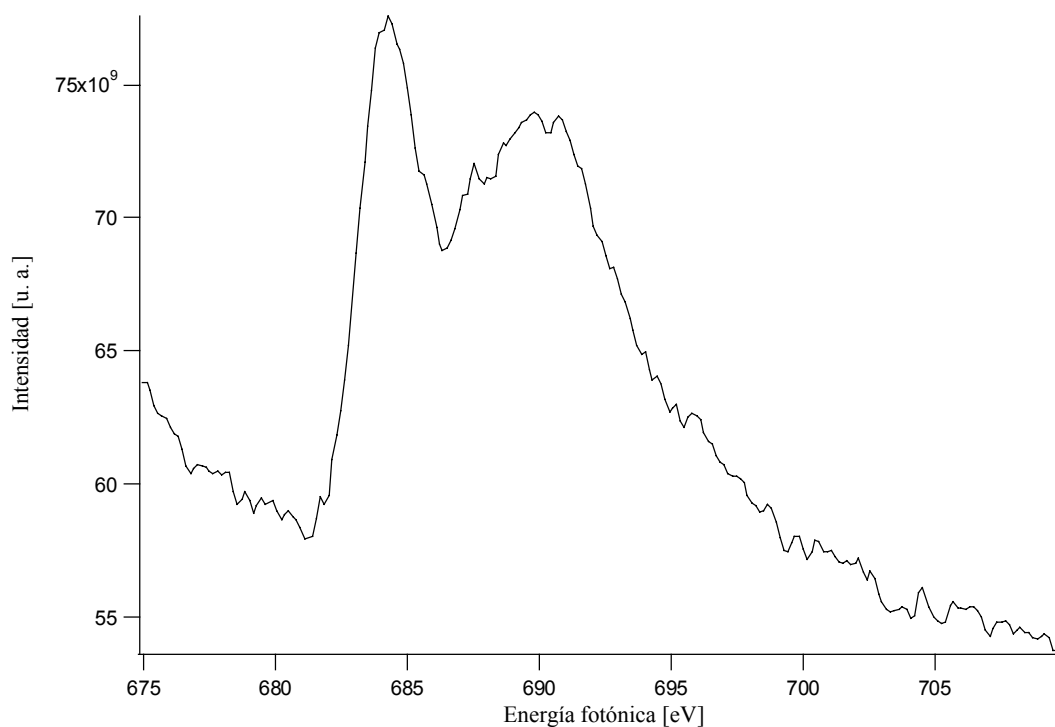


Figura 17.5 Espectro de rendimiento total de iones para FC(O)SCI en la región del F 1s

17.4 Espectros PEPICO

En la Figura 17.6 se muestra el espectro de coincidencias PEPICO obtenido irradiando la muestra gaseosa de FC(O)SCI con fotones de energía igual a 166,5 y 206,0 eV. Estas energías corresponden respectivamente, a las transiciones asociadas con la excitación e ionización de electrones inicialmente localizados en orbitales 2p de los átomos de azufre y cloro. Asimismo, se midieron espectros similares para los restantes valores de energías de resonancia en la zona del azufre, a 164,0, 165,3 y 167,6 eV.

Las señales que se observaron en el espectro pudieron ser asignadas como pertenecientes a fragmentos iónicos provenientes de rupturas lógicas de FC(O)SCI en su estado iónico simple o doblemente cargado. El ión molecular simplemente cargado se observa como una señal poco intensa a 114 a.m.u./q en el espectro PEPICO medido a energías por debajo del borde de ionización de los electrones 2p del átomo de azufre (154,0 eV). Puede observarse asimismo una pequeña señal a 116 a.m.u./q debida principalmente a la contribución isotópica natural de átomos de ^{37}Cl , con la típica relación de áreas cercana a 3:1, correspondiente a una contribución del isótopo más

pesado del 24,23% (también el ^{34}S contribuye en parte a esta señal, su abundancia natural es 4,22% respecto del isótopo más estable ^{32}S). La resolución obtenida en los espectros de tiempo de vuelo, junto con la presencia de un átomo de cloro en la molécula facilita la asignación del espectro de masas.

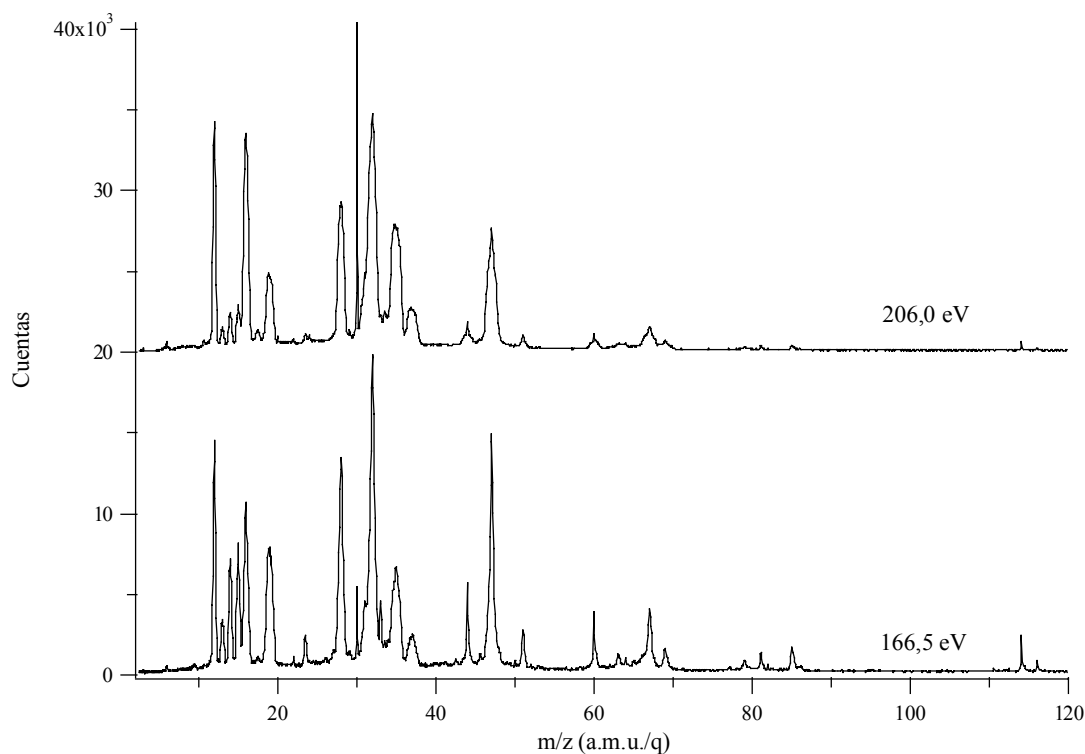


Figura 17.6. Espectros PEPICO de FC(O)SCI medidos a energías resonantes correspondientes a las transiciones S y Cl 2p

El espectro muestra una importante contribución de señales correspondientes a fragmentos atómicos simplemente cargados: $m/z=12$ a.m.u./q (C^+), $m/z=16$ a.m.u./q (O^+), $m/z=19$ a.m.u./q (F^+), $m/z=32$ a.m.u./q (S^+) y $m/z=35$ a.m.u./q (Cl^+). Los fragmentos moleculares CO^+ , CS^+ , FCO^+ , OCS^+ y SCI^+ se observan respectivamente a valores de m/z iguales a 28, 44, 47, 60 y 67 a.m.u./q. Por último se observa la presencia de señales debidas a la detección de iones doblemente cargados, tales como OCS^{2+} , FCO^{2+} y CO^{2+} , identificados por valores de $m/z=30$, 23,5 y 14, respectivamente, y por la característica forma angosta que muestran estos picos. A la luz de la observación de iones doblemente cargados, cabe mencionar que la resolución del espectrómetro de tiempo de vuelo utilizado en estas experiencias no permite una

discriminación de los iones O^+ y S^{2+} , que se observan como una única señal a valores de m/z centrados en 16 a.m.u./q.

En la Figura 17.7 se muestran los espectros de coincidencias PEPICO obtenido irradiando la muestra gaseosa de FC(O)SCI con fotones de energías 287,4, 529,0 y 684,0 eV correspondientes a transiciones involucrando electrones de las capas K de los átomos de carbono, oxígeno y flúor.

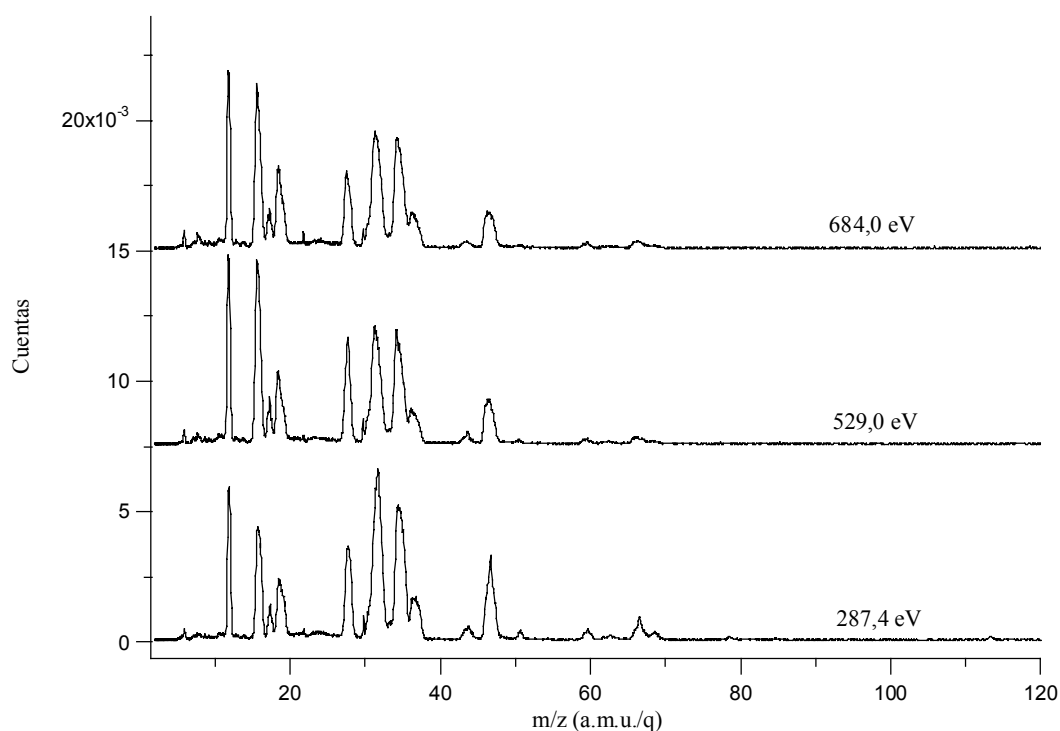


Figura 17.7. Espectros PEPICO de FC(O)SCI medidos a energías resonantes correspondientes a las transiciones C (287,4 eV), O (529,0 eV) y F (684,0 eV) 1s.

Los espectros obtenidos en estas zonas de alta energía resultan muy similares entre sí, caracterizándose por la desaparición de casi la totalidad de las señales por encima del valor 47 a.m.u./q. Asimismo, las señales observadas en los espectros están poco resueltas, debido a un ensanchamiento y a la pérdida de simetría de los picos. Los espectros están dominados por fragmentos iónicos que corresponden a los átomos con carga +1. Los fragmentos CO^+ y FCO^+ mostraron señales de intensidad media.

Se integraron las señales de los iones más importantes para todas las energías fotónicas. En la Tabla 17.1 se muestran los valores relativos del área de cada ión según la variación de la energía fotónica en el rango comprendido entre 154 y 740 eV.

Tabla 17.1. Señales iónicas integradas de los espectros PEPICO obtenidos para las diferentes energías alrededor de las transiciones S y Cl 2p y C, O y F 1s de FC(O)SCI

		12	16	19	23,5	28	30	32	35	47	60	67
		(C ⁺)	(O ⁺ /S ²⁺)	(F ⁺)	(FCO ²⁺)	(CO ⁺)	(OCS ²⁺)	(S ⁺)	(Cl ⁺)	(FCO ⁺)	(OCS ⁺)	(SCI ⁺)
2p S	154,0	9,4	10,7	14,9	2,2	9	1	11	7,3	7,8	1,2	1,9
	164,0	11	11,5	16,8	2,3	9,8	1,2	12	6,4	6,5	1	1,3
	166,5	11,8	8,3	9,1	1,2	9	1	13,2	7	7,5	0,8	1,8
2p	190,0	12,9	20,1	9,8	1,4	11,9	5,1	18,1	10,1	7,8	0,5	1,3
Cl	206,0	12,1	17,6	8,6	1	11,9	3,7	20,1	13,6	9,5	0,5	1,4
1s C	284,2	11,3	13,3	8,6	1,2	8,8	1,1	20,3	18	8,1	0,5	0,9
	287,4	10,9	13,1	8	1,3	8,9	0,5	19,9	16,4	7,1	1	1,9
O	310,4	10,9	13,4	7,7	1,1	8,7	0,6	19,8	17,3	7,9	0,9	1,6
	360,4	11,3	13,2	8,4	1,1	8,6	0,6	19,8	17,6	6,9	0,9	1,6
1s O	519,0	12,6	18	10,2	1,1	7,5	0,7	16,9	15,9	5,7	0,7	1,1
	529,0	11,9	16	9,3	1,3	8,2	0,6	17,7	15,7	5,7	0,9	1,6
	532,0	14	20,5	9	1,2	9	0,6	15,1	13,7	5,2	0,8	1,2
	533,0	13,1	19,1	9,6	1,3	8,2	0,7	16,1	14,5	5,4	0,8	1,2
	582,0	13	19,8	10	1,4	7,7	0,6	15,9	14,5	5,1	0,8	1,2
1s F	674,0	13,9	20,3	9,8	1,3	7,7	0,6	15,9	14,4	4,8	0,7	1,1
	684,0	13,8	19,2	10,6	1,3	7,9	0,5	15,7	14,2	4,6	0,8	1,3
F	690,0	13,5	19,3	11,1	1,4	8,1	0,5	15,5	14,1	4,5	0,8	1,2
	740,0	14	20	11,4	1,4	7,8	0,5	15,4	14	4,3	0,6	1,1

A partir de los valores mostrados en la tabla anterior, se observa que dentro de una transición particular, el aporte de cada ión se mantiene constante, dentro del error experimental estimado para estas medidas. Cuando se comparan los espectros tomados a energías fotónicas correspondientes a diferentes bordes de ionización se observan algunas diferencias:

- A. El ión molecular deja de observarse a partir de valores de energía mayores que el umbral de ionización del átomo de azufre.
- B. Las intensidades de las señales correspondientes a los iones FCO⁺ y OCS⁺ muestran una disminución con la energía incidente.
- C. La señal correspondiente al ión doblemente cargado OCS²⁺ muestra un aumento importante en la ionización de electrones 2p del átomo de cloro.
- D. De manera similar, se observa un aumento en la producción de iones Cl⁺ con el aumento de la energía fotónica incidente.

- E. La zona que involucra transiciones de capas internas 1s de los átomos de carbono, oxígeno y flúor, son esencialmente idénticas, encontrándose respecto a las anteriores transiciones un aumento en la señal correspondiente a un valor de $m/z = 16$ a.m.u./q.

Estos resultados pueden comprenderse sobre la base de la consideración de los posibles canales de disociación asequibles a las distintas energías estudiadas. Así, es dable esperar que cuando la energía fotónica alcance valores que permitan la ionización de electrones internos deje de observarse el ión molecular, ya que la sección eficaz de formación de iones doblemente cargados sufre un fuerte incremento cuando existe la posibilidad de un proceso de tipo Auger normal. Este tipo de decaimiento también favorece la observación de fragmentos doblemente cargados.

Por otro lado, los fragmentos más pesados que pueden detectarse, tales como FCO^+ y SCI^+ , son originados a partir del ión molecular simplemente cargado siguiendo un decaimiento de disociación de dos cuerpos del tipo que involucra la ruptura del enlace C-S, con la carga iónica permaneciendo en uno de los iones: $\text{FC(O)SCI}^+ \rightarrow \text{FC(O)}^+ + \text{SCI}$ ó $\text{FC(O)SCI}^+ \rightarrow \text{FC(O)} + \text{SCI}^+$

17.5 Fragmentación específica

No obstante los cambios en los espectros PEPICO arriba mencionados, si se tomara en cuenta el amplio rango de energías estudiado, y la concomitante excitación electrónica de varios niveles internos de FC(O)SCI, se llegaría a la conclusión que los espectros son muy similares entre sí. En este sentido, puede afirmarse que la molécula no muestra la presencia de procesos de fragmentación que constituyan canales de disociación preponderantes para una energía dada.

El estudio de la estructura molecular y electrónica de la especie en su estado neutro puede arrojar luz acerca de esta observación. En efecto, si se supone que la relajación del estado de hueco de carozo procede a partir de un mecanismo de desexcitación Auger, para las energías fotónicas utilizadas, esta desexcitación conduce a la eliminación de dos electrones de niveles de valencia (V), del tipo KVV (para procesos involucrando capas K, ó electrones 1s de los átomos de carbono y oxígeno) o LVV (para procesos involucrando capas L, ó electrones 2p de los átomos de azufre y

cloro). La estructura molecular plana de FC(O)SCI favorece la deslocalización electrónica de los electrones de valencia, especialmente aquellos de simetría π , sobre toda la molécula. De esta manera, el estado final alcanzado luego del tránsito Auger puede corresponder a la ionización de electrones de valencia que se encuentran deslocalizados sobre la molécula perdiéndose la “memoria” del sitio inicial de creación del hueco electrónico que da inicio al proceso de fragmentación.

Un comportamiento similar fue observado para el caso de la ionización selectiva de electrones de carozo de la especie CH₃OC(O)CN [8]. Esta molécula en su estado electrónico fundamental presenta una simetría C_s , con un esqueleto plano que permite una deslocalización electrónica de los orbitales de simetría π sobre toda la molécula. De esta manera, los espectros de masa de tiempo de vuelo obtenidos luego de la excitación de electrones 1s de los átomos de carbono son esencialmente iguales a aquellos obtenidos excitando electrones 1s del átomo de nitrógeno. Por su parte, la ruptura de la conjugación electrónica mediante la separación de los grupos carbonilo y cianuro en la molécula de CH₃OC(O)CH₂CN por un grupo metileno, conduce a la observación de importantes diferencias en los espectros de masas obtenidos cuando se excitan electrones de carozo de los átomos de carbono y nitrógeno. Estos resultados fueron complementados con el estudio de la serie CH₃C(O)(CH₂)*n*CN, (*n*= 0-3) [9].

17.6 Espectros PEPIICO

Se midieron los espectros de coincidencia triple PEPIICO a energías correspondientes a las transiciones electrónicas observadas en el rango 100-1000 eV. Este rango de energías incluye fenómenos de excitación de electrones 2p de los átomos de cloro y azufre y de electrones 1s de los átomos de carbono, oxígeno y flúor. Se obtuvieron también espectros para valores de energías por encima y por debajo de tales resonancias. Un primer análisis, teniendo en cuenta la cantidad y tipo de señales aparecidas en dichos espectros mostró poca variación con la energía de los fotones incidentes. Así, en la discusión siguiente, se ha tomado en consideración aquellos espectros que mostraron mejor conteo estadístico de datos.

La proyección de las intensidades de señal en los ejes T1 y T2 del espectro PEPIICO en función del tiempo de vuelo de los iones, obtenida irradiando la muestra con fotones de 166,5 eV se muestra en la Figura 17.8.

Los fragmentos correspondientes a los iones atómicos más livianos C^+ , y F^+ , aparecen como señales intensas en la proyección del espectro sobre el eje temporal T1, a aproximadamente 710, y 880 ns, respectivamente. Por otra parte, el fragmento más pesado corresponde al ión SCI^+ , que aparece como una señal ancha y de baja intensidad en el dominio de tiempos T2, aproximadamente en 1650 ns.

Existe una contribución importante a tiempos de vuelo correspondientes al arribo del ión con relación $m/z=16$ a.m.u./ q (aproximadamente a 815 ns) en ambos dominios temporales (proyecciones T1 y T2) con dos posibles asignaciones para iones generados a partir de FC(O)SCI: O^+ ó S^{2+} . Debe notarse que la única posibilidad de detección de O^+ en el dominio T2 es generación de la dupla C^+/O^+ en coincidencia, ya que el C^+ es el único fragmento más liviano que O^+ .

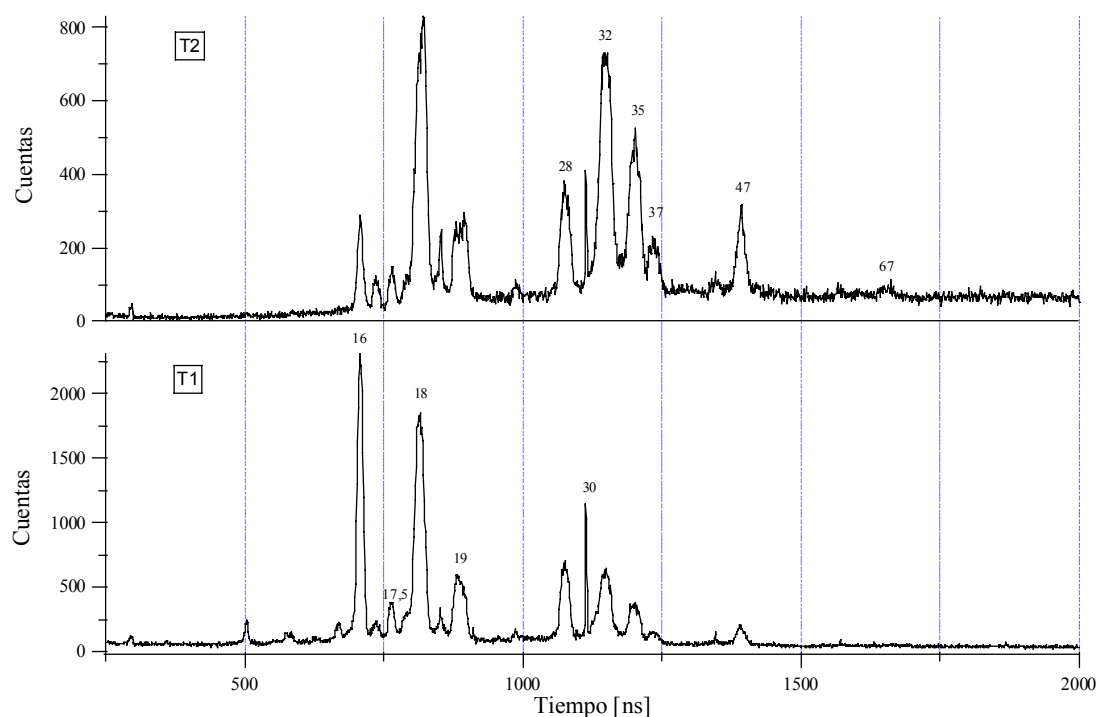


Figura 17.8. Proyección en los ejes T1 y T2 del espectro PEPICO de FC(O)SCI medido a 166,5 eV. Se indican los valores de m/z de las señales principales

Por su parte, los iones S^+ y Cl^+ se producen en eventos disociativos para los cuales pueden ser ya sea el ión más liviano o bien el más pesado, situación que se evidencia por la observación de señales en ambos dominios temporales T1 y T2 de la Figura 17.8. El ión FCO^+ mostró una señal importante en el dominio T2 a

aproximadamente 2520 ns, en consonancia con su relación m/z alta con relación a los restantes fragmentos. La pequeña señal que se observa para este ión en T1 está directamente asociada con aquella observada para el ión SCI^+ (el único fragmento observado que es más pesado que FCO^+) en el otro dominio. Se observa la presencia de dos señales muy agudas, a tiempos de vuelo correspondientes a los iones doblemente cargados FCO^{2+} (760 ns) y OCS^{2+} (1110 ns).

La señal centrada a aproximadamente 1075 ns corresponde al arribo de iones con una relación $m/z= 28$ a.m.u./q, unívocamente asignada al ión CO^+ . Asimismo se observa una señal relativamente intensa en el dominio T2 centrada en estos tiempos de arribo. Debido a la baja relación m/z del ión CO^+ respecto a los restantes fragmentos iónicos que pueden formarse a partir de FC(O)SCI , la presencia de esta señal en el dominio T2 resulta interesante. En efecto, esta última señal solamente puede originarse en un proceso que conduzca a la formación del par de iones F^+/CO^+ . Debe notarse que la detección de los iones C^+ y O^+ (los otros fragmentos posibles que poseen una relación m/z menor que 28 a.m.u./q) en coincidencia con CO^+ no tiene sentido físico para la especie FC(O)SCI . A fin de esclarecer este punto, en la Figura 17.9 se observa la proyección del espectro PEPIICO en ambos ejes temporales respecto al intervalo de tiempo de vuelo correspondiente al ión CO^+ (1060-1095 ns). En efecto, para tiempos de arribo al detector menores, sólo se observan señales centradas a 815 ($m/z= 16$ a.m.u./q) y 880 ns ($m/z= 19$ a.m.u./q). Por las razones mencionadas, la primera de estas señales *debe* originarse a partir de la coincidencia entre iones S^{2+} y CO^+ . En consonancia con los valores de relación m/z encontrados, la segunda de las señales se origina a partir de una coincidencia entre los iones F^+ y CO^+ . Debe notarse que la detección en coincidencia del par de iones S^{2+} y CO^+ requiere la ocurrencia de eventos de disociación que involucran iones FC(O)SCI^{n+} altamente cargados ($n \geq 3$).

Tomando como punto de partida el análisis realizado de las proyecciones del espectro PEPIICO, el paso siguiente consiste en el análisis completo del espectro PEPIICO, puntualmente la identificación de los iones involucrados y el estudio de la intensidad y la forma de las coincidencias observadas. En la Figura 17.10 se muestra el aspecto del espectro PEPIICO medido a una energía de irradiación de 166,5 eV en el rango completo de tiempos de vuelo relevante para FC(O)SCI .

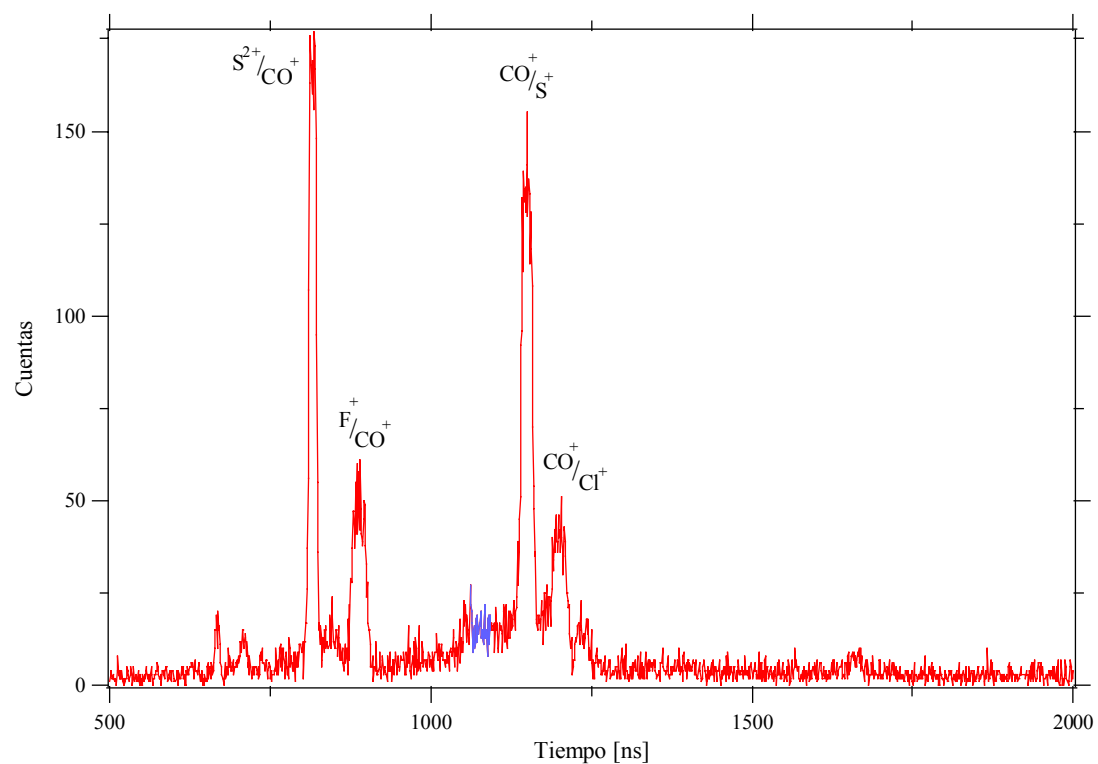


Figura 17.9. Proyección del espectro PEPICO medido a 166,5 eV en los ejes temporales T1 y T2 respecto a la señal correspondiente a tiempos de arribo del ión CO^+ [1060,1095 ns]. Se indican las principales señales de coincidencias involucrando al ión CO^+

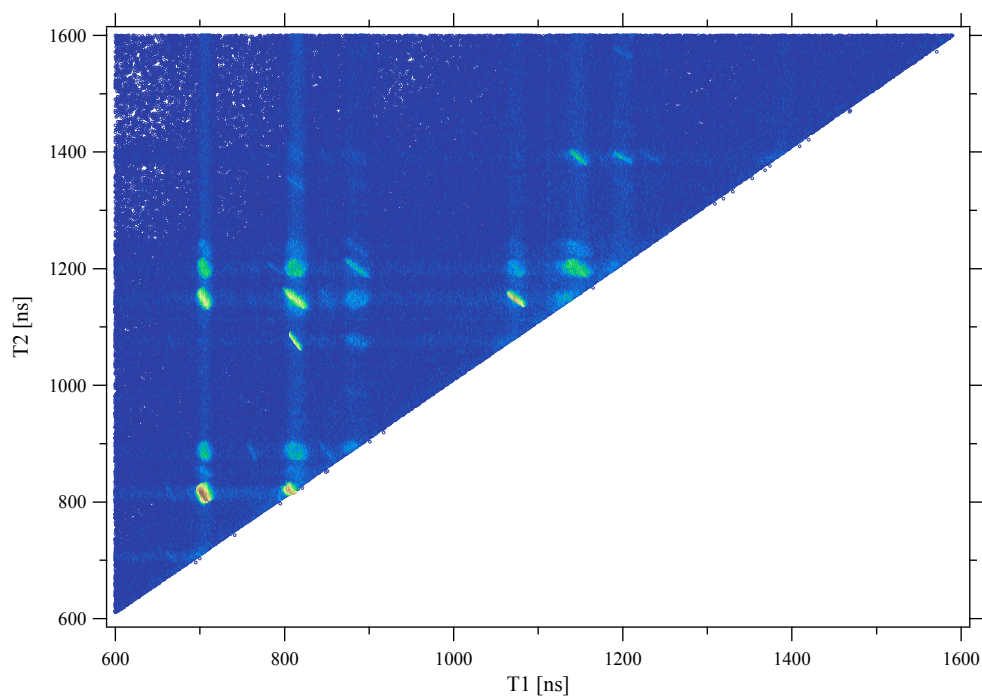


Figura 17.10. Vista general del espectro PEPICO de FC(O)SCI medido a una energía de irradiación de 166,5 eV

17.7 Mecanismos de disociación.

La determinación de los mecanismos de fotodisociación requiere la comparación entre la forma (contorno, pendiente, dispersión temporal) de la señal de coincidencia observada y la predicha de acuerdo a un modelo de disociación supuesto. Puede observarse en la Figura 17.10 la presencia de un varias coincidencias correspondientes al arribo del ión C^+ como primer ión ($T_1 \approx 710$ ns). Por ejemplo, aquellas correspondientes a tiempos de vuelo relacionados a una relación $m/z = 16$ a.m.u./q (los pares de iones C^+/O^+ o C^+/S^{2+}) y a los pares de iones C^+/S^+ son muy intensas, de forma oval y contornos poco definidos, mientras que las correspondientes a las coincidencias C^+/F^+ y C^+/Cl^+ son de menor intensidad y muestran una forma de tipo circular. Como se discutió anteriormente, la alta intensidad de las señales correspondientes a fragmentos atómicos observados en los espectros PEPICO, es un indicio claro acerca de la importancia de procesos de atomización, originados por mecanismos de disociación de iones múltiplemente cargados y que pueden involucran varios cuerpos. Asimismo, la aparición de una coincidencia doble entre dos fragmentos livianos puede explicarse a partir de la especie doblemente cargada mediante la ocurrencia de varios de modelos de mecanismos de disociación típicos. Así, es probable una coincidencia doble de este tipo se deba a la superposición de señales provenientes de diferentes mecanismos de disociación con idéntico producto final.

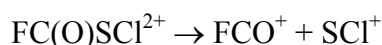
Por otro lado, en la Figura 17.10 se observan varias señales que, aunque insipientes, no llegan a definirse con claridad debido a la baja estadística lograda en su detección. Estas señales corresponden a canales de fotodisociación poco importantes y para su estudio se requeriría de mayores tiempos de adquisición de datos.

Por tanto, en una primera aproximación, se hizo foco en el análisis de seis pares de señales, las cuales cumplen con los siguientes requerimientos: buena estadística de datos y forma bien definida.

17.7.1 Fragmentaciones de dos cuerpos

De las distintas posibilidades de disociación del catión $FC(O)SCI^{2+}$ siguiendo un mecanismo de disociación de dos cuerpos, solamente se observó una doble coincidencia entre los fragmentos FCO^+ y SCI^+ . En efecto, los espectros PEPICO medidos a energías de irradiación correspondientes a las transiciones de electrones 2p

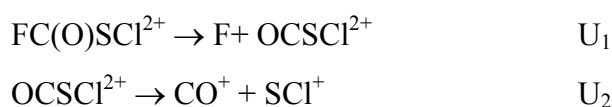
de los átomos de azufre y cloro, mostraron una señal de baja intensidad para tiempos de vuelo correspondientes a la llegada de dichos iones en coincidencia. Con el aumento de la energía de excitación esta señal se vuelve menos intensa, denotando el aumento en la importancia de procesos que involucran varios cuerpos a medida que se incrementa la energía de excitación. La señal de coincidencia mostró una pendiente con valor -1 , de acuerdo con el siguiente esquema:



17.7.2 Fragmentaciones de tres cuerpos

A) Fragmentos iónicos $m/z = 28$ a.m.u./q y $m/z = 67$ a.m.u./q:

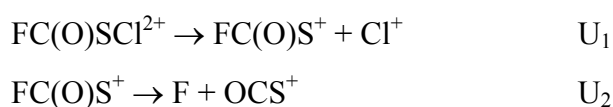
Se observó un pico de baja intensidad pero bien definido, de forma de paralelogramo, para tiempos de vuelo correspondientes a estos pares de iones. La pendiente observada en el espectro PEPIICO fue de $-1,05$. La forma del pico y su pendiente pueden ser explicadas por el siguiente mecanismo de Separación de Cargas Diferida que da origen a dichos fragmentos:



donde U es la energía liberada en cada etapa. Asumiendo que la energía liberada en la etapa correspondiente a la separación de cargas (U_2) es mayor a la energía puesta en juego en la etapa anterior (U_1), el mecanismo es similar a la disociación de dos cuerpos, con un valor de pendiente -1 .

B) Fragmentos iónicos $m/z = 35$ a.m.u./q y $m/z = 67$ a.m.u./q:

La forma observada para esta coincidencia corresponde a un paralelogramo de contornos bien definidos. El valor experimentalmente medido para la pendiente de esta coincidencia fue $-0,78$. Estos resultados pueden explicarse suponiendo un proceso inicial de separación de cargas, seguido por una pérdida de un fragmento neutro, de acuerdo al esquema de reacción del tipo Decaimiento Secundario:



donde U es la energía liberada en cada etapa. Asumiendo que la energía liberada en la etapa correspondiente a la separación de cargas (U_1) es mayor a la energía puesta en juego en la restante etapa (U_2), la pendiente calculada es $-0,76$.

Dos coincidencias mostraron un interés especial:

C) Fragmentos iónicos $m/z= 19$ a.m.u./ q y $m/z= 35$ a.m.u./ q ,

D) Fragmentos iónicos $m/z= 28$ a.m.u./ q y $m/z= 32$ a.m.u./ q .

En la Figura 17.11 se muestran los gráficos de contorno derivados del espectro PEPIICO (166,5 eV) para este par de coincidencias.

La intensidad de ambas coincidencias es elevada y las pendientes observadas fueron muy similares, respectivamente $-1,04$ y $-1,02$ para las coincidencias F^+/Cl^+ y CO^+/S^+ . Así, la primera hipótesis de trabajo que puede plantearse es la ocurrencia de un mecanismo de disociación de tres cuerpos del tipo Separación de Cargas Diferida, para el cual se esperan coincidencias con un valor de pendiente igual a -1 . Sin embargo, la aplicación de un mecanismo de disociación del tipo SCD para el $FC(O)SCI^{2+}$ es incapaz de explicar la aparición de estos iones particulares en coincidencia. Por otro lado, el otro mecanismo de disociación secuencial o en pasos típicamente invocado, el Decaimiento Secundario, predice valores de pendiente muy diferentes al valor experimental observado. Una tercera posibilidad estudiada fue la consideración de un mecanismo del tipo concertado. En particular, el planteo de un mecanismo de ruptura de tres cuerpos, con la formación de dos fragmentos iónicos y un tercer fragmento neutro que no colisiona con los fragmentos cargados ó Espectador neutral (Capítulo 14) podría explicar las pendientes observadas para estas coincidencias. Sin embargo, la forma de las coincidencias que predice este mecanismo es de tipo “ovalada”, que no parece coincidir con la forma de las coincidencias observadas en el caso del $FC(O)SCI^{2+}$. Por otro lado, el decaimiento de un ión doblemente cargado mediante la ruptura de dos enlaces en forma simultánea se considera un evento poco probable, circunscribiéndose este tipo de rupturas concertadas al caso de disociaciones de iones múltiplemente cargados (M^{+n} , $n \geq 3$). La alta intensidad observada para las coincidencias analizadas no parece corresponderse con la baja probabilidad esperada para este modelo de decaimiento en iones doblemente cargados.

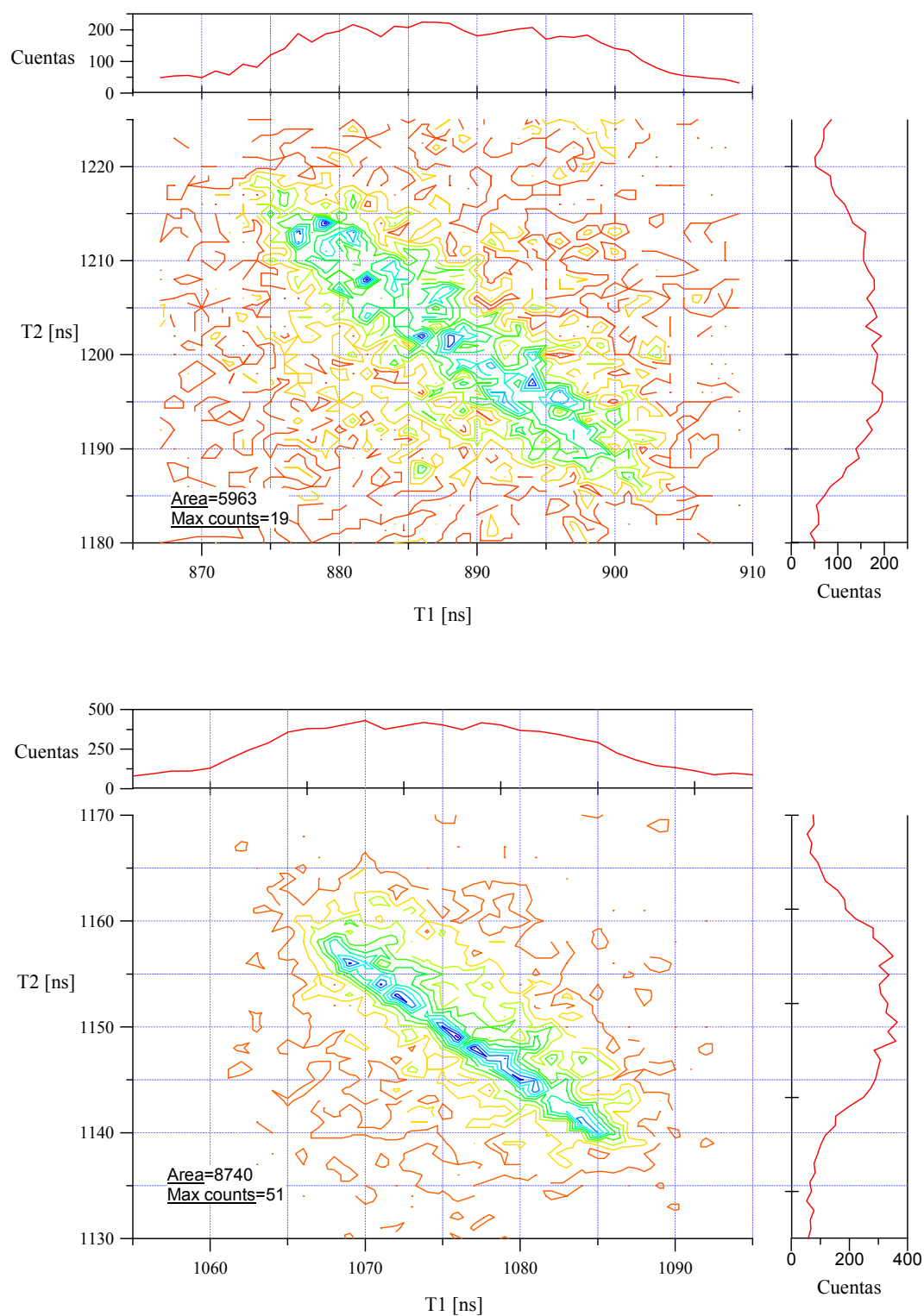


Figura 17.11. Representaciones del tipo gráficos de contorno derivadas a partir del espectro PEPICO de FC(O)SCI irradiado con fotones de 166,5 eV de energía. Gráfico superior: Coincidencia entre los iones F^+/Cl^+ . Gráfico inferior: Coincidencia entre los iones CO^+/S^+

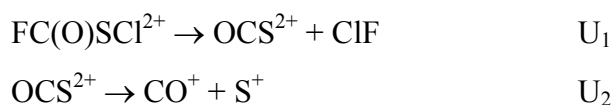
Un tipo de fenómeno frecuentemente observado en la fotofragmentación de especies iónicas es el denominado Proceso de Rearreglo, consistente en la ruptura de al menos un enlace y la concomitante formación de otro enlace. Estos procesos, comúnmente observados en espectrometría de masas con bombardeo de electrones, han sido también observados en la disociación de moléculas excitadas con fotones de distintas energías, especialmente en el caso de moléculas relativamente grandes, con muchos grados de libertad. Por ejemplo, recientemente De Souza y colaboradores han reportado la presencia de F_2^+ como un producto de Rearreglo en la fotoionización de la molécula de SiF_4 excitada con energías correspondientes al nivel 2p del átomo de silicio [10].

El siguiente mecanismo que involucra una disociación de tres cuerpos puede explicar la pendiente observada en el espectro PEPIPICO para la coincidencia entre iones F^+ y Cl^+ :



De esta manera, en el primer paso el ión molecular doblemente cargado sufre un proceso de rearreglo por el cual se forma una molécula neutra de OCS y un ión doblemente cargado ClF^{2+} . Este ión posteriormente se disocia para dar los iones de carga positiva Cl^+ y F^+ . Este último proceso está dominado por fuerzas coulombicas, U_2 es mayor que U_1 , y la forma de la coincidencia que se espera para este par de iones es igual a un mecanismo de disociación de dos cuerpos, un paralelogramo con un valor de pendiente -1 .

Similarmente, la aparición de los iones S^+ y CO^+ en coincidencia puede explicarse mediante una serie de eventos del tipo:



Mientras que el proceso de rearreglo, esto es, la ruptura y formación de enlaces, es el mismo que antes, la carga permanece en el fragmento OCS. Nuevamente, $U_2 \gg U_1$ y la forma de la coincidencia esperada para este par de iones es

un paralelogramo con una orientación de pendiente -1 en la regresión lineal T2 *versus* T1.

Un mecanismo de disociación de este tipo no había sido reportado hasta el momento, y se propone el nombre “Separación de cargas luego de un rearrreglo de iones” para su descripción.

Para el caso de OCS, Eland [11] reportó que la fotodisociación de esta molécula irradiada con fotones de 40,81 eV de energía, conduce preferentemente a la formación de iones CO^+ y S^+ según un mecanismo de disociación de dos cuerpos (pendiente -1), dando cuenta del 90% de los eventos de disociación registrados en el espectro PEPICO. Estos resultados parecen reforzar la hipótesis y los mecanismos planteados.

De acuerdo a las intensidades relativas de ambas coincidencias, el proceso de rearrreglo de iones propuesto no procede con igual probabilidad para ambos canales, siendo más intensa la coincidencia que involucra al par de iones CO^+/S^+ . Esta observación puede explicarse teniendo en cuenta que la formación de un catión del tipo OCS^{2+} está electrónicamente favorecida respecto de la formación de ClF^{2+} (por ejemplo debido efectos de resonancia electrónica). Efectivamente, como se mencionó anteriormente, la especie OCS^{2+} se observó en el espectro PEPICO del FC(O)SCI irradiado con distintas energías fotónicas, por lo que la especie es relativamente estable en una escala de tiempo del orden de microsegundos y puede detectarse utilizando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Esta observación concuerda con distintas experiencias llevadas a cabo para esta especie neutra OCS irradiada en un amplio rango de energías fotónicas y estudiada utilizando diferentes técnicas experimentales [12-15]. Por otro lado, no se detectó la presencia de señal alguna a $m/z= 27$ a.m.u./q, relación correspondiente al dicatión ClF^{2+} , por lo que esta especie, de formarse a partir de la irradiación de FC(O)SCI, es inestable en la escala de tiempo necesaria para su detección utilizando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Asimismo, no existe reportada en la literatura la detección de la especie ClF^{2+} .

17.8 El catión FC(O)SCI²⁺ en su estado electrónico de menor energía

Como se mencionó anteriormente, la forma preferida para la molécula FC(O)SCI en su estado fundamental es la conformación *syn*, con un ángulo diedro

$\delta(\text{C}(\text{O})-\text{S}\text{Cl})= 0^\circ$. Equivalentemente, el ángulo diedro alrededor del enlace C–S que forman los enlaces F–C y S–Cl es de 180 grados, con una distancia de no-enlace $\text{F}\cdots\text{Cl}$ de $4,086(10)\text{\AA}$ [2]. Así, teniendo en cuenta la estructura de la molécula en su estado fundamental, parece poco probable la ocurrencia de un rearrreglo del tipo planteado anteriormente, debido a que el proceso requiere la formación de un enlace entre los átomos de cloro y flúor, relativamente alejados uno del otro.

Para las transiciones estudiadas, la relajación electrónica de los estados de hueco de carozo 2p S, 2p Cl, 1s C, 1s O y 1s F mediante un mecanismo de decaimiento Auger normal, conduce a la formación de un catión doblemente cargado, con huecos electrónicos en las capas de valencia. Este decaimiento, denotado como tránsito Auger KVV, puede conducir a la formación de varios estados electrónicos del catión doblemente cargado. La determinación de dichos estados, está fuera de las posibilidades teóricas y experimentales con que disponemos actualmente. Sin embargo, utilizando herramientas provenientes de la mecánica cuántica, es posible investigar algunas propiedades tales como estructura, propiedades termodinámicas, vibracionales y electrónicas del estado electrónico más estable de la especie catiónica doblemente cargada $\text{FC}(\text{O})\text{SCI}^{2+}$. Se realizaron cálculos químico cuánticos utilizando el método proveniente de la teoría de perturbaciones de segundo orden en su forma irrestricta, con el conjunto de funciones bases 6-31+G* (UMP2/6-31+G*). Se optimizó la estructura y se calcularon los modos normales de vibración para la especie en su estado singlete. Este estado es enlazante, sin frecuencias imaginarias y se ubica a 27,2 eV por encima del estado fundamental de la especie neutra.

En la Figura 17.12 se muestra la estructura molecular de la especie $\text{FC}(\text{O})\text{SCI}^{2+}$ que se obtuvo mediante la utilización de cálculos químico cuánticos.

Puede observarse un cambio drástico en la estructura molecular de $\text{FC}(\text{O})\text{SCI}^{2+}$ cuando se la compara con la especie neutra en su estado fundamental. En efecto, el catión muestra una estructura molecular perteneciente al grupo de simetría C_1 , perdiendo la planaridad alrededor del enlace C–S. La orientación relativa entre los enlaces F–C y S–Cl es del tipo gauche con un ángulo diedro de $80,5^\circ$. Este cambio en la estructura molecular es bastante llamativo por cuanto la estructura molecular del estado catiónico con carga +1 retiene una estructura del tipo plana [16].

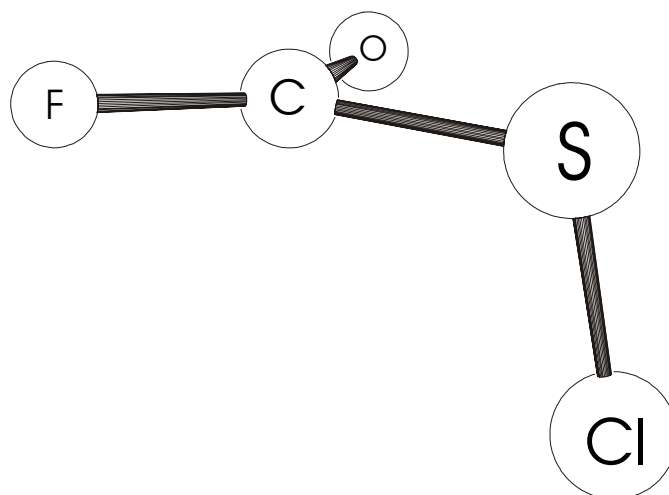


Figura 17.12. Estructura molecular de FC(O)SCI²⁺ calculada al nivel UMP2/6-31+G*

El cambio observado en la estructura del catión doblemente cargado parece respaldar el mecanismo de fotodisociación anteriormente propuesto, por cuanto un proceso de rearrreglo del catión FC(O)SCI²⁺ se ve favorecido respecto de la molécula neutra, ya que los átomos de flúor y cloro se encuentran a una distancia de no enlace sensiblemente menor (3,797 Å de acuerdo a resultados UMP2/6-31+G*) con una orientación relativa gauche.

17.9 Iones múltiplemente cargados

La detección de iones atómicos que muestran señales muy intensas en ambos espectros PEPICO y PEPIICO indica la existencia de procesos que involucran iones moleculares altamente cargados y/o canales de disociación que envuelven a más de tres cuerpos. La primera de estas hipótesis resulta reforzada por la observación en los espectros PEPICO de señales de baja intensidad correspondientes a iones doblemente cargados. Sin embargo, la asignación unívoca de este tipo de fenómenos es difícil de garantizar utilizando las técnicas de doble y triple coincidencias.

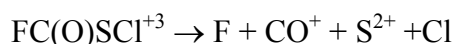
Como se discutió anteriormente a partir de la proyección del espectro PEPIICO respecto a tiempos de arribo del ión CO⁺ (Figura 17.9), es altamente probable la ocurrencia de eventos de disociación que originen los iones S⁺² y CO⁺. La inspección del espectro PEPIICO revela una señal de coincidencia muy intensa para valores de tiempo de vuelo de aproximadamente 805 ns para el primer ión (m/z= 16

a.m.u./q) y 1075 ns para el segundo de los iones ($m/z= 28$ a.m.u./q) que alcanzan el detector. La segunda de estas señales se asigna unívocamente al ión CO^+ . Por tanto, la señal a 805 nm *debe* originarse por el arribo de un ión S^{2+} .² El mapa de contorno para esta coincidencia se muestra en la Figura 17.13. La pendiente medida tiene valor de $-2,0$. Previamente al planteamiento y comparación con posibles mecanismos de disociación, la pendiente medida en los espectros debe corregirse de manera de tener en cuenta la carga (q) de los fragmentos [17], de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$p_{\text{corr}} = \frac{q_2}{q_1} p_{\text{med}}$$

donde p_{corr} y p_{med} son respectivamente las pendientes corregida y medida.

Puede plantearse un mecanismo de disociación de cuatro cuerpos del tipo Concertado a partir de un ión triplemente cargado, para el cual se espera una pendiente con un valor -1 :



Como se mencionó anteriormente, para el caso de iones M^{+n} con $n > 2$, los mecanismos de disociación están dominados por repulsiones de carga del tipo coulombicas que conducen a la atomización de la especie mediante rupturas concertadas de enlaces.

Es importante notar que la distribución temporal obtenida para la señal del ión S^{2+} es muy estrecha, denotando liberación de energías en un rango muy estrecho de valores, característicos de la formación de iones doblemente cargados.

El estudio de las características y propiedades del ión triplemente cargado, especialmente su estructura electrónica, cae fuera de los alcances de los recursos experimentales y teóricos empleados en la realización de la presente tesis de doctorado. Baste recalcar que debido al alto grado de atomización mostrado por la molécula, los procesos del tipo “Decaimiento Auger Doble” que conducen a la generación de iones triplemente cargados, son altamente probables para FC(O)SCI.

² Debe notarse que esta asignación es unívoca. En efecto, no es posible observar una doble coincidencia entre los iones CO^+ y O^+ .

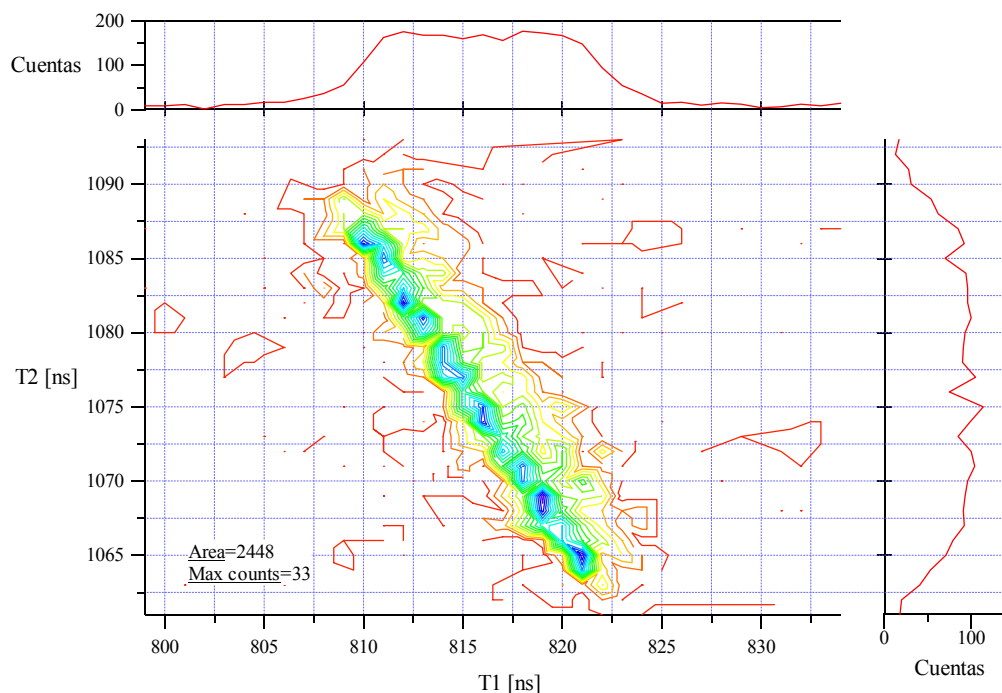


Figura 17.13. Representaciones del tipo gráficos de contorno derivadas a partir del espectro PEPICO de FC(O)SCI irradiado con fotones de 166,5 eV de energía

17.10 Conclusiones

Se obtuvo el espectro de Rendimiento Total de Iones para transiciones electrónicas relacionadas con los niveles internos 2p de los átomos de azufre y cloro, y con los niveles de carozo 1s de los átomos de carbono, oxígeno y flúor de la especie FC(O)SCI, utilizando radiación sincrotrón en el rango de energía 100-1000 eV y técnicas de detección en coincidencia. Estos resultados mostraron acuerdo general con aquellos reportados para moléculas conteniendo átomos y grupos similares y constituyen los primeros obtenidos para la familia de compuestos sulfenilcarbonílicos. La principal característica de estos espectros es la presencia de señales bien definidas a energías menores que el valor de energía de ionización, que pueden estar relacionadas con excitaciones hacia orbitales vacantes del tipo $\pi^*_{C=O}$ y $\pi^{+*}_{C=O}$, en concordancia con el espectro fotoelectrónico de la molécula.

La producción parcial de los distintos fragmentos iónicos mostró poca variación con la energía de excitación incidente sobre la muestra. En este sentido, puede descartarse la presencia del fenómeno de “fragmentación específica de sitios”

en el caso de FC(O)SCI para todo el rango de energía mencionado. Los tránsitos Auger originados en los procesos de relajación electrónica del estado de carozo excitado, conducen irremediamente a la ionización de dos electrones de valencia, mediante tránsitos del tipo KVV para ionizaciones de carozo de electrones 1s de los átomos de carbono, oxígeno y flúor, o tránsitos del tipo LVV, para ionizaciones de carozo de electrones 2p de los átomos de azufre y cloro de FC(O)SCI. De esta manera, asistida por fenómenos de deslocalización electrónica de sus electrones de valencia, la molécula pierde la memoria del sitio de ionización del proceso primario de excitación y no se prevén cambios en sus canales de ionización.

Los espectros PEPICO y PEPIPICO mostraron la presencia de iones atómicos en todo el rango de energías estudiado, revelando la importancia de procesos de ionización múltiple, que conducen a la atomización de la molécula. No obstante, mediante el análisis de los espectros de triple coincidencias PEPIPICO, fue posible la identificación de varios canales de disociación del ión doblemente cargado FC(O)SCI²⁺. Un mecanismo de disociación de dos cuerpos explica la aparición de los iones FCO⁺ y SCI⁺ en coincidencia. Además, fueron identificados mecanismos de disociación de tres cuerpos, que incluyen esquemas del tipo Separación de Cargas Diferida (coincidencia entre los iones CO⁺ y SCI⁺) y Decaimiento Secundario (coincidencia entre los iones Cl⁺ y OCS⁺).

Por último, se propone la ocurrencia de un nuevo mecanismo de disociación de tres cuerpos consistente en una primera etapa que involucra un rearrreglo iónico seguido de una separación de cargas. Este mecanismo, denominado “Separación de cargas luego de un rearrreglo de iones” explica la aparición y la forma de las dobles coincidencias que presentan los pares de iones CO⁺/S⁺ y Cl⁺/F⁺.

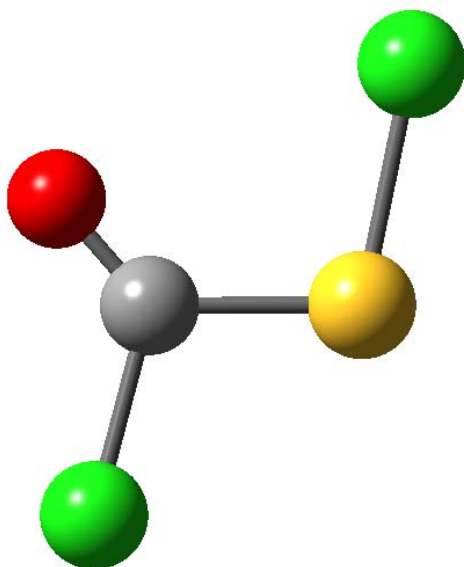
17.11 Referencias

- [1] Della Védova, C. O., Conformational Study of Monothioformic Acid, HC(O)SH. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, 22, 291-295.
- [2] Mack, H.-G.; Oberhammer, H.; Della Védova, C. O., Conformational Properties and Gas-Phase Structure of (Fluorocarbonyl)sulfenyl Chloride, FC(O)SCI. Electron Diffraction, Vibrational Analysis, and ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, (11), 4238-4241.

-
- [3] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Boese, R., Structural analysis, matrix Raman spectra, syn-anti photoisomerization and pre-resonance Raman effect of fluorocarbonylsulphenyl chloride, FC(O)SCL. *J. Mol. Struct.* **1999**, 513, 101-108.
- [4] Della Védova, C. O. Estudios espectroscópicos de infrarrojo y Raman en compuestos moleculares. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1983.
- [5] Della Védova, C. O.; Haas, A., Synthese und Charakterisierung von Halogencarbonuylmercapto-Verbindungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 145-151.
- [6] Svensson, S.; Naves de Brito, A.; Keane, M. P.; Correia, N.; Karlsson, L., Observation of an energy shift in the S_{2p_{3/2}}-S_{2p_{1/2}} spin-orbit splitting between x-ray photoelectron and Auger-electron spectra for the H₂S molecule. *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 6441-6443.
- [7] von Niessen, W.; Fougère, S. G.; Janvier, D.; Klapstein, D., The photoelectron spectrum of cyanofornyl fluoride. *J. Mol. Struct.* **1992**, 265, (1-2), 133-142.
- [8] Ibuki, T.; Okada, K.; Saito, K.; Gejo, T., Molecular size effect on the site-specific fragmentation of N and O K shell excited CH₃OCOCN and CH₃OCOCH₂CN molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, 107, (1), 39-47.
- [9] Okada, K.; Tanimoto, S.; Morita, T.; Saito, K.; Ibuki, T.; Gejo, T., Molecular Size Effect on the Site Dependent Photofragmentation of N and O K-Shell Excited CH₃CO(CH₂)_nCN (n = 0-3). *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, (41), 8444-8448.
- [10] Santos, A. C. F.; Lucas, C. A.; de Souza, G. G. B., Dissociative photoionization of SiF₄ around the Si 2p edge: a new TOFMS study with improved mass resolution. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, 114-116, 115-121.
- [11] Eland, J. H. D., The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPIPICO. *Mol. Phys.* **1987**, 61, 725.
- [12] Delwiche, J.; Hubin-Franskin, M.-J.; Guyon, P.-M.; Nenner, I., Autoionization of OCS by threshold photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, (8), 4219-4227.
- [13] King, G. C.; Yench, A. J.; Lopes, M. C. A., Threshold photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, 114-116, 33-40.

-
- [14] Siggel, M. R. F.; Field, C.; Saethre, L. J.; Borve, K. J.; Thomas, T. D., High resolution photoelectron spectroscopy of sulfur 2p electrons in H₂S, SO₂, CS₂, and OCS. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, (20), 9035-9039.
- [15] Jonathan, P.; Hamdan, M.; Brenton, A. G.; Willett, G. D., Translational spectroscopy of the triatomic dications CO₂⁺², OCS²⁺ and CS₂⁺². *Chem. Phys.* **1988**, 119, (1), 159-170.
- [16] Della Védova, C. O.; Furlong, J. J. P.; Mack, H.-G., Experimental and theoretical evidence of decrease of both the enthalpy difference and the isomerization barrier of some thioester compounds when the molecular ion is formed. *J. Mol. Struct.* **1994**, 317, (1-2), 165-169.
- [17] Hansen, D. L.; Cotter, J.; Fisher, G. R.; Leungk, K. T.; Martin, R.; Neill, P.; Perera, R. C. C.; Simon, M.; Uehara, Y.; Vanderford, B.; Whitfield, S. B.; Lindle, D. W., Multi-ion coincidence measurements of methyl chloride following photofragmentation near the chlorine K-edge. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1999**, 32, 2629-2647.

18. CLORURO DE CLOROCARBONILSULFENILO, ClC(O)SCl



18.1 Motivación

Los resultados obtenidos en el estudio de la molécula FC(O)SCI utilizando radiación sincrotrón y técnicas de detección de iones en coincidencias mostrados en el capítulo anterior, resultaron un estímulo para la realización de nuevas experiencias en compuestos similares. En efecto, resulta interesante poder lograr una sistematización de resultados para la familia de compuestos sulfenilcarbonílicos que incluya tanto las propiedades electrónicas de capas internas como el estudio de los canales de fotodisociación iónica que siguen a la excitación electrónica. Avanzando en este sentido, en esta etapa de consolidación de resultados, es deseable la realización de experiencias en compuestos de baja complejidad. Se eligió el cloruro de clorocarbonilsulfenilo, CIC(O)SCI, una especie penta-atómica, estable desde el punto de vista químico e íntimamente relacionada con FC(O)SCI. Otra ventaja que presenta esta molécula es que las propiedades de su estado electrónico fundamental, tales como la estructura molecular (fase gaseosa y cristalina), conformación y propiedades vibracionales son perfectamente conocidas.

18.2 Introducción

El CIC(O)SCI se obtiene a partir de la hidrólisis ácida de perclorometil mercaptan, CCl₃SCI [1] y constituye el compuesto de partida para la síntesis de la mayoría de los restantes miembros de la familia de compuestos sulfenilcarbonílicos [2-4] mediante la denominada “química de Haas”.

Las propiedades estructurales y conformacionales de CIC(O)SCI son perfectamente conocidas. Un estudio temprano de su estructura mediante la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa [5] mostró que la molécula presenta una estructura plana con simetría C_s y una conformación del tipo syn (orientación relativa del doble enlace C=O synperiplanar respecto al simple enlace S–Cl). Según estos autores, no pudo descartarse la presencia de pequeñas cantidades de un segundo conformero presumiblemente del tipo gauche. El análisis de los espectros vibracionales (IR(gas) y Raman(liquido)) de CIC(O)SCI mostraron acuerdo con la presencia del conformero syn a temperatura ambiente [6]. Posteriores cálculos químico cuánticos al nivel de aproximación MP4/6-31G**//HF/6-31G** confirmaron

la preferencia del conformero *syn* como la forma de menor energía de CIC(O)SCI y predijeron la existencia de un segundo conformero estable en la superficie de energía potencial, con una diferencia de energía $\Delta E = E_{\text{anti}} - E_{\text{syn}} = 3,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ [7]. Estos resultados condujeron a una reinterpretación de la función de distribución radial obtenida mediante la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa, obteniéndose mejores resultados en el proceso de refinamiento con el agregado de una concentración relativa del 1(3) % de la forma *anti* [8]. La estructura cristalina de la sustancia muestra la presencia de la forma más estable [9]. Recientes estudios llevados a cabo mediante la técnica de matrices a temperaturas criogénicas de una muestra de CIC(O)SCI diluida en argón, reconfirmaron la predominancia de la forma *syn*. Cuando una matriz de este tipo se somete a irradiación con luz UV-Visible, se observa una interconversión de los rotámeros *syn* y *anti* [10], más aún, la fotodescomposición de la molécula conduce a la formación de los productos de descomposición CO y SCl₂ y el radical CICOS·, con la subsiguiente descomposición para dar ya sea una molécula de OCS ó un radical ClCO· y átomos de cloro ó azufre, respectivamente.

18.3 Estructura electrónica

La interpretación de los espectros electrónicos de electrones de capas internas requiere el conocimiento de la disposición y simetría de los orbitales desocupados de la capa de valencia de la molécula en estudio. El espectro UV-Visible de CIC(O)SCI en estado gaseoso ha sido estudiado anteriormente [11], reportándose la presencia de dos bandas de absorción ubicadas a 220 nm ($\epsilon_{293^\circ\text{C}} = 4300 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 300 nm ($\epsilon_{293^\circ\text{C}} = 120 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), las cuales fueron tentativamente asignadas a las transiciones electrónicas $\pi_{\text{C=O}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$ y $n_{\text{S}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$, respectivamente ($n_{\text{S}} \equiv \text{lp}_{\text{S}}$, orbital no enlazante formalmente centrado en el átomo de azufre, ocupado por electrones pares libres). Esta última banda corresponde a la transición de un electrón desde el Orbital Molecular Ocupado de Mayor energía (HOMO), localizado en un orbital par libre del átomo de azufre hacia el Orbital Molecular Desocupado de Menor energía (LUMO) del grupo carbonilo. Esta descripción fue complementados con resultados obtenidos a partir de cálculos semiempíricos [11]. No se reportaron estudios posteriores

experimentales ni teóricos que confirmen estos resultados. Desafortunadamente, el espectro fotoelectrónico del ClC(O)SCl no ha sido medido hasta el momento.

Tomando en consideración las similitudes entre los cloruros de fluoro y clorocarbonilsulfenilo, pueden anunciarse algunas características de la estructura electrónica de la capa de valencia de ClC(O)SCl:

- 1) Los orbitales ocupados más externos deben corresponder a orbitales moleculares no enlazantes, ocupados por electrones del tipo pares libres. Dentro de estos pares libres, tal como fue asumido en la interpretación del espectro UV-Visible, es probable que el orbital HOMO corresponda al orbital par libre con simetría π centrado en el átomo de azufre ($lp\pi_S$).
- 2) La planaridad de la molécula en su estado electrónico fundamental debe promover el mezclamiento de orbitales de similar energía y simetría, conduciendo a la deslocalización de los orbitales más externos sobre toda la molécula.

A fin de chequear estas hipótesis, se realizaron cálculos químico cuánticos al nivel MP2/6-31+G* para el conformero más estable *syn* ClC(O)SCl. Los resultados acerca de la estructura y propiedades vibracionales concuerdan con otros previamente obtenidos utilizando diferentes niveles de aproximación teórica [7, 9]. Los orbitales ocupados con mayor energía son del tipo no enlazantes, siendo $lp\pi_S$ el orbital ocupado de mayor energía. Empero, se observó una discrepancia acerca de la naturaleza del orbital desocupado de menor energía, LUMO, que a diferencia de lo supuesto en la asignación del espectro UV-Visible, no correspondería a un orbital del tipo $\pi^*_{C=O}$, sino al orbital antienlazante σ^*_{C-S} . A pesar de esta discrepancia, es posible que las asignaciones realizadas para las bandas observadas en el espectro UV-Visible sean correctas, debido a la baja probabilidad de transición esperada para excitaciones involucrando electrones originariamente ubicados en orbitales $lp\pi_S$ ó $\pi_{C=O}$ y el orbital HUMO σ^*_{C-S} .

18.4 Estados catiónicos de menor energía

A partir de la experiencia adquirida en el estudio de FC(O)SCl, resulta claro la importancia del conocimiento de las características estructurales, energéticas y

electrónicas de las especies cargadas en su estado enlazante de menor energía. De acuerdo con el método de cálculo de perturbaciones de segundo orden MP2 utilizando el conjunto de funciones base 6-31+G*, los estados catiónicos enlazantes con carga 1+ y 2+ de menor energía para la especie CIC(O)SCI, se encuentran respectivamente a 9,90 y 25,71 eV por encima del valor correspondiente al mínimo de energías del estado neutro (conórmero *syn* CIC(O)SCI). Estas formas corresponden a especies enlazantes, sin frecuencias vibracionales imaginarias. En la Figura 18.1 se muestra en forma esquemática la estructura molecular y las distancias de enlace calculadas para estas especies.

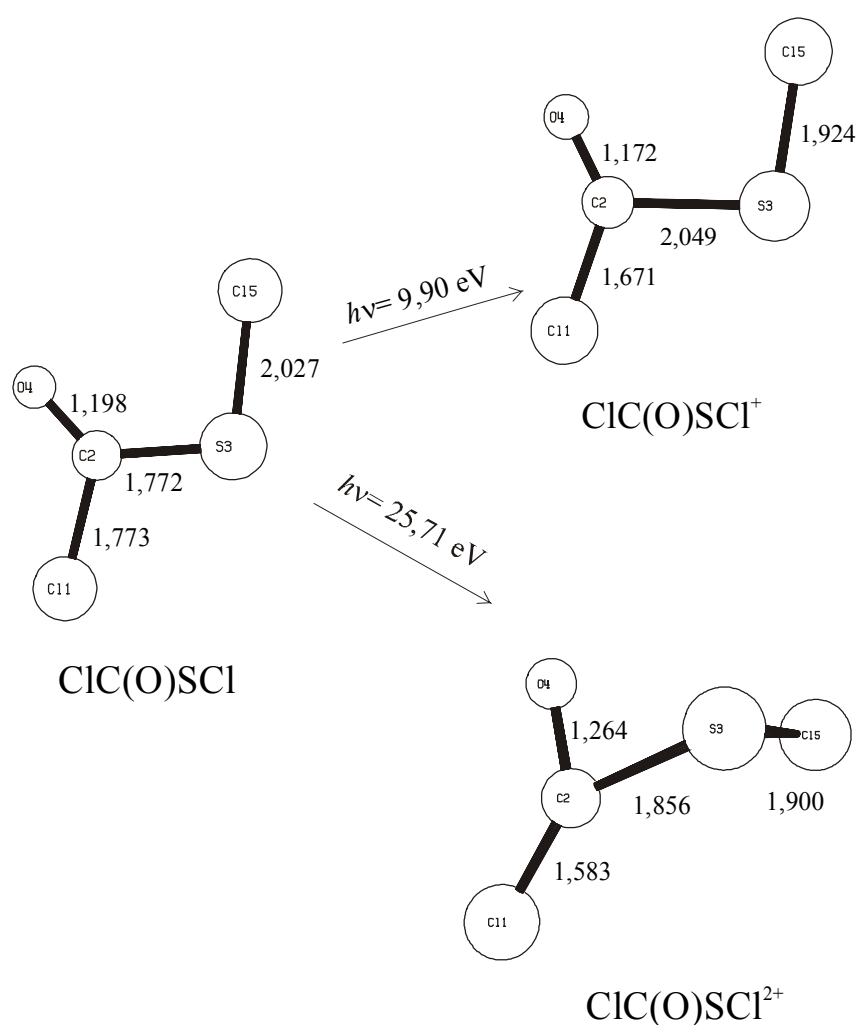


Figura 18.1. Representación esquemática de CIC(O)SCI en su estado fundamental neutro (izquierda) y sus estados simple (derecha y arriba) y doblemente (derecha y abajo) cargados. Las distancias de enlace y energías de ionización adiabáticas se calcularon al nivel de aproximación UMP2/6-31+G*

Al igual que lo reportado para el caso de FC(O)SCI y otras moléculas de la familia de los sulfenilcarbonilos [12], la planaridad de la molécula se retiene luego de la remoción de un electrón. Los ángulos de enlace no muestran una variación importante con la ionización. No obstante, se observaron cambios importantes de distancias de enlace, primordialmente el enlace central C–S que sufre una elongación de aproximadamente 0,28 Å, mientras las restantes distancias de enlace disminuyen. Por otra parte, se encontraron importantes cambios estructurales entre la molécula en el estado fundamental y el estado catiónico doblemente cargado. Así, el CIC(O)SCI²⁺ deja de poseer una estructura plana, y adquiere un ángulo diedro $\delta(\text{CIC-SCl})= 82,7^\circ$, valor muy cercano al calculado para el análogo FC(O)SCI²⁺ al mismo nivel de aproximación ($\delta(\text{FC-SCl})= 80,5^\circ$).

Las cargas atómicas de Mulliken calculadas para la forma neutra y las formas catiónicas de carga 1+ y 2+ están listadas en la Tabla 18.1. Luego de una ionización simple, la carga positiva se concentra principalmente sobre el átomo de azufre, aunque se observa un importante aumento de la carga atómica de los átomos de cloro. Esta tendencia se mantiene para la formación de la especie doblemente cargada. Estos cambios encontrados en la distribución de la carga atómica con los procesos de ionización acuerdan con la descripción de deslocalización electrónica esperada para la especie.

Tabla 18.1. Cargas atómicas de Mulliken para la forma neutra y catiónicas con carga 1+ y 2+ de CIC(O)SCI, calculadas al nivel de aproximación UMP2/6-31+G*

	Átomo					CAT ^a
	Cl(1)	C	O	S	Cl(5)	
CIC(O)SCI	0,015	0,215	-0,406	0,302	-0,126	0
CIC(O)SCI ⁺	0,277	0,209	-0,260	0,654	0,120	+1
$\Delta q(1)$ ^b	0,262	-0,006	0,146	0,352	0,246	+1
CIC(O)SCI ²⁺	0,611	0,297	-0,287	1,044	0,335	2+
$\Delta q(2)$ ^c	0,596	0,082	0,119	0,742	0,461	2+

^a CAT: Carga atómica total. ^b $\Delta q(1)= q_{(\text{CIC(O)SCI}^+)} - q_{(\text{CIC(O)SCI})}$. ^c $\Delta q(2)= q_{(\text{CIC(O)SCI}^{2+})} - q_{(\text{CIC(O)SCI})}$. Para la numeración de los átomos ver Figura 18.1.

18.5 Espectro de rendimiento total de iones

El espectro de rendimiento total de iones de CIC(O)SCL obtenido en el rango de energías comprendido entre 155 y 250 eV se muestra en la Figura 18.2. El umbral de ionización correspondiente a electrones ubicados en el nivel 2p del átomo de azufre se observa a una energía de aproximadamente 177,8 eV. Por debajo de este valor aparecen una serie de señales estructuradas, caracterizadas por un grupo de señales a energías de irradiación fotónica de 164,3, 165,7, 167,0 y 168,8 eV. La forma general de la estructura y los valores de energía encontrados son muy similares y evocan al espectro de FC(O)SCL. Es factible que las señales más intensas, localizadas a 165,7 y 167,0 eV correspondan a transiciones que involucran un desdoblamiento espín-órbita del término 2p del átomo de azufre en los correspondientes niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, la diferencia entre las bandas asignadas al desdoblamiento espín órbita (acoplamiento de Russell-Sanders) fue de 1,3 eV, coincidente con el valor encontrado en el caso del FC(O)SCL. En la especie sulfuro de hidrógeno, H₂S, el valor reportado a partir de medidas de espectros XPS para este desdoblamiento es de 1,201(6) eV [13]. No obstante debe mencionarse que de acuerdo con la respectiva degeneración de cada nivel ($2J+1$), las bandas originadas en tránsitos electrónicos involucrando estados finales con niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ deben guardar una relación de intensidades 2:1.

Por otro lado, la región correspondiente a energías de ionización de electrones 2p del átomo de cloro mostró un borde de ionización aproximadamente a 211 eV, sin que tenga relacionada ninguna estructura fina. Este comportamiento es similar al observado para FC(O)SCL. La resolución alcanzada por el sistema de detección no permitió la observación de transiciones electrónicas desde orbitales 2p de los dos átomos de cloro no equivalentes de CIC(O)SCL. Finalmente, aproximadamente a 228,0 eV puede observarse la presencia de una banda débil, superpuesta con la zona del continuo de la ionización de electrones 2p del átomo de cloro. Esta banda está relacionada con transiciones electrónicas de electrones 2s del átomo de azufre.

Se obtuvo el espectro de rendimiento total de iones para de la excitación de electrones 1s del átomo de carbono utilizando energías de radiación incidente en el rango 280-340 eV. El espectro obtenido entre 280-305 eV se muestra en la Figura 18.3. Se observan dos bandas muy claramente definidas, centradas en 286,4 y 290,0 eV. Probablemente estas bandas sean originadas por transiciones de electrones que ocupan originariamente niveles de carozo del átomo de carbono hacia orbitales del

tipo π^*_{CO} y σ^*_{CO} . No fue posible determinar con exactitud el valor de energía correspondiente al potencial de ionización.

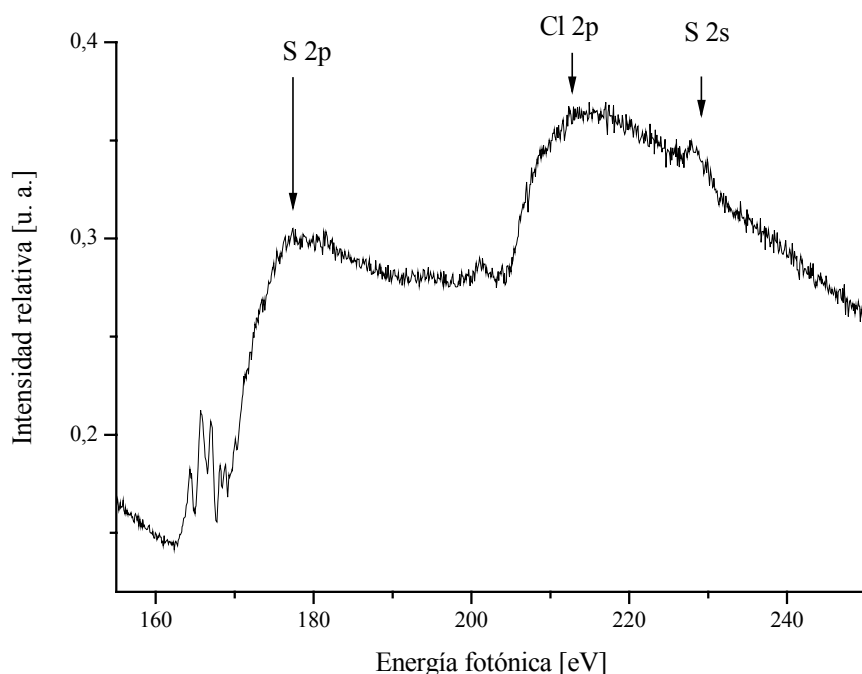


Figura 18.2. Espectro de rendimiento total de iones para CIC(O)SCI en la región S y Cl 2p

Se obtuvo el espectro de rendimiento total de iones para la región de energía fotónica entre 520 y 550 eV, correspondiente a transiciones asociadas con electrones internos del átomo de oxígeno, que se muestra en la Figura 18.4. Se muestra también el correspondiente espectro de rendimiento total de electrones. A partir de este último, se estimó una energía de ionización para los electrones internos de caroso O 1s de 535,3 eV. Por debajo de este umbral de ionización se detectó la presencia de dos bandas bien definidas a 528,2 y 532,1 eV. La primera de ellas, una banda muy intensa, se asignó a una transición $C1s \rightarrow \pi^*_{CO}$, mientras que la banda centrada en 532,1, de menor intensidad, se asignó a una transición $C1s \rightarrow \sigma^*_{CO}$. La diferencia de energía entre estas transiciones, 3,9 eV concuerda con aquella encontrada para transiciones de electrones internos del átomo de carbono hacia los mismos orbitales vacantes.

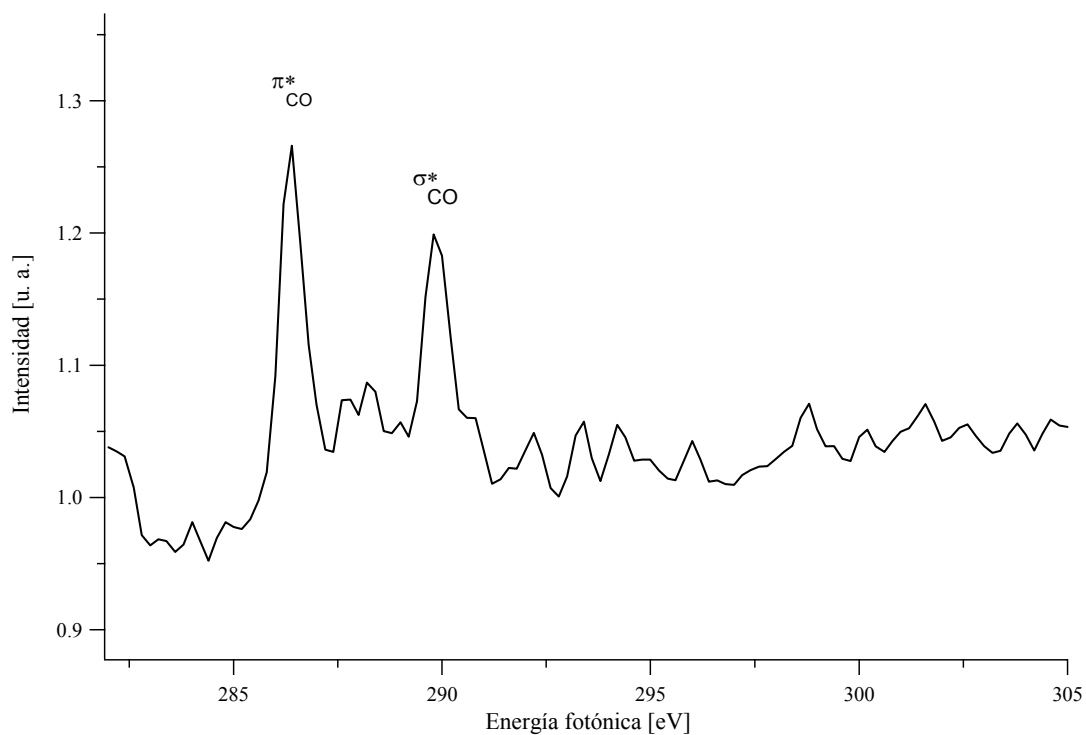


Figura 18.3. Espectro de rendimiento total de iones para CIC(O)SCI en la región del C 1s

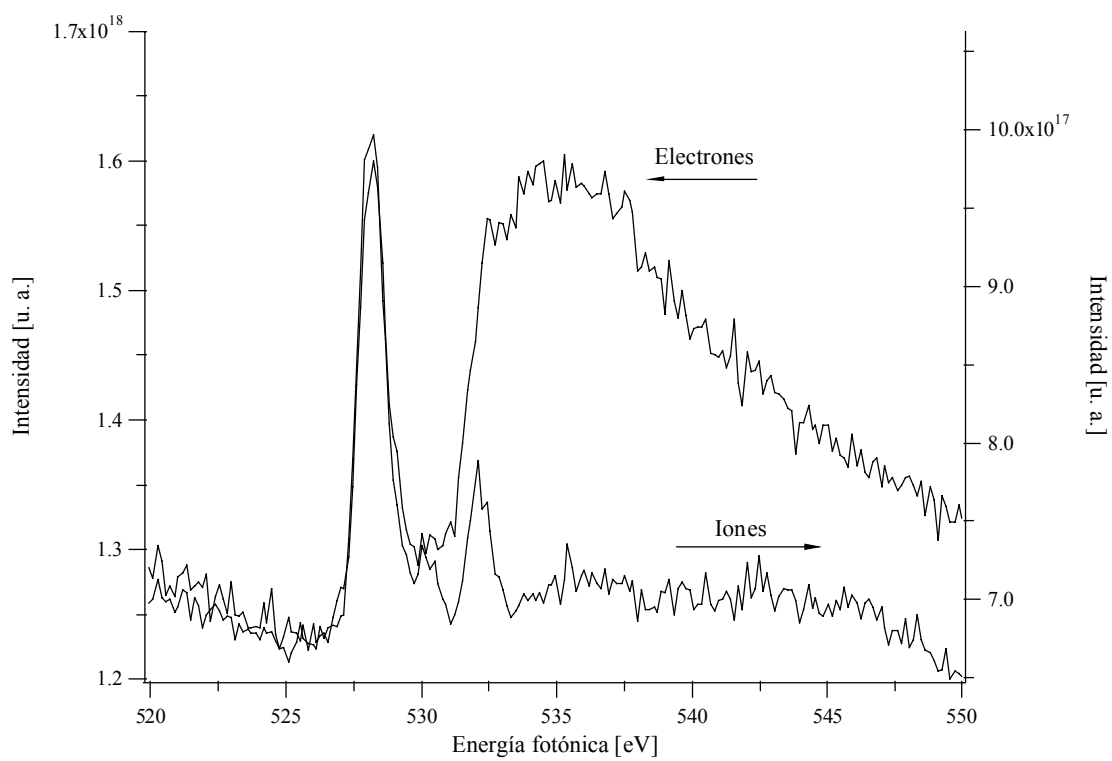


Figura 18.4. Espectro de rendimiento total de iones para CIC(O)SCI en la región del O 1s

18.6 Espectros PEPICO

18.6.1 Fotofragmentación siguiendo excitaciones electrónicas de capas de valencia

De manera de estudiar los procesos de fragmentación que siguen la ionización de electrones de valencia de CIC(O)SCI, se obtuvieron espectros PEPICO para valores de energías fotónicas de 21,2 y 158,0 eV, mostrados en la Figura 18.5. La primera de estas energías corresponde a la radiación de resonancia emitidas por lámparas de He(I) comúnmente utilizadas en experiencias de espectroscopia fotoelectrónica, por lo que se espera que los presentes resultados puedan utilizarse en futuras investigaciones.

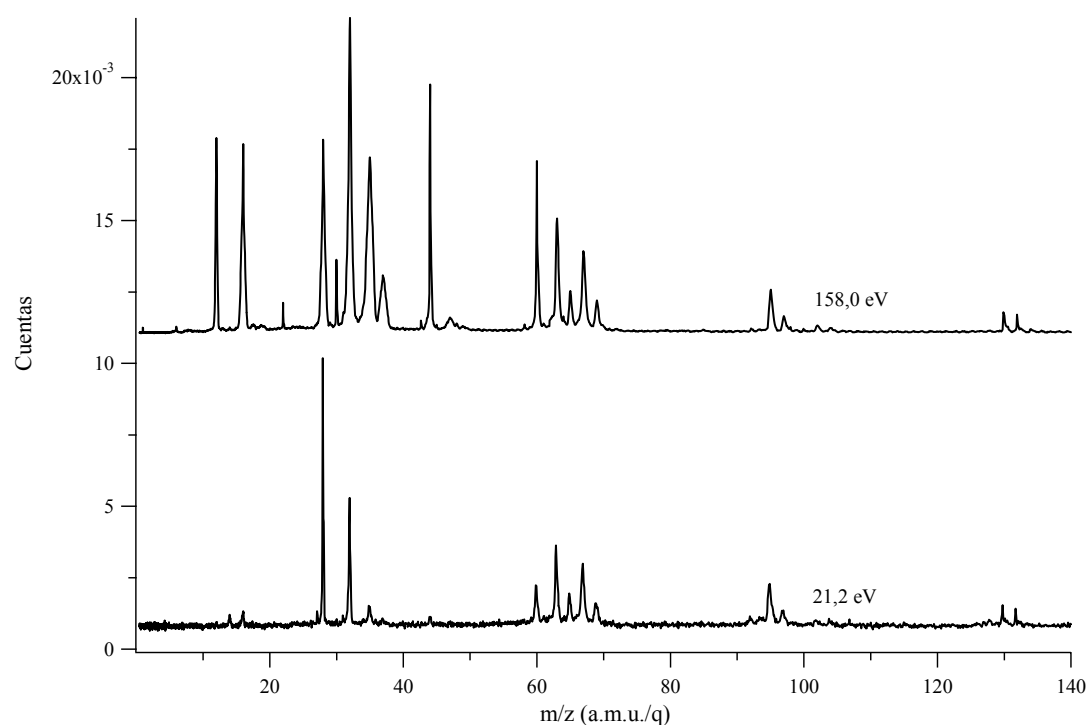
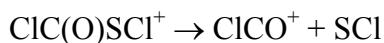
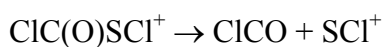


Figura 18.5. Espectros PEPICO del CIC(O)SCI medidos a 21,2 y 158,0 eV, siguiendo ionizaciones de electrones de valencia.

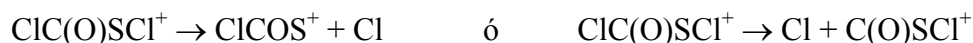
De acuerdo con los resultados derivados de cálculos químico cuánticos, el proceso de irradiación de una muestra de CIC(O)SCI con fotones de 21,2 eV es incapaz de producir iones doblemente cargados ($EI^{ad} = 25,7$ eV, UMP2/6-31+G*). Se espera entonces que los procesos de fragmentación observados se deban sólo a canales de disociación involucrando al ión molecular $CIC(O)SCI^+$. Por otro lado, el

espectro PEPICO obtenido a 158,0 eV contiene aportes de procesos de fotofragmentación originados a partir de iones doblemente cargados originados por eventos de ionización doble o autoionización de electrones de valencia. Cabe enfatizar que este valor de energía fotónica (158,0 eV) es definitivamente menor a la energía requerida para la observación de transiciones Auger (las transiciones envolviendo electrones 2p del átomo de azufre aparecen a energías mayores que 160 eV). Por tanto, este espectro provee una referencia importante respecto al patrón de fragmentación asociado con canales de disociación específicos originados por la excitación o ionización de electrones internos y posterior decaimiento Auger.

El espectro PEPICO a 21,2 eV resulta dominado por una señal muy intensa a una relación masa/carga, $m/z=28$ a.m.u./q, correspondiente al ión CO^+ . El ión padre se observa como una señal poco intensa, pero definida, a 130 a.m.u./q, con la relación isotópica esperada por la presencia del isótopo natural ^{37}Cl . Similarmente a lo reportado para el caso de la molécula FC(O)SCI , la resolución utilizada para la medida de los espectros masa de tiempo de vuelo permitió la identificación de aportes isotópicos, especialmente aquellos debidos a la presencia de fragmentos conteniendo ^{37}Cl , facilitando la identificación de los mismos. En este sentido, se observó un grupo de señales a 63 (65) y 67 (69) a.m.u./q, asignadas respectivamente a los fragmentos CICO^+ y CIS^+ . La explicación más natural para la aparición de este par de iones corresponde a un proceso de disociación de dos cuerpos a partir de la ruptura del enlace central C–S del ión molecular y la respectiva pérdida de fragmentos neutros CICO y SCI :



Se observó una señal a 95 a.m.u./q (fragmento M^+-35) correspondiente a la pérdida de un átomo de cloro. Por otro lado, la aparición de una señal muy poco intensa para valores de $m/z=35$ a.m.u./q evidencia la presencia de pequeñas cantidades de iones Cl^+ . Se debe hacer notar que los procesos de ruptura de enlace que conducen a la pérdida de un átomo de cloro pueden generar ambos iones CIC(O)S^+ o C(O)SCI^+ , dependiendo del átomo de cloro expulsado:



La técnica PEPICO requiere la ocurrencia de una de estas posibilidades, pero no es capaz de resolver cual de ellas es responsable de la aparición del fragmento M^+ –35.

Por último, se observan señales correspondientes a los iones OCS^+ y S^+ , respectivamente a valores de 60 y 32 a.m.u./q. Los iones C^+ y O^+ aparecen en el espectro PEPICO medido a 21,2 eV como señales de muy baja intensidad a 12 y 16 a.m.u./q respectivamente. Es improbable que a estas energías fotónicas (relativamente bajas) ocurran mecanismos de disociación que conduzcan a la atomización de la especie. Estas bandas pueden deberse a procesos de ionización originados por la incidencia de energías fotónicas correspondientes a componentes de radiación armónicas de orden superior no filtrados por el monocromador utilizado en el línea TGM.

Conjuntamente con las señales presentes en el espectro tomado a 21,2 eV, se observó la aparición de varias señales nuevas en el espectro PEPICO medido a 158,0 eV. La señal correspondiente al fragmento $m/z=32$ a.m.u./q (S^+) resultó la más intensa, con importantes aportes de las señales correspondientes a los restantes fragmentos atómicos con carga +1 (C^+ , O^+ , Cl^+). La señal debida al CO^+ continuó mostrando una importante contribución y se observaron señales intensas para relaciones carga/radio iguales a 44 y 60 a.m.u./q, asignadas respectivamente a los fragmentos SC^+ y OCS^+ . Pudo identificarse asimismo la presencia de estos fragmentos doblemente cargados (SC^{2+} y OCS^{2+}) a valores de $m/z=22$ y 30 a.m.u./q respectivamente, mostrando formas de picos muy angostas, típicas de fragmentos iónicos con poca energía por encima del umbral de formación.

La identificación de canales de disociación específicos para la formación de estos iones se vuelve una cuestión difícil de resolver mediante la utilización de espectroscopia PEPICO como única herramienta experimental. Mientras la observación de fragmentos a $m/z=95$, 63 y 67 a.m.u./q puede explicarse mediante procesos de disociación de dos cuerpos del ión padre simplemente cargado, la naturaleza y distribución de los restantes fragmentos observados indican que CIC(O)SCI exhibe una atomización importante aún para energías fotónicas por debajo del umbral de ionización de electrones 2p del átomo de azufre.

18.6.2 Fotofragmentación siguiendo excitaciones electrónicas de niveles S 2p y Cl 2p

En la Figura 18.6 se muestran los espectros de coincidencias PEPICO obtenidos irradiando la muestra gaseosa de ClC(O)SCI con fotones de energías próximas al umbral de ionización de electrones inicialmente localizados en orbitales 2p del átomo de azufre. Se midieron espectros PEPICO a energías resonantes con las transiciones observadas en el espectro de rendimiento total de iones (Figura 18.2). Se obtuvieron también espectros PEPICO utilizando energías de irradiación correspondientes a valores netamente fuera de resonancia electrónica, típicamente 10 eV por debajo y 50 eV por encima del valor de energía del borde de ionización correspondiente.

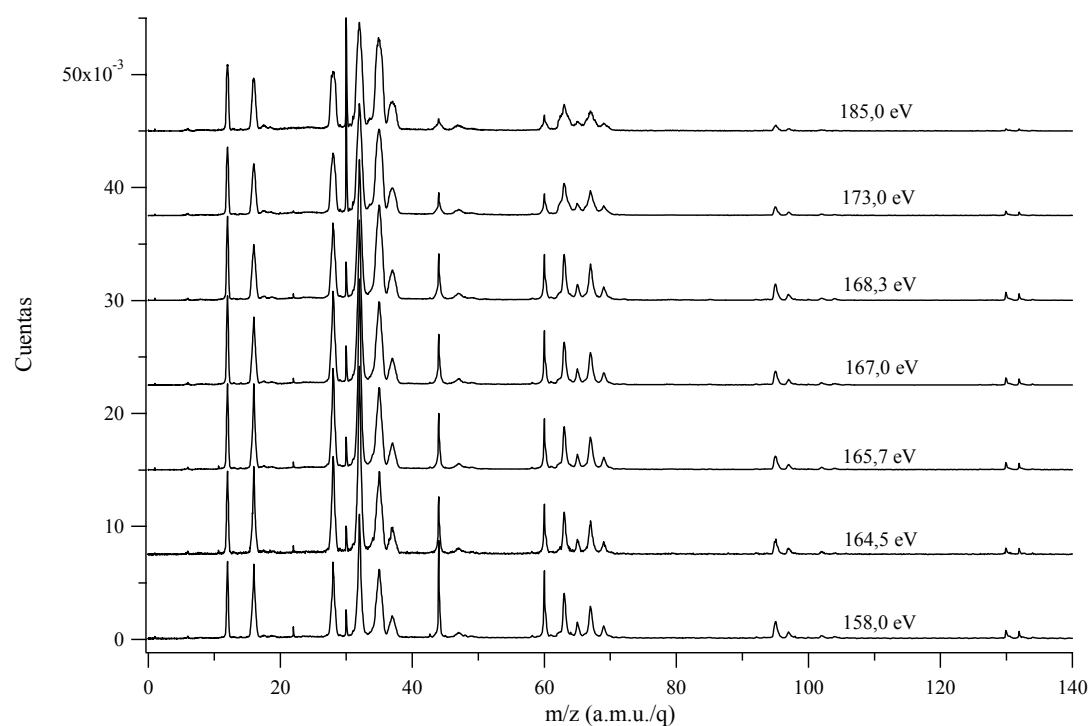


Figura 18.6. Espectros PEPICO del ClC(O)SCI medidos a energías resonantes relacionadas con las transiciones S 2p.

Asimismo, se integraron las señales de los iones más importantes para todas las energías fotónicas. En la Tabla 18.2 se muestran los valores relativos del área de cada señal según la variación de la energía fotónica en el rango comprendido entre 158 y 305 eV.

Análogamente a los espectros PEPICO de las capas de valencia, el patrón de fragmentación observado en ambos umbrales de ionización del cloro y azufre, está

dominado por señales que aparecen a relaciones masa/carga de 12, 16, 28, 32 y 35 a.m.u./q, las cuales contribuyen con una intensidad mayor al 10%. Nuevamente, se observa una importante contribución de señales correspondientes a los fragmentos atómicos simplemente cargados. Un segundo grupo de señales menos intensas aparece cerca de 60 a.m.u./q y comprende a los fragmentos OCS^+ (60 a.m.u./q), CICO^+ (63 a.m.u./q), SCI^+ (67 a.m.u./q) y los respectivos análogos con el isótopo ^{37}Cl , a 65 y 69 a.m.u./q. La intensidad de la señal a $m/z=44$ a.m.u./q disminuye con el aumento de la energía fotónica. El ión molecular CIC(O)SCI^+ aún se observa como una señal de baja intensidad a energías correspondientes al borde de ionización de electrones 2p del átomo de azufre, y tiene una contribución despreciable para valores de energía fotónica por encima de este valor.

Tabla 18.2. Señales iónicas integradas de los espectros PEPICO obtenidos para las diferentes energías alrededor de las transiciones S 2p, Cl 2p y C 1s y O 1s de CIC(O)SCI

		m/z (a.m.u./q)											
		12 (C ⁺)	16 (O ⁺)	28 (CO ⁺)	30 (OCS ²⁺)	32 (S ⁺)	35 (Cl ⁺)	44 (CS ⁺)	60 (OCS ⁺)	63 (CICO ⁺)	67 (SCI ⁺)	95 (M ⁺ -35)	130 (M ⁺)
Energía Fotónica (eV)	158,0	9,2	12,5	10,9	1,9	18,5	16,5	5,1	3,9	4,4	3,9	1,6	0,34
	164,5	9,4	11,5	12,7	1,8	24,0	16,7	3,4	2,7	3,5	3,4	1,1	0,31
	165,7	9,4	11,5	12,7	1,8	24,1	16,7	3,2	2,6	3,7	3,4	1,1	0,31
	167,0	9,8	11,1	12,7	2,1	23,3	17,2	3,2	2,7	3,7	3,4	1,1	0,31
	168,3	9,1	10,3	11,3	2,0	21,1	20,6	3,1	2,6	4,0	3,8	1,2	0,34
	173,0	8,6	9,9	11,7	4,9	21,6	21,0	1,9	1,7	3,9	3,4	0,7	0,21
	185,0	8,7	10,1	11,8	4,7	22,0	22,8	1,5	1,4	3,4	3,0	0,5	0,11
	206,7	9,5	11,5	10,8	3,6	19,5	26,3	1,4	1,3	2,6	2,4	0,3	-
	255,0	9,3	11,3	9,7	2,0	17,9	30,8	1,2	1,6	2,0	2,2	0,2	-
	288,0	11,4	14,3	9,8	2,0	17,2	27,9	1,3	1,5	1,9	1,7	0,16	-
	305,0	12,3	15,5	9,3	2,3	17,5	27,3	1,1	-	1,3	1,4	1,5	0,18

Mediante integración de las señales correspondientes en el rango 150-320 eV, se obtuvieron los espectros de rendimiento parcial de iones para los fragmentos S^+ , Cl^+ , CICO^+ y SCI^+ (Figura 18.7). Puede observarse claramente que para valores de energías por debajo del umbral de ionización de electrones 2p del átomo de azufre la señal correspondiente al ión S^+ es la señal más intensa (Tabla 18.2), mientras que a medida que la energía de excitación aumenta, se intensifica la señal debida al catión Cl^+ , resultando la señal más importante del espectro PEPICO para valores de energías por encima del umbral de ionización de electrones S 2p. Teniendo en cuenta que en el espectro PEPICO medido a bajas energías de excitación ($h\nu=21,2$ eV) no hay contribución alguna de señal a $m/z=35$ a.m.u./q, existen razones para suponer que la

generación de iones Cl^+ debe necesariamente involucrar la disociación de la especie doblemente cargada. No obstante, debe hacerse notar que la observación en el espectro PEPICO de señales con relaciones m/z iguales a M^+-35 y 35 no puede deberse a un mismo evento.¹ Por tanto, la aparición de señales correspondientes a los iones CIC(O)S^+ o C(O)SCI^+ implica la ocurrencia de un mecanismo de disociación de dos cuerpos como el planteado con anterioridad.

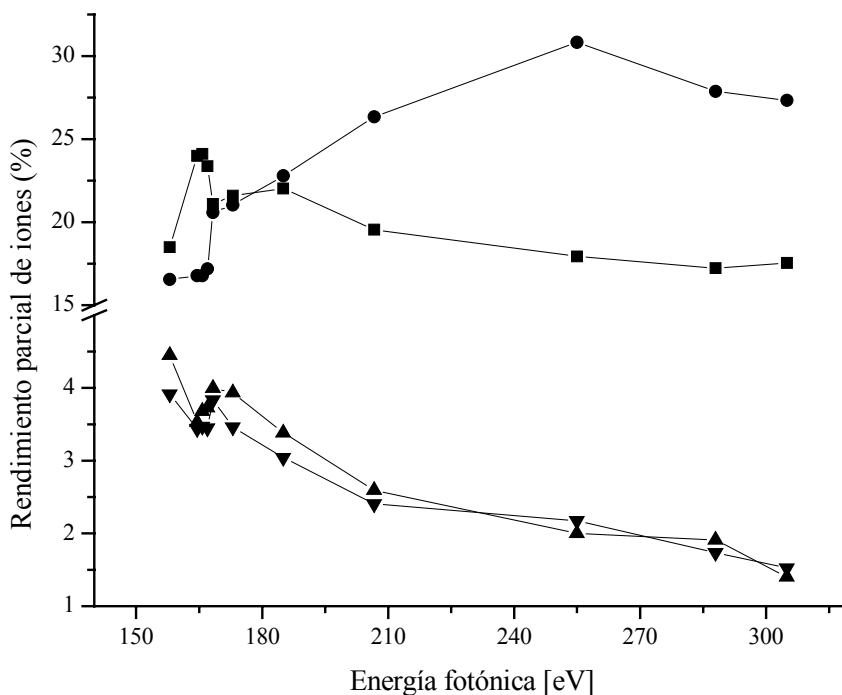


Figura 18.7. Espectro de rendimiento parcial de iones para fragmentos de CIC(O)SCI alrededor de los umbrales de ionización de electrones 2p de los átomos de azufre y cloro. Notación: —■— $m/z=32$ a.m.u./q (S^+), —●— $m/z=35$ a.m.u./q (Cl^+), —▲— $m/z=63$ a.m.u./q (CICO^+) y —▼— $m/z=67$ a.m.u./q (SCI^+)

Resulta interesante que las intensidades de las señales correspondientes a los fragmentos CICO^+ y SCI^+ son casi iguales y muestran un comportamiento similar con la variación de la energía fotónica. Como se comentó anteriormente, estos iones pueden originarse a partir del ión molecular con carga 1+ mediante un mecanismo de

¹ El espectro PEPICO sólo detecta el ión más liviano generado en un evento de disociación de dos cuerpos del tipo $\text{CIC(O)SCI}^{+2} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{C(O)SCI}^+$ (ó CIC(O)S^+).

disociación de dos cuerpos con retención de la carga positiva en uno de los fragmentos. En vista de las intensidades medidas, no parece existir una preferencia marcada para la formación de alguno de estos iones en particular para este rango de energías de excitación. Reforzando esta hipótesis, conviene hacer notar que la detección del ión SCI^+ en el espectro PEPICO sólo puede explicarse mediante un mecanismo como el propuesto.

Se aumentó la energía de la radiación incidente hasta alcanzar el umbral de ionización de electrones 2p de los átomos de cloro. Los espectros PEPICO obtenidos en esta zona de energía se muestran en la Figura 18.8. Respecto de los espectros obtenidos anteriormente para la zona del S 2p, puede observarse una disminución en la intensidad de las señales a 44 y 60 a.m.u./q y un aumento en la intensidad de las señales debidas a la detección de iones Cl^+ y OCS^{2+} . Por otro lado, se observa un ensanchamiento de los picos ubicados a 63 y 67 a.m.u./q, y la desaparición de los picos asignados al ión molecular y a la especie M^+-35 . Estas observaciones ponen de manifiesto la ocurrencia de procesos de ionización múltiple para estos valores de energía, los que dejarían fragmentos iónicos con un exceso de energía cinética residual manifestada en el ensanchamiento de los picos en el espectro PEPICO. Asimismo, la observación de una señal intensa correspondiente al ión OCS^{2+} puede entenderse como debida al aumento de la sección eficaz de captura para la formación de iones múltiplemente cargados con el aumento de la energía de la radiación incidente.

Como se mencionó con anterioridad, la señal debida a los iones Cl^+ resulta ser la más intensa para valores de energías por encima del umbral de ionización de electrones 2p del átomo de azufre, llegando a significar el 32 % (suma de contribuciones $^{35}\text{Cl}^+$ y $^{37}\text{Cl}^+$) de la producción total de iones. Este efecto de incremento en la producción de iones Cl^+ puede estar relacionado con la importancia de procesos de mecanismo de decaimiento Auger, especialmente para energías cercanas a los tránsitos electrónicos involucrando electrones 2p del átomo de cloro. En efecto, de acuerdo al modelo de carozos equivalentes (regla “Z+1”), la ionización de estos electrones para ambos átomos de cloro en CIC(O)SCI debería conducir a estados excitados del tipo disociativo. La falta de resolución de ambas transiciones en el espectro de producción total de iones en esta región (Figura 18.2) impide un estudio más profundo acerca de la naturaleza de los orbitales antienlazantes $\sigma_{\text{S-Cl}}^*$ y $\sigma_{\text{Cl-C}}^*$,

que probablemente sean las excitaciones principales que dan origen al incremento en la señal de los iones Cl^+ .

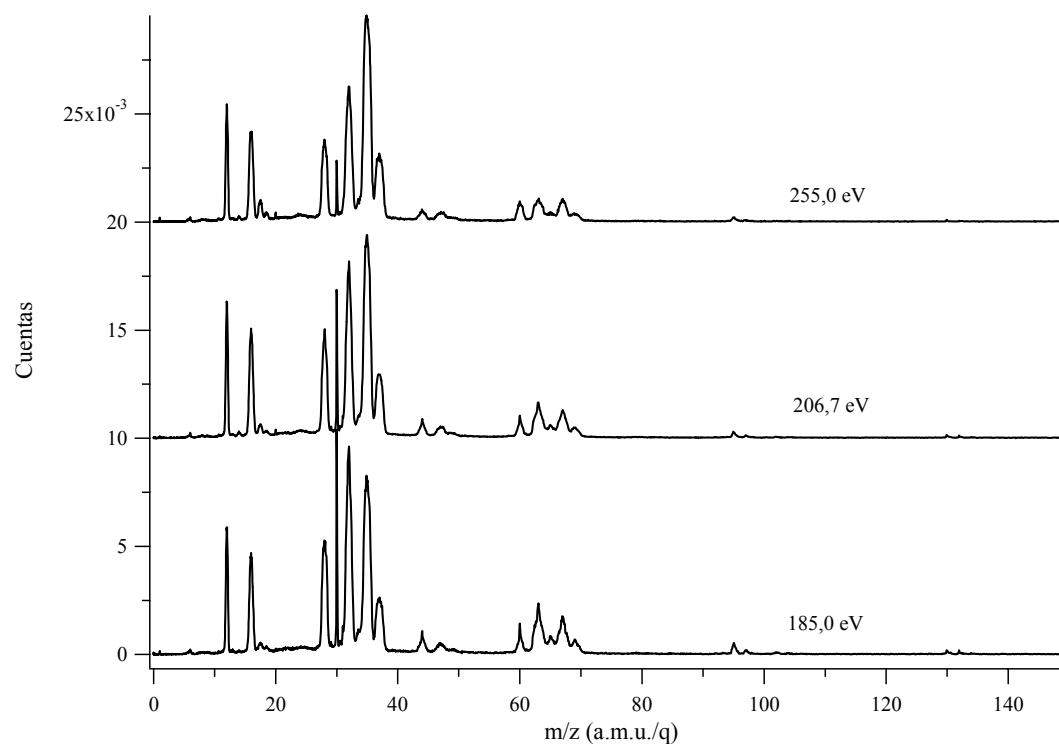


Figura 18.8. Espectros PEPICO de CIC(O)SCI medidos a energías resonantes relacionadas con las transiciones Cl 2p

18.6.3 Fotofragmentación siguiendo excitaciones electrónicas de niveles C 1s y O 1s

En la Figura 18.9 se muestran los espectros de coincidencias PEPICO obtenido irradiando la muestra gaseosa de CIC(O)SCI con fotones de energías 286,0 y 290,0 eV, correspondientes a tránsitos involucrando electrones 1s del átomo de carbono y 530,0 y 532,0 eV correspondientes a transiciones involucrando electrones de carozo del átomo de oxígeno.

Los espectros obtenidos en estas zonas de alta energía resultaron muy similares entre sí, caracterizándose por la presencia de señales poco resueltas, debido a un ensanchamiento y a la pérdida de simetría de los picos. Como ejemplo de esta pérdida de resolución, conviene notar el solapamiento de los picos debidos a los iones $^{35}\text{Cl}^+$ y $^{37}\text{Cl}^+$. Aparte del aporte del ión CO^+ , los espectros están dominados por fragmentos iónicos que corresponden a los átomos con carga +1. Las señales

observadas previamente para relaciones de $m/z > 60$ a.m.u./q se muestran como señales de muy baja intensidad y poco resueltas. La falta de resolución en los espectros PEPICO en esta zona del espectro hace infructuoso el cálculo del área debajo de los picos.

Se observó la presencia de una nueva señal centrada en valores de $m/z = 17,5$ a.m.u./q, denotando la formación de la especie doblemente cargada Cl^{2+} . Así, para energías fotónicas altas, se postula la ocurrencia de eventos de disociación electrónica conducentes a la formación de iones moleculares múltiplemente cargados.

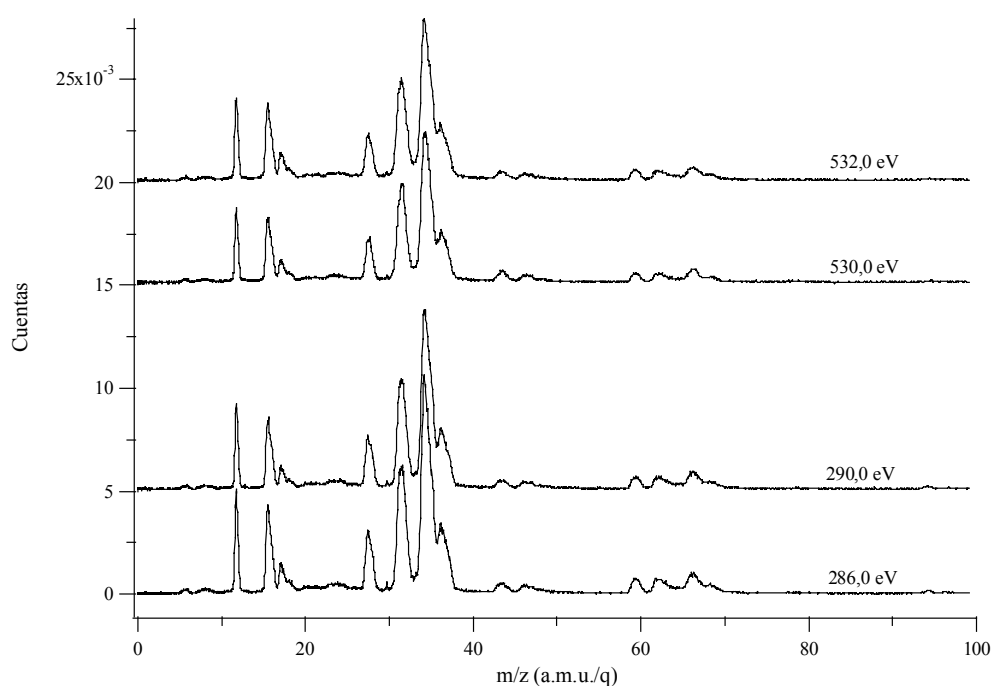


Figura 18.9. Espectros PEPICO de CIC(O)SCI medidos a energías resonantes correspondientes a las transiciones C 1s y O1s

18.6.4 Fragmentación específica de sitio

Si se toma en cuenta el amplio rango de energías estudiado, y la concomitante excitación electrónica de varios niveles electrónicos internos de CIC(O)SCI, los espectros PEPICO son muy similares entre sí. En este sentido, puede afirmarse que la molécula no muestra la presencia de procesos de fragmentación que constituyan canales de disociación preponderantes para una energía dada. En efecto, los cambios encontrados en los espectros PEPICO pueden entenderse teniendo en cuenta otros

factores, especialmente la apertura de nuevos canales de disociación con el aumento de la energía de la radiación incidente. El comportamiento encontrado para CIC(O)SCI es en este sentido similar al originariamente descrito para FC(O)SCI, sin que parezcan ocurrir efectos originados por la especificidad del sitio de ionización en la fragmentación de estas moléculas.

Nuevamente, si se supone que la relajación de los estados de hueco de carozo de CIC(O)SCI procede a partir de un mecanismo de desexcitación Auger, esta desexcitación conduce a la eliminación de dos electrones de niveles de valencia, del tipo KVV (para procesos que involucran electrones C 1s y O 1s) ó LVV (para procesos que involucran electrones S 2p y Cl 2p). La estructura molecular plana de CIC(O)SCI favorece la deslocalización electrónica de los electrones de valencia, especialmente aquellos de simetría π , sobre toda la molécula. De esta manera, el estado final alcanzado luego del tránsito Auger puede corresponder a la ionización de electrones de valencia que se encuentran deslocalizados sobre la molécula y de esta manera se pierde la “memoria” del sitio inicial de creación del hueco electrónico que da inicio al proceso de fragmentación.

18.7 Espectros PEPICO

Se midieron los espectros de coincidencia triple PEPICO a energías correspondientes a la mayoría de las transiciones electrónicas observadas en el rango 100-1000 eV. Este rango de energías incluye fenómenos de excitación de electrones 2p de los átomos de cloro y azufre y de electrones 1s de los átomos de carbono y oxígeno. Se obtuvieron también los espectros correspondientes para valores de energías por encima y por debajo de tales resonancias. Se realizó un primer análisis teniendo en cuenta la cantidad y tipo de señales aparecidas en los espectros tomados a distintas energías. Como se comentó para el caso de los espectros PEPICO, para energías correspondientes a niveles K, la resolución de los picos es pobre y la estadística de datos conseguida es baja. Los restantes espectros PEPICO mostraron poca variación con la energía de los fotones incidentes. Así, en la discusión que sigue, se ha tomado en consideración aquellos espectros que mostraron mejor conteo estadístico de datos.

La proyección en los ejes T1 y T2 del espectro PEPICO obtenido irradiando la muestra con fotones de energía igual a 168,3 eV se muestra en la Figura 18.10. Los fragmentos más pesados observados en esta proyección corresponden a los iones CICO^+ y SCI^+ , que aparecen como señales de baja intensidad en el dominio de tiempos T2, a aproximadamente 1610 y 1660 ns, respectivamente. Es importante notar que no se observa señal para tiempos correspondientes al arribo del fragmento con masa igual a $M-35$ y carga +1. Este hecho reconfirma que el pico observado a 95 a.m.u./q en el espectro PEPICO *debe* originarse a partir de un ión molecular simplemente cargado. Como corolario extra de esta observación, puede descartarse el canal de disociación de dos cuerpos para producir los pares de iones $\text{Cl}^+/\text{CIC(O)S}^+$ y $\text{Cl}^+/\text{C(O)SCI}^+$.

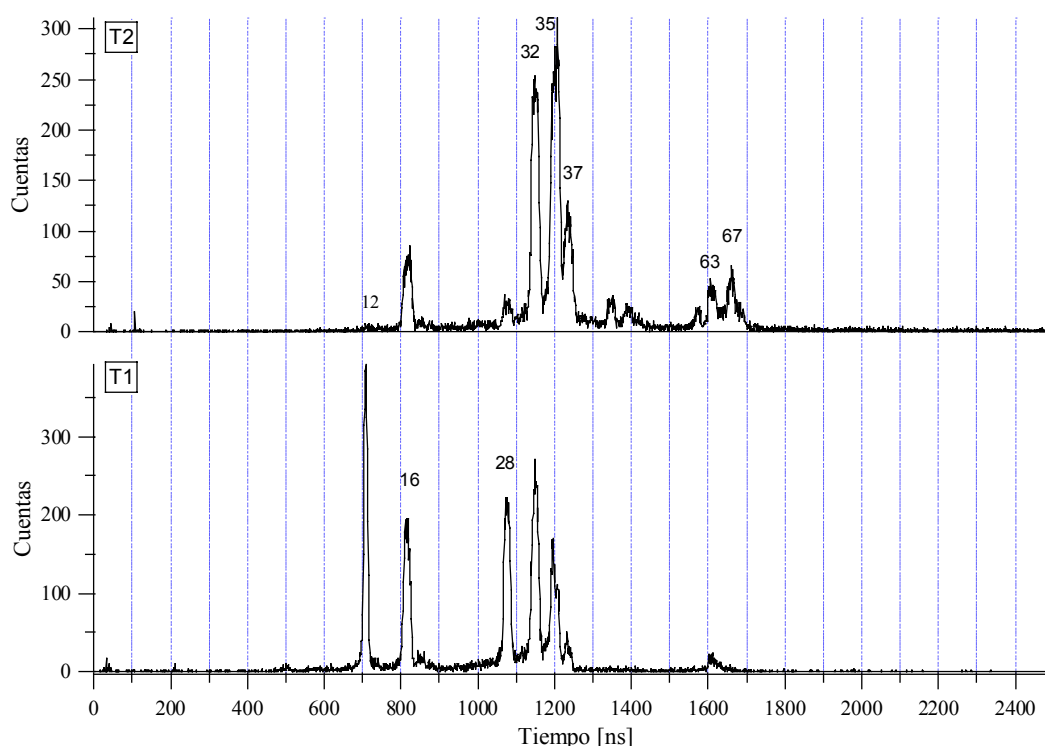


Figura 18.10. Proyección en los ejes T1 y T2 del espectro PEPICO de CIC(O)SCI medido a 168,3 eV. Se indican los valores de m/z de las señales principales

Asimismo, se observa en la Figura 18.10 la presencia de una pequeña señal a tiempos de vuelo correspondientes al ión CICO^+ en la proyección sobre el eje T1 (1610 ns). La especie iónica SCI^+ es el único fragmento que puede originar una doble

coincidencia con el $CICO^+$ y aparecer en el dominio de tiempo T2. Por tanto, en esta primera etapa de análisis se puede plantear la hipótesis de la presencia de un mecanismo de disociación de dos cuerpos a partir del $CIC(O)SCI^{2+}$ mediante la ruptura del enlace C-S.

De manera similar a lo encontrado en el espectro de dobles coincidencias de $FC(O)SCI$, existe una contribución importante a tiempos de vuelo correspondientes al arribo de un ión con relación $m/z= 16$ a.m.u./q en la proyección sobre el eje T2, con dos posibles asignaciones: O^+ o S^{2+} . Debe notarse que la única posibilidad de detección de O^+ en el dominio T2 es generación de la dupla C^+/O^+ , ya que para $CIC(O)SCI$, el catión C^+ corresponde al único fragmento más liviano que el catión O^+ . Posteriores análisis del espectro PEPICO en dos dimensiones arrojarán luz acerca de la señal detectada en T2 a estos tiempos de vuelo.

La señal centrada en aproximadamente 1080 ns corresponde al arribo de iones con una relación $m/z= 28$ a.m.u./q, unívocamente asignada al ión CO^+ y posee una contribución importante en el dominio T1. No obstante, es bastante desconcertante la detección de una pequeña señal a similares tiempos en T2 ya que la detección de CO^+ en este dominio no tiene sentido físico para la especie $CIC(O)SCI$.² Esta última señal debe corresponderse con eventos que generan iones S o Cl doblemente cargados o procesos que involucren la formación de tres fragmentos iónicos (triples coincidencias abortadas).

Los fragmentos más livianos C^+ y O^+ , aparecen como señales intensas en la proyección del espectro sobre el eje temporal T1. En virtud de lo expresado en el párrafo precedente, la señal centrada en 805 ns aún en el eje T1 puede corresponder tanto a iones O^+ como a iones S^{2+} . Los iones S^+ y Cl^+ se producen en eventos disociativos para los cuales pueden ser ya sea el ión más liviano o bien el más pesado, situación que se evidencia por la observación de señales en ambos dominios temporales T1 y T2 de la Figura 18.10.

Tomando como punto de partida el análisis de las proyecciones del espectro PEPICO, el paso siguiente consiste en el estudio completo del espectro PEPICO mediante la identificación y análisis de intensidad y forma de las coincidencias

² A partir de $CIC(O)SCI^{2+}$ es imposible la existencia de un mismo evento de fragmentación que genere un ión de carga +1 y masa menor a 28 a.m.u./q en coincidencia con CO^+ . Obviamente C^+ y O^+ están excluidos ya que forman parte del catión CO^+ .

observadas. En la Figura 18.11 se muestra el aspecto del espectro PEPIPICO de CIC(O)SCI medido a una energía de irradiación de 168,3 eV.

18.7.1 Mecanismos de disociación.

Como se explicó en Capítulo 14 de esta tesis de doctorado, la determinación de los mecanismos de fotodisociación se lleva a cabo mediante la comparación entre la forma de la señal de coincidencia observada y la predicha de acuerdo a un modelo de disociación supuesto.

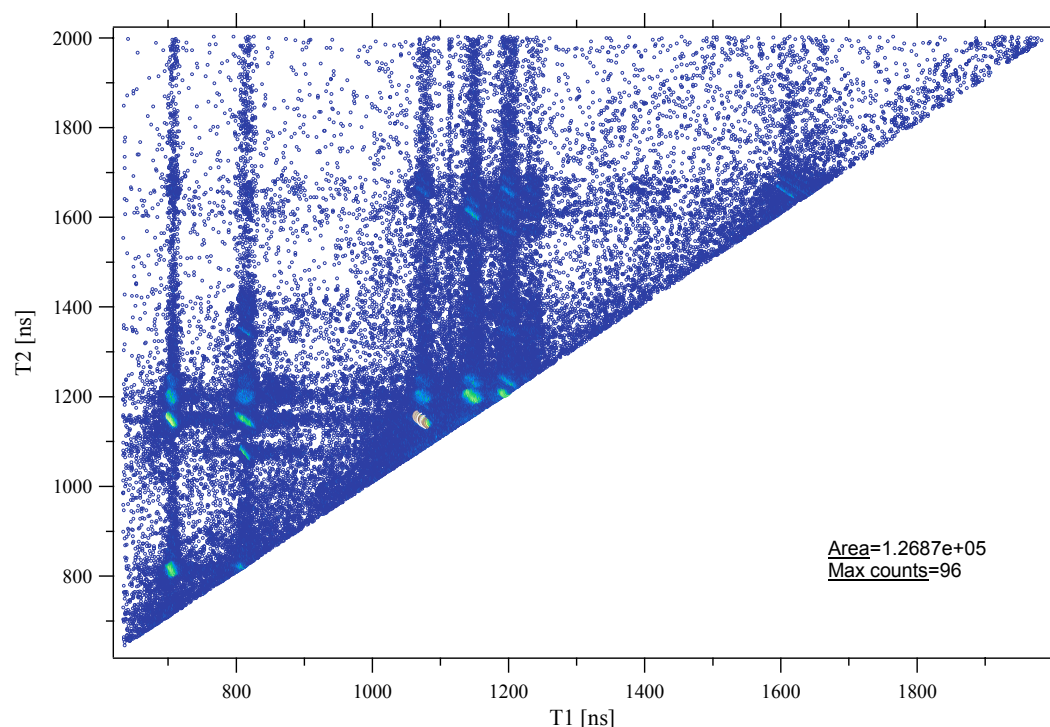


Figura 18.11. Vista general del espectro PEPIPICO de CIC(O)SCI medido a una energía de irradiación de 168,3 eV

De manera similar a lo encontrado para FC(O)SCI, puede observarse en la Figura 18.11 la presencia de varias coincidencias correspondientes al arribo del ión C^+ como primer fragmento ($T1 \approx 705$ ns). Por ejemplo, aquellas a tiempos de vuelo correspondientes a una relación $m/z = 16$ a.m.u./q, a tiempos $T2$ de 815 ns (O^+ y/o S^{2+}) y a los pares de iones C^+/S^+ son muy intensas ($T2 \approx 1150$ ns), de forma oval y contornos poco definidos, mientras que la coincidencia C^+/Cl^+ es de menor intensidad y muestra una forma de tipo circular. Como se discutió anteriormente, la alta

intensidad de las señales correspondientes a fragmentos atómicos observados en los espectros PEPICO, es un indicio claro acerca de la importancia de procesos de atomización, originados por mecanismos de disociación de iones múltiplemente cargados que además pueden involucran varios cuerpos. Asimismo, una coincidencia doble entre fragmentos livianos puede explicarse mediante la ocurrencia de una serie de modelos de mecanismos de disociación típicos, resultando muy difícil la asignación de uno de estos mecanismos en particular. Así, es probable que la forma de una coincidencia doble de este tipo se deba a la superposición de señales provenientes de diferentes mecanismos de disociación con idéntico producto final. Un problema similar se observó para islas correspondientes a las dobles coincidencias CO^+/Cl^+ y S^+/Cl^+ , que presentaron formas de paralelogramos muy distorsionados, sin contornos definidos. Estos fenómenos están relacionados con la presencia de dos átomos de cloro no equivalentes en CIC(O)SCI . En este caso, distintos eventos pueden originar los pares de iones mencionados siguiendo mecanismos que involucran uno u otro átomo de cloro, por lo que la forma de la coincidencia será el resultado de la superposición de disociaciones no equivalentes con idénticos productos finales.

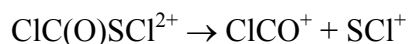
Por otro lado, en la Figura 18.11 se observan varias señales que, aunque insipientes, no llegan a definirse con claridad debido a la baja estadística lograda en su detección. Estas señales corresponden a canales de fotodisociación poco importantes y para su estudio se requeriría de mayores tiempos de adquisición de datos. Por tanto, en una primera aproximación, se analizaron las coincidencias que cumplen con ambos requerimientos: buena estadística de datos y forma bien definida.

18.7.1.1 Fragmentaciones de dos cuerpos.

La dinámica de fragmentación de dos cuerpos para CIC(O)SCI muestra un comportamiento análogo al encontrado para el caso de FC(O)SCI . Así, de las distintas posibilidades de disociación del catión CIC(O)SCI^{2+} siguiendo un mecanismo de este tipo, solamente se observó una doble coincidencia entre los fragmentos CICO^+ y SCI^+ . En efecto, los espectros PEPICO medidos a energías de irradiación correspondientes a las transiciones de electrones 2p de los átomos de azufre y cloro, mostraron una señal de baja intensidad para tiempos de vuelo correspondientes a la llegada de dichos iones en coincidencia. Con el aumento de la energía de excitación,

esta señal desaparece, denotando una mayor importancia de procesos que involucran varios cuerpos a medida que se aumenta la energía de excitación.

La señal de coincidencia que aparece a tiempos de vuelo $T1 \approx 1610$ ns y $T2 \approx 1660$ ns muestra una forma típica de “cigarro”, con una pendiente de valor -1 , de acuerdo con el siguiente esquema:

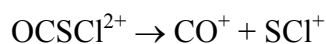
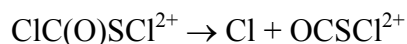


18.7.1.2 Fragmentaciones de tres cuerpos.

Se observa una serie de coincidencias entre iones con tiempos de arribo $T1$ correspondientes a un rango de valores m/z entre 28 y 35 a.m.u./q (CO^+ , S^+ y Cl^+) e iones con tiempos de arribo $T2$ en el rango de valores m/z entre 60 y 67 a.m.u./q (OCS^+ , CICO^+ y SCI^+). Se espera *a priori* un total de cinco dobles coincidencias entre estos iones (CO^+/SCI^+ , S^+/CICO^+ , Cl^+/OCS^+ , $\text{Cl}^+/\text{CICO}^+$ y Cl^+/SCI^+), todas ellas fueron observadas como islas de baja intensidad, con formas bien definidas en el espectro de dobles coincidencias. Una vista ampliada del espectro PEPIPICO para la zona de tiempos de vuelo correspondiente ($1050 \text{ ns} < T1 < 1350 \text{ ns}$, $1450 \text{ ns} < T2 < 1750 \text{ ns}$) se muestra en la Figura 18.12.

A) Fragmentos iónicos $m/z = 28$ a.m.u./q (CO^+) y $m/z = 67$ a.m.u./q (SCI^+)

Se observa un pico de baja intensidad pero bien definido, de forma de paralelogramo, para tiempos de vuelo correspondientes a estos pares de iones. La pendiente observada en el espectro PEPIPICO fue de $-1,0$. La forma del pico y su pendiente puede ser explicada por el siguiente mecanismo de Separación de Cargas Diferida que da origen a dichos fragmentos:



Similar coincidencia y mecanismo de disociación fueron hallados para el FC(O)SCI .

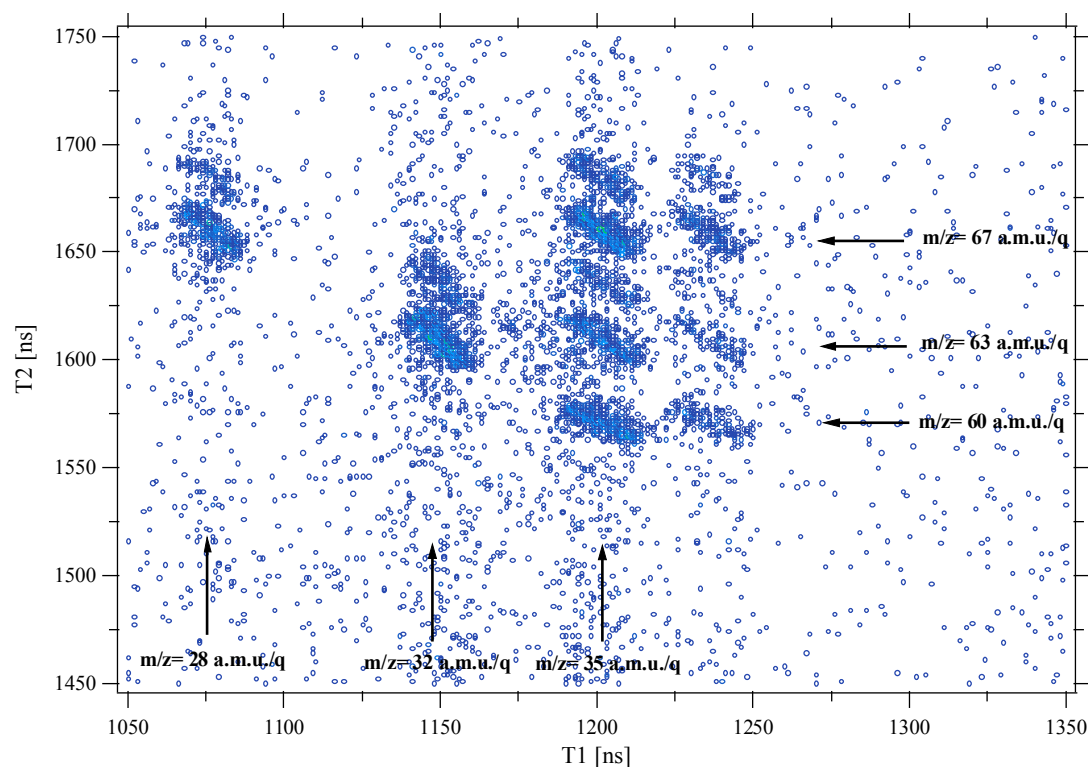


Figura 18.12. Ampliación del espectro PEPICO de CIC(O)SCI medido a 168,3 eV en el rango de tiempos T1 y T2 correspondientes al arribo de iones con una relación m/z comprendida entre 28-37 y 63-69 a.m.u./q, respectivamente

B) Fragmentos iónicos $m/z=32$ a.m.u./q (S^+) y $m/z=63$ a.m.u./q ($ClCO^+$)

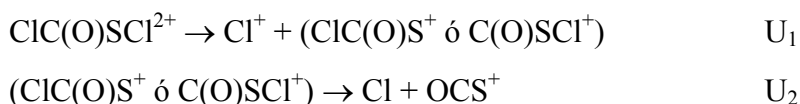
El valor medido para la pendiente de esta coincidencia es $-1,2$. Ambos esquemas de Decaimiento Secundario y Separación Diferida de Cargas pueden dar lugar a la aparición de este par de fragmentos en coincidencia. Sin embargo, el primero de ellos requiere un valor de pendiente de $-0,51$, mucho menor al valor experimental. Se postula la ocurrencia de un mecanismo de Separación de Cargas Diferida de acuerdo con los siguientes pasos de disociación:



Es posible que la energía liberada en el primer paso sea importante, de manera que no resulte despreciable frente a U_2 , aumentando el valor de la pendiente observada respecto del valor -1 .

C) Fragmentos iónicos $m/z=35$ a.m.u./q (Cl^+) y $m/z=60$ a.m.u./q (OCS^+)

El valor de pendiente hallado experimentalmente de $-0,6$ puede explicarse mediante un proceso de decaimiento secundario con una separación inicial de cargas del tipo:



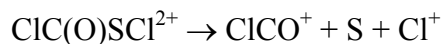
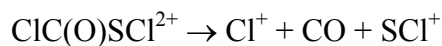
Asumiendo que el proceso de separación de cargas es el responsable de la liberación de la energía del proceso global ($U_1 \gg U_2$), el valor de pendiente predicho para la coincidencia Cl^+/OCS^+ es $-0,62$, en perfecto acuerdo con el valor que se obtiene del espectro PEPIICO. La presencia de dos átomos de cloro no equivalentes en CIC(O)SCI hace que esta coincidencia pueda originarse a partir de dos canales de disociación distintos, aún siguiendo un mecanismo del tipo Decaimiento Secundario. Como puede observarse, el primer paso del mecanismo puede involucrar tanto la ruptura del enlace Cl–C como la escisión del enlace S–Cl, sin que la técnica PEPIICO pueda diferenciar entre ambos procesos. Sin embargo, la comparación con el espectro de dobles coincidencias de FC(O)SCI puede arrojar nuevos elementos de juicio. En efecto, como fue discutido en el capítulo anterior de este trabajo de tesis de doctorado, esta misma coincidencia se observó para el FC(O)SCI siguiendo el mismo mecanismo de Decaimiento Secundario. En este caso no existen dudas acerca de la ruptura del enlace S–Cl en el primer paso del mecanismo. De acuerdo con esta comparación, es probable que sea CIC(O)S^+ el ión formado en la etapa inicial de separación de cargas.

D) Fragmentos iónicos $m/z=35$ a.m.u./q (Cl^+) y $m/z=63$ a.m.u./q ($ClCO^+$).

E) Fragmentos iónicos $m/z=35$ a.m.u./q (Cl^+) y $m/z=67$ a.m.u./q (SCI^+)

Como puede verse en la Figura 18.12, se observan claramente dos coincidencias entre el ión Cl^+ y los iones $ClCO^+$ y SCI^+ . Más aún, aunque de menor intensidad, también pueden observarse las coincidencias análogas producidas por los fragmentos isotopoméricos sustituidos con ^{37}Cl . Las coincidencias tienen forma de paralelogramo con similar orientación, teniendo una pendiente cercana a -1 . Estas coincidencias no pueden explicarse suponiendo un mecanismo de Separación Diferida

de Cargas (pendiente esperada con valor cercano a -1). Por otro lado, si bien pueden plantearse mecanismos de disociación del tipo Decaimiento Secundario que explican la aparición de los iones, la pendiente predicha es muy lejana al valor encontrado experimentalmente. Se plantea el siguiente mecanismo de disociación de tres cuerpos de tipo Concertado para la aparición de ambos pares de iones:



Para el caso de un mecanismo Concertado del tipo “Espectador Neutral”, los dos fragmentos iónicos se separan con vectores cantidad de movimiento opuestos mientras el fragmento neutral no recibe impulso, obteniéndose una coincidencia con una pendiente -1 [14].

Como se comentó anteriormente, una de las motivaciones más importantes para el presente estudio concerniente a la molécula CIC(O)SCI, está relacionada con la posibilidad de contrastar la ocurrencia del mecanismo de disociación de tres cuerpos “Separación de Cargas luego de un Rearreglo de Iones” (SC-RI) supuesto por primera vez para el FC(O)SCI. En el capítulo anterior de esta tesis de doctorado, se explicó la ocurrencia, forma y pendiente de las dobles coincidencias halladas en el espectro PEPIICO de FC(O)SCI entre los iones CO^+/S^+ y F^+/Cl^+ a partir de eventos secuenciales siguiendo este mecanismo de disociación.

De acuerdo con un mecanismo SC-RI, las señales análogas para la molécula de CIC(O)SCI son el par de dobles coincidencias CO^+/S^+ y Cl^+/Cl^+ . En la Figura 18.13 se muestra una ampliación del espectro PEPIICO obtenido a 168,3 eV para tiempos de vuelo correspondientes a la detección de estos pares de iones ($1050 \text{ ns} < T_1, T_2 < 1300 \text{ ns}$).

El estudio de la doble coincidencia entre iones Cl^+ representó una complicación, ya que el espectro PEPIICO sólo tiene sentido físico para valores de tiempos de vuelo por encima de la recta con pendiente -1 . Este hecho impide un análisis de coincidencias entre iones con igual relación masa/carga. En efecto, en la Figura 18.13 puede observarse el “medio pico” resultante para la coincidencia $^{35}\text{Cl}^+/\text{Cl}^+$. No obstante, como se mencionó anteriormente, la resolución obtenida en

los espectros de masas permitió la separación de iones con diferente relación m/z debidos a la presencia de isótopos ^{37}Cl . Por tanto, puede estudiarse la coincidencia entre dos iones Cl^+ a través del análisis de la doble coincidencia $^{35}\text{Cl}^+ / ^{37}\text{Cl}^+$ del espectro PEPIPICO.³ Esta coincidencia, en acuerdo con la relación isotópica natural para el elemento cloro, apareció como una señal de baja intensidad y se calculó un valor de pendiente $-1,1$.

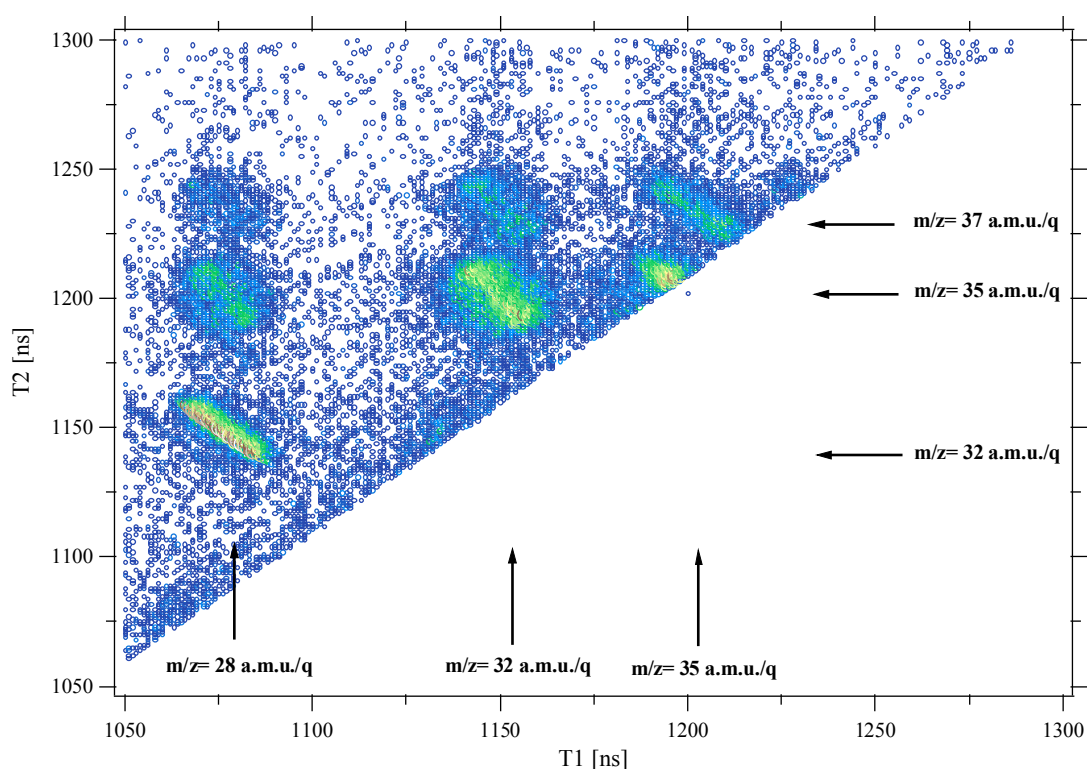


Figura 18.13. Ampliación del espectro PEPIPICO de CIC(O)SCI medido a 168,3 eV en el rango de tiempos correspondientes al arribo de iones con una relación m/z comprendida entre 28-37 a.m.u./q

Por otro lado, la doble coincidencia CO^+ / S^+ apareció como una señal muy intensa, con forma de paralelogramo orientado según una pendiente $-1,0$. El diagrama de contorno para esta coincidencia puede observarse en la Figura 18.14.

³ Es importante resaltar la total equivalencia entre las dobles coincidencias $^{35}\text{Cl}^+ / ^{35}\text{Cl}^+$ y $^{35}\text{Cl}^+ / ^{37}\text{Cl}^+$ para una especie como el CIC(O)SCI conteniendo sólo 2 átomos de cloro.

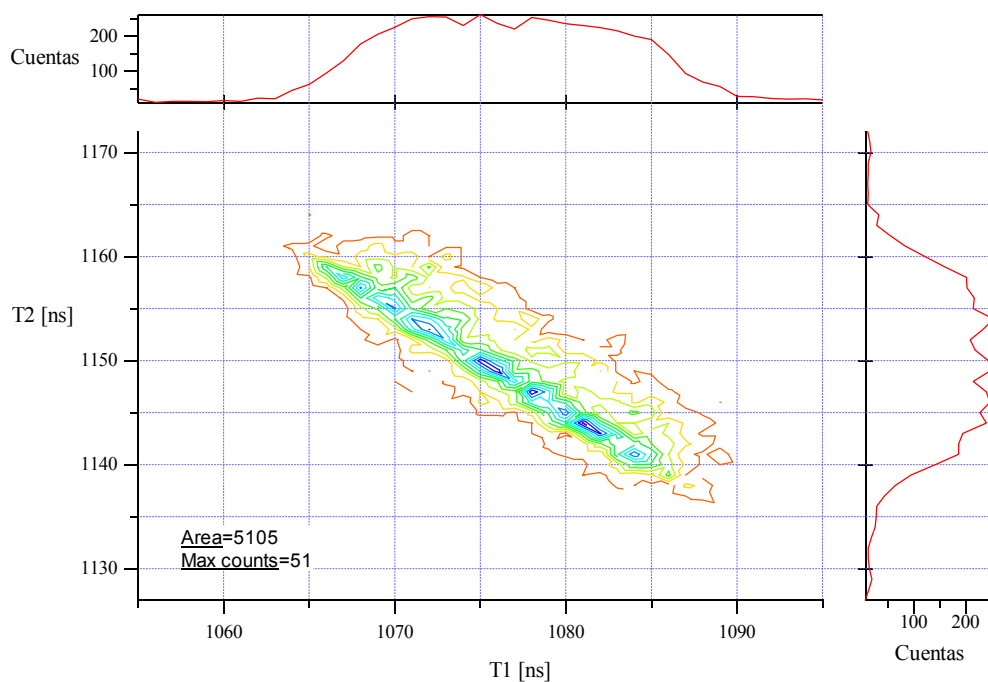
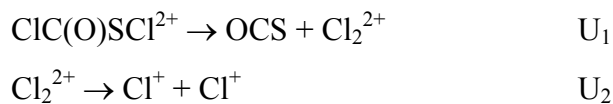


Figura 18.14. Representación del tipo gráfico de contorno para la coincidencia CO^+/S^+ derivada a partir del espectro PEPICO de CIC(O)SCI irradiado con fotones de 168,3 eV de energía

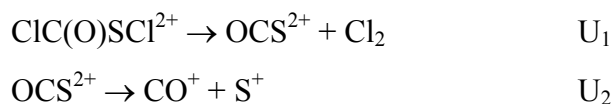
Estas observaciones parecen confirmar la ocurrencia de un proceso de fotofragmentación similar al planteado para el caso de FC(O)SCI , consistente en un Rearreglo de Iones seguido de una Separación de Cargas. Sobre la base de este mecanismo que involucra una disociación de tres cuerpos se puede explicar la pendiente observada en el espectro PEPICO para la coincidencia entre iones Cl^+ y Cl^+ :



En el primer paso, el ión molecular doblemente cargado sufre un proceso de Rearreglo por el cual se forma una molécula neutra de OCS y un ión doblemente cargado Cl_2^{2+} . Este ión se disocia posteriormente para dar dos iones cloro de carga positiva (Cl^+). Este último proceso está dominado por fuerzas coulombicas, U_2 es mayor que U_1 , y la forma de la coincidencia que se espera para este par de iones es

igual a un mecanismo de disociación de dos cuerpos, un paralelogramo con un valor de pendiente cercana a -1 .

Similarmente, la aparición de los iones S^+ y CO^+ en coincidencia puede explicarse mediante una serie de eventos del tipo:



Mientras que el proceso de rearrreglo, esto es, la ruptura y formación de enlaces, es el mismo que antes, la carga permanece en el fragmento OCS. Nuevamente, $U_2 \gg U_1$ y la forma de la coincidencia esperada para este par de iones es un paralelogramo con una orientación de pendiente -1 en la regresión lineal T2 vs. T1.

Para este último proceso, a partir de medidas de espectros PEPICO, Eland [14] reportó que la fotodisociación de la molécula de OCS irradiada con fotones de 40,81 eV de energía conduce preferentemente a la formación de iones CO^+ y S^+ según un mecanismo de disociación de dos cuerpos (pendiente -1), dando cuenta del 90 % de los eventos de disociación registrados.

La naturaleza de los iones formados en los rearrreglos son de interés para la interpretación de los fenómenos propuestos.

Al igual a lo observado en el caso de FC(O)SCI, la especie OCS^{2+} se observó en el espectro PEPICO de CIC(O)SCI irradiado con distintas energías fotónicas, por lo que la especie es relativamente estable en una escala de tiempo del orden de microsegundos y puede detectarse utilizando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Esta observación concuerda con distintas experiencias llevadas a cabo para esta especie utilizando diferentes técnicas experimentales [15-18]. Por otro lado, aunque se ha reportado la existencia del ión doblemente cargado Cl^{2+} [19], los métodos experimentales utilizados en el presente trabajo no permiten discriminar aportes provenientes de este ión y aquellos del ión Cl^+ .

Los resultados provenientes de la química computacional acerca de la estructura del catión doblemente cargado (Sección 18.4) pueden servir como hipótesis adicional de apoyo al mecanismo propuesto. En efecto un proceso de rearrreglo del catión CIC(O)SCI^{2+} se ve favorecido respecto de la molécula neutra, ya que los

átomos de cloro se encuentran a una distancia de no-enlace menor y en una orientación relativa gauche.

18.8 Iones múltiplemente cargados

La detección de iones atómicos como señales muy intensas en ambos espectros PEPICO y PEPIPICO indican la existencia de procesos que involucran iones moleculares altamente cargados y/o canales de disociación que envuelven a más de tres cuerpos. La primera de estas hipótesis parece reforzada por la observación en los espectros PEPICO de señales que corresponden a iones doblemente cargados. Sin embargo, la asignación unívoca de este tipo de fenómenos es difícil de garantizar utilizando las técnicas de doble y triple coincidencias.

Como se mencionó, la señal que aparece en el intervalo de tiempos de vuelo correspondiente a la relación $m/z = 16$ a.m.u./q puede contener aportes tanto de iones O^+ como de iones S^{2+} . De manera similar a lo observado para el caso de FC(O)SCI, la inspección del espectro PEPIPICO de CIC(O)SCI revela señales muy intensa para valores de tiempo de vuelo de aproximadamente 805 ns para el primer ión y 1075 ns para el segundo de los iones que alcanzan el detector. La última de dichas señales se asigna unívocamente al ión CO^+ , por tanto, la primera de ellas debe originarse por el arribo de un ión S^{2+} . Es importante notar que la distribución temporal obtenida para la señal del ión S^{2+} es muy estrecha, denotando una liberación de energías en un rango muy estrecho de valores, característicos de la formación de iones doblemente cargados.

En los espectros PEPICO de CIC(O)SCI irradiado con energías fotónicas más altas, se detectó la presencia del ión Cl^{2+} . En los correspondientes espectros de dobles coincidencias se observaron señales de intensidad media para las dobles coincidencias Cl^{2+}/S^+ y Cl^{2+}/Cl^+ . Estas señales, aunque poco resueltas, demuestran la existencia de fenómenos que conducen a la formación de iones múltiplemente cargados.

Las características y propiedades de este tipo de iones altamente cargados, especialmente su estructura electrónica, cae fuera de los alcances de los recursos tanto experimentales como teóricos empleados en la realización de la presente tesis de doctorado. Baste recalcar que procesos del tipo “Decaimiento Auger Doble”, que conducen a la generación de iones triplemente cargados, son seguramente probables debido al alto grado de atomización mostrado por la molécula. Para el caso de iones

M^{+n} con $n > 2$, los mecanismos de disociación están dominados por repulsiones de carga del tipo coulombicas que conducen a la atomización de la especie mediante rupturas concertadas de enlaces.

18.9 Conclusiones

Se obtuvo el espectro de rendimiento total de iones para transiciones electrónicas relacionadas con los niveles internos 2p de los átomos de azufre y cloro, y con los niveles de carozo 1s de los átomos de carbono y oxígeno de la molécula CIC(O)SCI, utilizando radiación sincrotrón en el rango de energía 100-500 eV y técnicas de detección en coincidencia. La zona de energía correspondiente a la ionización de electrones 2p del átomo de azufre muestra la presencia de una estructura fina que se asigna a transiciones involucrando los estados $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ de la especie excitada. Por otro lado, para energías fotónicas cercanas a la energía de ionización de electrones 2p del átomo cloro, se observa la presencia de una sola transición, por lo que no fue posible la discriminación de similares transiciones para ambos átomos de cloro de la molécula CIC(O)SCI. Para mayores energías, en la zona de electrones de carozo de los átomos de carbono y oxígeno, los espectros muestran la presencia de señales bien definidas a energías menores que la energía de ionización, que pueden estar relacionadas con excitaciones hacia orbitales vacantes del tipo $\pi^*_{C=O}$ y $\sigma^*_{C=O}$.

En el análisis de los espectros PEPICO se observa una intensificación de la señal correspondiente al ión Cl^+ cuando se alcanzaron valores de energía cercanos al umbral de ionización del átomo de cloro. Allende esta intensificación de señal, la producción parcial de los distintos fragmentos iónicos exhibe poca variación con la energía de excitación incidente sobre la muestra. En este sentido, puede descartarse la presencia del fenómeno de “fragmentación específica de sitios” en el caso de la especie CIC(O)SCI para todo el rango de energía mencionado. Similarmente a lo encontrado para el caso de FC(O)SCI, la explicación para esta falta de especificidad estaría relacionada con el hecho que los tránsitos Auger originados en los procesos de relajación electrónica del estado de carozo excitado, conducen irremediabilmente a la ionización de dos electrones de valencia (tránsitos del tipo KVV para ionizaciones de carozo de electrones 1s de los átomos de carbono, oxígeno y fluor, o tránsitos del tipo LVV, para ionizaciones de carozo de electrones 2p de los átomos de azufre y cloro). De esta manera, asistida por fenómenos de deslocalización electrónica de sus

electrones de valencia, la molécula pierde la memoria del sitio de ionización del proceso primario de excitación y no se prevén cambios en sus canales de ionización. Esta descripción concuerda con el comportamiento reportado para el caso de la ionización selectiva de electrones de carozo de la molécula $\text{CH}_3\text{OC(O)CN}$ [20, 21].

Los espectros PEPICO y PEPIPICO presentan señales debidas a iones atómicos en todo el rango de energías estudiado, revelando la importancia de procesos de ionización múltiple, que conducen a la atomización de la molécula. No obstante, mediante el análisis de los espectros de triple coincidencias PEPIPICO, es posible la identificación de varios canales de disociación del ión doblemente cargado CIC(O)SCI^{2+} . Un mecanismo de disociación de dos cuerpos explica la aparición de los iones CICO^+ y SCI^+ en coincidencia. Además, fueron identificados varios mecanismos de disociación de tres cuerpos, que incluyen esquemas del tipo “Separación de Cargas Diferida” (coincidencias entre los iones CO^+/SCI^+ y CICO^+/S^+), “Decaimiento Secundario” (coincidencia entre los iones Cl^+ y OCS^+) y mecanismos del tipo Concertado (Cl^+/SCI^+ y $\text{CICO}^+/\text{Cl}^+$).

Se encontraron evidencias interesantes que respaldan la ocurrencia del mecanismo de disociación de tres cuerpos consistente en una separación de cargas luego de un rearrreglo de iones seguido de una propuesto anteriormente para FC(O)SCI . Para el presente caso, este mecanismo de disociación conlleva a la aparición y la forma de las dobles coincidencia entre los pares de iones CO^+/S^+ y Cl^+/Cl^+ .

El alto grado de atomización mostrado por esta especie requiere la ocurrencia de mecanismos de disociación de muchos cuerpos, a partir de iones moleculares múltiplemente cargados. En este sentido, la detección de iones Cl^{2+} en los espectros PEPICO de la molécula excitada en sus niveles 1s (carbono y oxígeno) y de dobles coincidencias entre S^{2+} y CO^+ resultan evidencias directas acerca de la formación de iones moleculares múltiplemente cargados.

18.10 Referencias

- [1] Freedman, F., Patent 372911. *Chem. Abstr.* **1965**, 62, 1366.
- [2] Haas, A.; Reinke, H., Pseudohalogenverbindungen, XII. Halogencarbonylsulfenyl-pseudohalogenide. *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2718-2727.

-
- [3] Haas, A.; Helmbrecht, J.; Klug, W.; Koch, B.; Reinke, H.; Sommerhoff, J., Reaktionen der halogencarbonylsulfensaurechloride XC(O)SCl. *J. Fluorine Chem.* **1974**, 3, (3-4), 383-395.
- [4] Della Védova, C. O.; Haas, A., Synthese und Charakterisierung von Halogencarbonuylmercapto-Verbindungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 145-151.
- [5] Shen, Q., *Acta Chem. Scand.* **1977**, 31A, 795.
- [6] Della Védova, C. O.; Cutín, E. H.; Varetto, E. L.; Aymonino, P. J., Infrared and Raman Spectra and Force Constants of Chlorocarbonylsulphenyl Chloride, ClC(O)SCl. *Can. J. Spectrosc.* **1984**, 29, (3), 69-74.
- [7] 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.
- [8] Shen, Q.; Krisak, R.; Hagen, K., The molecular structure of methyl chlorothioformate by gas-phase electron diffraction and microwave spectroscopy data. *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 13-19.
- [9] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parson, S.; Smith, C., Structural and vibrational properties of ClC(O)SY compounds with Y=Cl and CH₃. *New J. Chem.* **2003**, 27, 514-519.
- [10] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J., Matrix Photochemistry of the Chlorocarbonyl Sulphenyl Compounds ClC(O)SY, with Y = Cl or CH₃. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, (35), 7179-7187.
- [11] 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). *Croatica Chem. Acta* **1987**, 60, (2), 207-213.
- [12] Della Védova, C. O.; Furlong, J. J. P.; Mack, H.-G., Experimental and theoretical evidence of decrease of both the enthalpy difference and the isomerization barrier of some thioester compounds when the molecular ion is formed. *J. Mol. Struct.* **1994**, 317, (1-2), 165-169.
- [13] Svensson, S.; Naves de Brito, A.; Keane, M. P.; Correia, N.; Karlsson, L., Observation of an energy shift in the S2p_{3/2}-S2p_{1/2} spin-orbit splitting between x-

- ray photoelectron and Auger-electron spectra for the H₂S molecule. *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 6441–6443.
- [14] Eland, J. H. D., The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPICO. *Mol. Phys.* **1987**, 61, 725.
- [15] Delwiche, J.; Hubin-Franskin, M.-J.; Guyon, P.-M.; Nenner, I., Autoionization of OCS by threshold photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, (8), 4219-4227.
- [16] King, G. C.; Yench, A. J.; Lopes, M. C. A., Threshold photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, 114-116, 33-40.
- [17] Siggel, M. R. F.; Field, C.; Saethre, L. J.; Borve, K. J.; Thomas, T. D., High resolution photoelectron spectroscopy of sulfur 2p electrons in H₂S, SO₂, CS₂, and OCS. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, (20), 9035-9039.
- [18] Jonathan, P.; Hamdan, M.; Brenton, A. G.; Willett, G. D., Translational spectroscopy of the triatomic dications CO₂⁺², OCS²⁺ and CS₂⁺². *Chem. Phys.* **1988**, 119, (1), 159-170.
- [19] Basner, R.; Becker, K., Experimental absolute electron impact ionization cross-sections of Cl₂. *New J. Phys.* **2004**, 6, (118), 1-10.
- [20] Ibuki, T.; Okada, K.; Saito, K.; Gejo, T., Molecular size effect on the site-specific fragmentation of N and O K shell excited CH₃OCOCN and CH₃OCOCH₂CN molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, 107, (1), 39-47.
- [21] Okada, K.; Tanimoto, S.; Morita, T.; Saito, K.; Ibuki, T.; Gejo, T., Molecular Size Effect on the Site Dependent Photofragmentation of N and O K-Shell Excited CH₃CO(CH₂)_nCN (n = 0-3). *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, (41), 8444-8448.

19. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

19.1 Introducción

A lo largo de los capítulos que conforman la primera parte de este trabajo de tesis de doctorado, se han estudiado las propiedades estructurales y conformacionales de una serie de moléculas utilizando un amplio abanico de técnicas experimentales y teóricas. A diferencia de otros trabajos de tesis de doctorado llevados a cabo en nuestro grupo de investigación, no se ha elegido una familia de moléculas específica. En efecto, como se expuso oportunamente al comienzo de cada capítulo, la elección de cada uno de las especies estudiadas estuvo motivada por diferentes razones, procurándose que la especie en cuestión tuviese *a priori* relación estructural y conformacional con otras moléculas previamente estudiadas, preferentemente por nuestro grupo, de manera de obtener una sistematización de resultados. Esta metodología de trabajo presenta la ventaja que el sistema considerado, en principio, debe mostrar un parangón más o menos inmediato con esas especies ya conocidas. Sin embargo debe mencionarse también algunos inconvenientes: se requiere un esfuerzo de síntesis química mayor (cada molécula requiere un método diferente de síntesis) y no se tiene un marco de comparación interna en el conjunto de moléculas estudiado. La primera de estas dificultades pudo solucionarse gracias a la ayuda y experiencia en el trabajo experimental de síntesis inorgánica de los Dres. Della Védova y Willner. En efecto, como se describió en la parte experimental de cada capítulo, se han sintetizado un conjunto muy variado de moléculas, algunas conocidas y otras que corresponden a nuevas especies químicas. La segunda de las dificultades se intentará superar en los párrafos siguientes. Si bien al final de cada capítulo se esbozaron conclusiones parciales, se procurará una sistematización de los resultados obtenidos comparando el comportamiento estructural y conformacional de una serie de compuestos relacionados.

Por otra parte, la segunda parte de este trabajo de tesis fue dedicada al estudio de las propiedades electrónicas de compuestos sulfenilcarbonílicos. En la literatura no se encuentran reportados estudios sistemáticos relativos a la estructura electrónica de electrones de valencia ni estudios de las propiedades de los estados catiónicos de este tipo de compuestos. Asimismo, puede aseverarse que la primera vez que se irradió un compuesto conteniendo un grupo $-C(O)S-$ utilizando radiación sincrotrón fue en

junio de 2002, cuando se introdujo FC(O)SCl en la línea de luz TGM del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Campinas (Brasil). Los resultados de las medidas realizadas forman parte del presente trabajo. Por tanto las conclusiones que se trazan en los párrafos siguientes deben ser consideradas como una primera aproximación de la problemática estudiada. El estudio de los fenómenos asociados con la excitación de electrones internos es un área de la fisicoquímica que está actualmente en una etapa de desarrollo de modelos teóricos y de acumulación de evidencia experimental. En este marco debería evaluarse la importancia del pequeño aporte que en este sentido ha realizado nuestro grupo de investigación. Asimismo se comentarán las líneas de acción futuras que se prevén realizar en una etapa venidera. En efecto, se plantea una continuación de estudios relacionados con esta temática, cristalizada en nuevos proyectos de investigación presentados y aprobados para su desarrollo en el LNLS, como en el aumento de las personas que intervienen en dichos proyectos.

19.2 Síntesis química

Uno de los objetivos que se proyectó como prioritario cuando se elaboró el plan que sirvió de guía para la realización de esta tesis de doctorado fue el adquirir práctica y experiencia en síntesis química en el área de la química inorgánica en fase gaseosa. En este aspecto, resulta relevante mencionar que la síntesis inorgánica de compuestos covalentes requiere de esfuerzos preparativos que no siempre se valúan correctamente. Sin embargo, la adquisición de habilidades en este campo resulta de primera importancia cuando se planea la realización de experiencias en otras áreas del conocimiento (por ejemplo espectroscopia ó cinética), ya que se tiene la posibilidad de “diseñar” la molécula a estudiar, sin limitaciones tales como la imposibilidad de adquirirla comercialmente.

A lo largo de los capítulos presentados se ha hecho hincapié en algunos detalles (condiciones de presión y temperatura, tiempos de reacción, pureza y rendimiento alcanzados, etc.) de los métodos de síntesis utilizados. Como se mencionó en el Capítulo 7, la especie FC(O)SSC(O)CF₃ fue sintetizada por primera vez durante el desarrollo de este trabajo. Además, la posibilidad de obtener un conjunto de moléculas similares, tales como ClC(O)SSC(O)CF₃, FC(O)SSC(O)CClF₂, ClC(O)SSC(O)CF₂Cl y CCl₃SSC(O)CF₃ permitirá el estudio

sistemático de las propiedades estructurales y conformacionales de esta familia de sustancias. La culminación de este estudio se planea encarar en un futuro cercano.

19.3 Estructura y conformación de moléculas en el estado electrónico fundamental

19.3.1 Conformación adoptada por compuestos $XC(O)ZY$, $Z=O, S$

Existe evidencia experimental abundante acerca de la adopción de una estructura con una simetría local plana alrededor del enlace C–S y C–O en compuestos $XC(O)SY$ y $XC(O)OY$, favorecida por la deslocalización electrónica de resonancia entre el enlace carbonílico y el par libre electrónico de simetría π formalmente localizado sobre el átomo de azufre u oxígeno ($lp\pi_Z$). Este efecto, conocido como interacción de resonancia, conjugación o efecto mesomérico, resulta más importante para el caso de compuestos $XC(O)OY$, debido al solapamiento más efectivo de los orbitales $\pi^*_{C=O}$ y $lp\pi_Z$ cuando el par libre corresponde a un átomo de oxígeno. Más aún, la mayor estabilidad termodinámica mostrada por los oxoésteres hacia reacciones de hidrólisis se ha atribuido a esta misma causa [1, 2]. La comprensión de las diferencias de reactividad de tioésteres y oxoésteres, tiene una importancia relevante en conexión con el mecanismo de acción enzimática de la Coenzima A en sistemas biológicos. Sin embargo, la sistematización de los resultados provenientes del estudio de velocidades de reacción hacia diferentes ataques nucleofílicos en oxoésteres y tioésteres resulta más difícil de realizar, debiendo estudiarse la influencia de tales efectos de deslocalización electrónica no sólo en los reactivos, sino también y especialmente en los estados de transición [3]. Estos efectos de deslocalización electrónica afectan la estructura molecular, tal como ha sido propuesto en estudios recientes llevados a cabo en nuestro grupo de trabajo para el caso de $CF_3C(O)OSC(O)CF_3$ [4] y $CH_3C(O)SCH_3$ [5].

Para especies $XC(O)ZY$, una estructura con simetría local plana del grupo $-C(O)ZY$ da origen a la posibilidad de dos conformaciones distintas, caracterizadas por ángulos diedros $\delta(C(O)-ZY)=0^\circ$ (conformación *syn*) y $\delta(C(O)-ZY)=180^\circ$ (conformación *anti*). Existe una extensa comprobación experimental de la preferencia por la primera de estas conformaciones, tanto en compuestos $XC(O)OY$ como en compuestos $XC(O)SY$. Resulta interesante mencionar que para el caso de compuestos

del tipo FC(O)SY, se han encontrado contribuciones importantes de la segunda forma al equilibrio conformacional. Esta mayor estabilidad de la conformación anti en estas especies estaría relacionada con el efecto anomérico, a través de interacciones entre pares libres electrónicos del átomo de azufre ($lp\sigma_s$) y el orbital antienlazante σ_{C-F}^* altamente favorecidas por la alta electronegatividad del átomo de flúor.

Los aportes realizados en este trabajo de tesis de doctorado al estudio de esta problemática apuntaron al análisis estructural y conformacional de las especies ClC(O)OCF₃, CH₃OC(O)SCl y FC(O)SSC(O)CF₃ utilizando técnicas experimentales que permitieron el estudio de la estructura molecular en fase gaseosa y cristalina de dichas sustancias. Además se realizó un estudio teórico de la especie FC(O)SSCH₃.

El comportamiento conformacional encontrado concordó con los resultados esperados, siendo las conformaciones syn las más estables para todas las especies estudiadas. Resulta remarcable los resultados obtenidos para CH₃OC(O)SCl, con una contribución de la forma syn-anti, cercana al 25% a temperatura ambiente, representando la mayor contribución de la forma anti experimentalmente encontrada en compuestos XC(O)SY.

La especie FC(O)SSC(O)CF₃ fue sintetizada por primera vez en el marco de esta tesis de doctorado en un intento de estudiar especies con dos grupos carbonilsulfenilo, uno de ellos del tipo FC(O)S-. Se encontró una conformación mayoritaria de la forma syn-syn, con un aporte de la conformación anti-syn de aproximadamente 13%. Por otra parte, los cálculos teóricos realizados para FC(O)SSCH₃ predicen la presencia de una sola conformación (syn) alrededor del enlace C(sp²)-S, en concordancia con los resultados experimentales previamente reportados [6]. Estos resultados ponen de manifiesto que el valor de ΔG^0 para el equilibrio conformacional syn/anti en especies XC(O)SY no es exclusiva de compuestos sustituidos con X= F. Más aún esta sustitución no necesariamente garantiza la presencia de equilibrio conformacional a temperatura ambiente, tal lo encontrado para FC(O)SCH₃ [7] y ahora confirmado para el caso del disulfuro FC(O)SSCH₃.

En un intento por comprender los factores electrónicos que gobiernan el comportamiento conformacional de especies XC(O)SY se realizó un estudio teórico utilizando cálculos NBO para las moléculas modelo más sencillas de esta familia, del tipo XC(O)SH y HC(O)SY, X= Y= H, F, Cl, Br. Se adelanta un comportamiento

conformacional complejo, con efectos electrónicos de naturaleza no aditiva con la variación de los sustituyentes. Sorprendentemente, los resultados teóricos para especies HC(O)SY prevén que la conformación anti corresponde a la forma más estable.

El estudio de ClC(O)OCF₃ abrió la posibilidad de estudiar el efecto de ambos grupos unidos al enlace carbonilo. Por un lado, la serie de compuestos XC(O)OCF₃, X= H, F y Cl, con simetría molecular C_s, presenta un comportamiento conformacional tal que la conformación syn, con un ángulo diedro δ(C(O)–OC)= 0°, corresponde a la forma más estable. El valor de ΔH⁰= H⁰_{anti} – H⁰_{syn} para la anterior serie de moléculas es de 1,0 (MP2/TZ2P, IR(gas)) [8], 1,97(5) (matrices) [9] y >3,1 (matrices) kcal mol⁻¹, respectivamente. Por otro lado, pudo estudiarse el rol que ejerce el átomo calcógeno en la conformación molecular mediante la comparación del par de compuestos ClC(O)OCF₃ y ClC(O)SCF₃. Nuevamente ambas moléculas presentan una simetría plana perteneciente al grupo puntual C_s, siendo la forma syn la conformación más estable y la única presente a temperatura ambiente.

19.3.2 Conformación adoptada por compuestos XZZY, Z= O, S

19.3.2.1 Disulfuros, XSSY

La conformación general adoptada por los disulfuros de cadena abierta del tipo XSSY está dada por la orientación gauche de los sustituyentes X e Y, con ángulos diedros δ(XS–SY) cercanos a 90°. Rauchfuss y colaboradores [10] reportaron un análisis de las estructuras cristalinas de compuestos de la familia disulfuros que se encuentran depositadas en el Cambridge Structural Data Centre (CSDC) (hasta 1999), encontrando que la gran mayoría de las sustancias presentan ángulos de torsión entre 75° y 90° y distancias de enlace S–S en el rango entre 2,00 y 2,06 Å. Si se excluyen los compuestos en los cuales el enlace disulfuro forma parte de un anillo, no se conocen disulfuros con ángulos diedros iguales a cero. En el otro extremo, solamente existen reportados 3 disulfuros con orientación anti alrededor del enlace S–S, con sustituyentes extremadamente voluminosos, como el disulfuro de bis[tris(trimetilsilil)metilo] [11]. No obstante, para compuestos sustituidos con grupos aun considerados voluminosos, la conformación preferida sigue siendo del tipo

gauche, con un ángulo diedro algo mayor que 90° , como el caso de Bu^tSSBu^t que en fase gaseosa presenta un $\delta(\text{CS}-\text{SC})=128,3(27)^\circ$ [12].

A efectos de lograr una mejor comprensión acerca de las características mostradas por estos compuestos, conviene realizar un análisis más pormenorizado de las estructuras moleculares reportadas en la literatura para los disulfuros más sencillos, preferiblemente comparando resultados obtenidos para la fase gaseosa, es decir, con las características de sistema tendiente a expresar moléculas libres. Así, las distancias de enlace S-S para los derivados simétricamente sustituidos XSSX , con $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ y Br , muestra una variación desde $1,890(2) \text{ \AA}$ en FSSF hasta $2,0610(3) \text{ \AA}$ en HSSH . Esta dependencia en la distancia de enlace no puede explicarse por una simple variación de la densidad electrónica debido a la electronegatividad del sustituyente [13]. La explicación aceptada comúnmente refiere a un efecto de hiperconjugación (efecto anomérico) por el cual el par libre centrado formalmente en el átomo de azufre (orbital atómico 3p), está parcialmente deslocalizado dentro del orbital molecular sigma antienlazante del enlace S-X opuesto [14]. Se establecen de esta manera dos enlaces del tipo π ubicados en planos perpendiculares, que conducen a un acortamiento de la distancia de enlace disulfuro y a un alargamiento de la distancia S-X, esta última consecuencia del aumento en la población electrónica del orbital antienlazante $\sigma^*_{\text{S-X}}$. La presencia de un átomo electronegativo, como flúor, favorece la interacción electrónica π que tiende a un acortamiento del enlace S-S. Para el caso de disulfuros simétricos para los cuales X corresponde a un grupo que contiene un átomo de carbono ($\text{X}=\text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C(O)F}, \text{Bu}^t$), la distancia de enlace S-S muestra poca variación, siendo cercana a $2,02 \text{ \AA}$. Para esta familia, el orbital antienlazante corresponde a un orbital $\sigma^*_{\text{S-C}}$, con similar capacidad de aceptar electrones independientemente de la naturaleza del grupo en cuestión.

Los resultados de análisis de población electrónica a partir de cálculos NBO concuerdan con esta descripción. Para el caso del disulfuro más sencillo HSSH , el análisis completo de las interacciones donante \rightarrow aceptor a medida que se varía el ángulo diedro $\delta(\text{HS}-\text{SH})$, muestra que la interacción $\text{lp}_\text{S} \rightarrow \sigma^*_{\text{S-H}}$ tiene un valor máximo para $\delta(\text{HS}-\text{SH})=90^\circ$, correspondiente al valor de ángulo diedro para el cual hay un mínimo en la curva de energía electrónica de HSSH . Para el caso más general, disulfuros del tipo XSSY , la importancia relativa de interacciones vecinales $\text{lp}_\text{S} \rightarrow \sigma^*_{\text{S-}}$

X/Y son determinantes para la preferencia conformacional alrededor del enlace S–S (considerando sólo efectos electrónicos)

En la Figura 19.1 se muestra una representación gráfica de los valores de distancias de enlace disulfuro en función del ángulo diedro $\delta(XS-SY)$ para una serie de moléculas para las cuales se conoce sus estructuras en fase gaseosa. Se identifican los puntos correspondientes a las especies mencionadas en la presente discusión. Asimismo se muestran en **negrita** los compuestos estudiados experimentalmente en este trabajo de tesis.

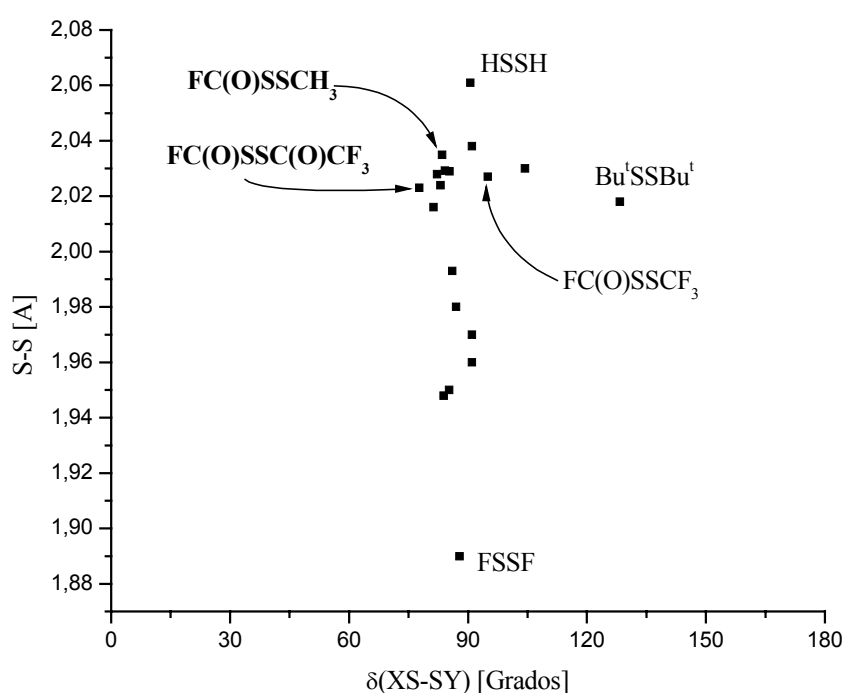


Figura 19.1. Representación de las distancias de enlace S–S vs ángulos diedros XS–SY determinados para disulfuros en fase gaseosa. Se identifican las estructuras que sirven de referencia para la discusión.

En **negrita** aparecen aquellos compuestos estudiados experimentalmente en este trabajo de tesis

Los resultados hallados para **FC(O)SSCH₃** y **FC(O)SSC(O)CF₃** coinciden con la tendencia general encontrada para disulfuros, con distancias de enlace y ángulos diedros de 2,035 (sin refinar), 2,023(3) Å y 83,5(1,5), 77,7(17)°, respectivamente.

19.3.2.2 Peróxidos, XOOY

Si bien para este trabajo de tesis de doctorado, el estudio de compuestos pertenecientes a la familia de los peróxidos se limitó a la especie FC(O)OOCF_3 , pueden mencionarse algunos aspectos relevantes acerca de la conformación y estructura molecular. Se conoce que el comportamiento estructural de compuestos peróxidos es similar al encontrado para el caso de los disulfuros, con una orientación gauche alrededor del enlace O–O. Sin embargo, el valor del ángulo diedro $\delta(\text{XO–OY})$ depende de una manera muy marcada con la naturaleza de los sustituyente X e Y. Oberhammer y colaboradores [15], postularon que los valores de ángulo diedro dependen de la hibridación del átomo central de los grupos X e Y unidos al enlace peróxido. Así, para el caso de híbridos sp^3 , el valor del ángulo diedro es cercano a 120° , mientras que si ambos sustituyentes poseen una hibridación sp^2 , el valor del ángulo diedro es cercano a 85° . No se conocen muchos ejemplos de peróxidos con sustituyentes mixtos, pero se puede suponer que los valores de ángulos podrían ser intermedios. FC(O)OOCF_3 mostró esta tendencia, con un $\delta(\text{CO–OC}) = 111(5)^\circ$, valor intermedio entre los peróxidos simétricamente sustituidos CF_3OOCF_3 ($123(4)^\circ$) [16] y FC(O)OOC(O)F ($83,5(14)^\circ$) [17]. Reforzando esta tendencia, CF_3OONO_2 ; compuesto isoelectrónico con FC(O)OOCF_3 , con un sustituyente sp^3 y otro sp^2 posee un ángulo diedro $\delta(\text{CO–OC}) = 105,1(16)^\circ$ [15].

Desde el punto de vista del grupo FC(O)O– , la conformación adoptada por FC(O)OOCF_3 , corresponde a la forma syn, con un ángulo diedro $\delta(\text{C(O)–OO}) = -2,8^\circ$ (sin refinar).

Por otra parte, FC(O)OOCF_3 permite comparar las características estructurales de peróxidos y disulfuros asimétricamente sustituidos. En efecto, el par $\text{FC(O)OOCF}_3/\text{FC(O)SSCF}_3$ representa el único ejemplo de compuestos asimétricamente sustituidos para los cuales se conocen sus estructuras moleculares en fase gaseosa. La conformación syn del enlace C=O respecto al enlace O–O o S–S es la forma preferida para ambos compuestos. Desde el punto de vista estructural, se observa la tendencia comentada más arriba: mientras los disulfuros sustituidos con grupos que forman enlaces S–C muestran ángulos diedros cercanos a 90° , los peróxidos muestran una dependencia más marcada con la hibridación del átomo de carbono, con un valor comprendido entre aproximadamente 95 y 115 grados para el caso de peróxidos con sustituyentes híbridos sp^2 y sp^3 . Esta tendencia se refleja en la

Tabla 19.1, donde se muestran los valores de ángulo diedro reportados para peróxidos y disulfuros sustituidos con idénticos grupos (todos en fase gaseosa).

Tabla 19.1. Ángulos diedros $\delta(XZ-ZY)$ alrededor de enlaces peróxido ($Z=O$) y disulfuro ($Z=S$) reportados^a para especies $XZZY$ en fase gaseosa, $Z=O$ y S , con idénticos sustituyentes X e Y

	X=H	X=F	X=Cl	X=CH ₃	X=CF ₃	X=C(O)F	X=Bu ^t	X=FC(O)
	Y=H	Y=F	Y=Cl	Y=CH ₃	Y=CF ₃	Y=C(O)F	Y=Bu ^t	Y=CF ₃
Z=O	112(1) [18]	88,1(4) [19]	81,0(1) [20]	135(5) [21]	123(4) [16]	83(1) [17]	166(3) [22]	111(5) [b]
Z=S	90,6(5) [23]	88(2) [24]	85,2(2) [25]	85(4) [26]	104(4) [27]	82(2) [28]	128(3) [12]	95(3) [12]

^a Entre corchetes se dan los números de las referencias correspondientes ^b Este trabajo.

19.3.3 Transferibilidad conformacional en compuestos $XC(O)SSY$

La transferibilidad conformacional entre grupos disulfuros $-SS-$ y sulfenilcarbonílicos $-C(O)S-$ puede estudiarse para el caso de especies que contengan un grupo carbonilo unido al enlace disulfuro formando compuestos del tipo $R-S-S-C(O)-R'$. Una molécula de este tipo puede caracterizarse como un disulfuro (contiene el enlace $S-S$) o bien un compuesto carbonilsulfenílico (contiene un grupo $-C(O)S-$). Los resultados concernientes a la estructura molecular y conformación mostrados en este trabajo de tesis para compuestos de este tipo; el caso de las especies $FC(O)SSCH_3$ y $FC(O)SSC(O)CF_3$, muestran que la conformación preferida energéticamente corresponde a la forma *syn*, con valores de ángulo diedro $\delta(C(O)-SS)$ cercanos a cero grado, mientras que ambos compuestos presentan una orientación *gauche* entre los grupos unidos al enlace disulfuro, con ángulos diedro cercanos al valor $\delta(CS-SC)=90^\circ$. Así, las características conformacionales de ambos grupos son transferidas y no se ven afectadas mutuamente cuando forman parte de una molécula en la que un átomo de azufre forma parte tanto de un enlace disulfuro como del grupo sulfenilcarbonilo.

19.3.4 Influencia del grupo CF_3O- en diferentes entornos conformacionales

Las especies CF_3ONF_2 y CF_3OSO_2Cl estudiadas en este trabajo no pertenecen a las familias de compuestos usualmente estudiadas en nuestro grupo. No obstante, su

estudio resultó interesante a fin de comparar el efecto que ejercen los pares libres electrónicos formalmente localizados en el átomo de oxígeno del grupo $\text{CF}_3\text{O}-$, sobre las propiedades estructurales y conformacionales de especies covalentes simples. A partir de la síntesis de los siguientes compuestos: FC(O)OOCF_3 , ClC(O)OCF_3 , CF_3ONF_2 y $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$, puede estudiarse el rol del grupo $\text{CF}_3\text{O}-$ en diferentes entornos electrónicos: formando parte de un peróxido, unido a un doble enlace carbonilo en una conformación plana, unido a un átomo de nitrógeno con un par libre y formando parte de un grupo sulfonato $-\text{OSO}_2-$ unido a dos dobles enlaces $\text{S}=\text{O}$.

Se mencionó en párrafos anteriores que FC(O)OOCF_3 , ClC(O)OCF_3 tienen un comportamiento conformacional típico de peróxidos y ésteres, respectivamente. El estudio de las especies CF_3ONF_2 y $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$ resultó muy interesante, ya que no existía un estudio experimental sistemático ni una interpretación unificada de los factores que afectan la estructura molecular de especies del tipo $\text{O}-\text{N}$ y $-\text{OSO}_2-$.

La familia de compuestos formalmente derivados de la hidroxilamina, HONH_2 , XONY_2 , ha recibido la atención de varios estudios estructurales, ya que la presencia de un enlace $\text{O}-\text{N}$ permite estudiar la influencia mutua de pares libres de diferente naturaleza localizados en átomos adyacentes de un enlace simple. Este tipo de sistemas es ideal para el estudio del efecto anomérico, que prevé que la conformación adoptada será la resultante de los efectos entre interacciones del tipo $\text{lp}_\text{N} \rightarrow \sigma^*_{\text{O}-\text{X}}$ y $\text{lp}_\text{O} \rightarrow \sigma^*_{\text{N}-\text{Y}}$, con una preferencia hacia una conformación anti entre el par libre del nitrógeno y el enlace $\text{O}-\text{X}$, especialmente en el caso que X e Y sean elementos electronegativos [29]. Sin embargo, deben tenerse en cuenta la presencia de impedimentos estéricos que desestabilizan esta conformación debido a interacciones entre los grupos X e Y.

El estudio de CF_3ONF_2 reveló que la única conformación presente a temperatura ambiente corresponde a la forma syn ($\delta(\text{CO}-\text{N}) = 0^\circ$). Se calculó una segunda forma estable para ángulos diedros $\delta(\text{CO}-\text{N})$ cercanos a 165° denominada “gauche interna” cuya presencia no pudo detectarse experimentalmente. Llama la atención que el análisis cuantitativo de las interacciones electrónicas donante \rightarrow aceptor predice que la forma anti debería ser; por mucho, la conformación preferida de CF_3ONF_2 . Por tanto, deben existir fuertes interacciones estéricas entre los grupos CF_3 y NF_2 que desestabilizan esta forma. Se postula que las más relevantes son aquellas del tipo enlace/enlace entre los enlaces $\text{C}-\text{F}$ y $\text{N}-\text{F}$.

A fin de contrastar esta hipótesis se llevó a cabo un estudio teórico para la molécula modelo FONF₂. Se espera que la conformación resultante sea debida únicamente al interjuego de factores electrónicos, ya que la molécula no presenta impedimentos estéricos. Según cálculos *ab initio* altamente sofisticados, la conformación anti es la forma más estable de FONF₂, especialmente debido a la interacción anomérica $lp_N \rightarrow \sigma_{O-F}^*$. Este estudio eliminó dudas suscitadas recientemente respecto a la preferencia conformacional de esta especie desde un punto de vista teórico [30, 31], restando aún la confirmación experimental de estos resultados.

Por otro lado, el análisis estructural de moléculas del tipo sulfonato XOSO₂Y es un campo de estudio mucho menos consolidado. El conocimiento de la estructura de estos compuestos en fase gaseosa requiere la concurrencia de un conjunto de técnicas experimentales y teóricas. Los estudios confiables de este tipo de sistemas se limitan a tres representantes de la serie, los compuestos con X= F y Cl, Y= F [32] y la especie CH₃OSO₂CF₃ [33], que presentan una orientación gauche entre los grupos X e Y. De manera similar, CF₃OSO₂Cl mostró una orientación gauche entre los grupos CF₃ y Cl, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{CO-SCl}) = 94(3)^\circ$. Esta orientación es bastante inesperada, puesto que coloca a los enlaces C–O y S=O en una posición casi eclipsada, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{CO-S(O)}) = -21(3)^\circ$. Una estructura similar fue encontrada para CF₃OSO₂Cl en fase cristalina.

Así, mientras para CF₃ONF₂ la presencia de interacciones estéricas debidas al grupo CF₃ desestabiliza la conformación anti $\delta(\text{CO-N:}) = 180^\circ$, este mismo efecto no es tan importante en CF₃OSO₂Cl, que adopta una conformación gauche alrededor del enlace O–S, a pesar del desarrollo de interacciones estéricas de los enlaces C–O y S=O.

19.4 Estructura electrónica y estados catiónicos de especies sulfenilcarbonílicas

19.4.1 Estructura electrónica de la capa de valencia de compuestos FC(O)SY

Se realizaron medidas de espectros fotoelectrónicos (HeI) para las especies FC(O)SCl, FC(O)SSCH₃ y FC(O)SSSC(O)F y se interpretaron los resultados con ayuda de cálculos químico cuánticos. La serie de moléculas elegidas para las medidas,

del tipo FC(O)SY permitió una sistematización de los resultados, especialmente en el caso de los electrones con energías de ionización más bajas.

El orbital ocupado de mayor energía (HOMO) para las tres especies estudiadas corresponde a orbitales moleculares no enlazantes, con una alta contribución del orbital atómico 3p del átomo de azufre, ocupado por un par libre de electrones y centrado en el átomo de azufre. Los valores de energías de ionización verticales correspondientes derivadas para la serie FC(O)SX, X= Cl, SCH₃ y SSC(O)F, fueron 10,7, 9,0 y 10,5 eV, respectivamente.

En los espectros fotoelectrónicos de FC(O)SSCH₃ y FC(O)SSSC(O)F la señal ubicada a menores energías pudo separarse respectivamente en dos y tres bandas, correspondientes a la ionización de electrones ubicados en diferentes átomos de azufre. El orbital HOMO en FC(O)SSCH₃ corresponde al par libre del átomo de azufre unido al grupo metilo, dador de electrones. Para el caso del trisulfuro la energía de ionización más baja se debe a la eyección de electrones provenientes del átomo de azufre central del grupo –SSS–.

El valor de la energía de ionización del átomo de azufre del grupo FC(O)S– mostró ser alto, debido a la resonancia electrónica que estabilizaría dicho orbital. Esta resonancia electrónica es favorecida por la simetría local plana del grupo FC(O)S–, que permite la interacción de los orbitales de simetría π ($lp\pi_F$, $lp\pi_S$ y $\pi_{C=O}$) presentes en el grupo. Para el caso de especies FC(O)– planas, Klapstein reportó [34] que una interacción similar a la anterior, conduce a una fuerte estabilización del orbital $lp\pi_F$ respecto de aquel con simetría σ . En nuestro caso, la diferencia entre ambos fue de 3,2 eV.

19.4.2 Geometría del radical catión en su estado de menor energía

Para la correcta interpretación del espectro de masas de especies que contienen el grupo –C(O)S–, Della Védova y colaboradores [35] calcularon las características energéticas y geométricas del ión formado en el proceso de ionización. Para FC(O)SCl, se encontró una disminución tanto en la barrera de energía potencial para la interconversión de los conformeros como en la diferencia de energía entre ambas formas. La geometría del estado catiónico más estable es similar a la de la molécula

neutra en su estado electrónico fundamental, con simetría C_S y una orientación synperiplanar entre los enlaces C=O y S–Cl.

Sin embargo, la geometría de la especie radical catiónica $FC(O)SSCH_3^+$ sufre un cambio drástico respecto a la de la correspondiente especie neutra. En efecto, el ángulo diedro $\delta(CS-SC)$ de $FC(O)SSCH_3$ pasa de un valor cercano a 80° en la especie neutra (conformación gauche) a una conformación anti en el radical catión ($\delta(CS-SC) = 180^\circ$). Similares cambios estructurales fueron reportados para el caso de los representantes más sencillos HSSH [36] y CH_3SSCH_3 [37, 38] y originan la presencia característica de bandas anchas y poco resultan en el espectro fotoelectrónico de compuestos disulfuros debido a los bajos factores de Franck Condon asociados con transiciones de este tipo [39]. Los aspectos energéticos y estructurales relacionados con enlaces disulfuros en sus formas neutra e ionizada, han sido objeto de diversos estudios ya que representan modelos sencillos en los cuales puede estudiarse mecanismos de tipo óxido-reducción en sistemas biológicos [40] y de plegamiento de proteínas que involucran restos de aminoácidos cisteínicos [41].

Finalmente la estructura calculada para el trisulfuro en su estado catiónico de menor energía $FC(O)SSSC(O)F^+$ presenta uno de los ángulos diedro $\delta(CS-SS) = 180^\circ$, mientras el otro mantiene una orientación tipo gauche.

19.4.3 Estructura electrónica de las capas de carozo atómico para compuestos $XC(O)SCl$, $X = F, Cl$.

La utilización de radiación sincrotrón en un amplio rango de energías fotónicas permitió obtener información relacionada con los niveles electrónicos internos de los compuestos estudiados $FC(O)SCl$ y $ClC(O)SCl$. Para el primero de ellos se estudió la zona de niveles electrónicos 2p de los átomos del tercer período azufre y cloro, y la correspondiente a niveles 1s de los átomos de carbono, oxígeno y flúor. Similarmente, para el caso de $ClC(O)SCl$ se investigaron las transiciones que envuelven a electrones 2p de los átomos de azufre y cloro, y electrones 1s de los átomos de carbono y oxígeno. Se pudo de esta manera analizar transiciones electrónicas que involucran electrones internos localizados en orbitales de los carozos atómicos de los cinco átomos que componen las especies en estudio.

En la Tabla 19.2 se muestran los valores obtenidos a partir de los espectros de rendimiento total de iones (TIY) de FC(O)SCl y ClC(O)SCl, como así también la asignación tentativa para las transiciones energéticas estudiadas.

Tabla 19.2. Transiciones electrónicas (eV) medidas a partir de los espectros de rendimiento total de iones de FC(O)SCl y ClC(O)SCl. Se muestran las asignaciones tentativas propuestas ^a

Electrones de carozo interno	FC(O)SCl	ClC(O)SCl
S 2p	164,0	164,3
	165,3 S 2p _{3/2}	165,7 S 2p _{3/2}
	166,5 S 2p _{1/2}	167,0 S 2p _{1/2}
	167,6	168,3
	≈ 176,1 EI	≈ 177,8 EI
Cl 2p	≈ 206 EI	≈ 211 EI
C 1s	287,4 C 1s → π* _{FCO}	286,4 C 1s → π* _{C=O}
	293,4 C 1s → π* _{FCO}	290,0 C 1s → σ* _{C=O}
	≈ 303 EI	
O 1s	528,5 O 1s → π* _{FCO}	528,2 O 1s → π* _{C=O}
	531,9 O 1s → π* _{FCO}	532,1 O 1s → σ* _{C=O}
	≈ 535,0 EI	≈ 535,3 EI
F 1s	684,0 F 1s → π* _{FCO}	
	687,4	
	≈ 690,5 EI	

^a Energía de ionización

Pudo observarse la presencia de una estructura fina para valores cercanos al umbral de ionización de electrones 2p del átomo de azufre de ambas especies estudiadas. Es probable que algunas de estas señales correspondan a transiciones involucrando acoplamiento de Russell-Sanders en el estado final, característico de transiciones involucrando capas electrónicas L. Es conocido también que la manifestación de fenómenos de autoionización es de ocurrencia habitual cuando se utilizan métodos de barrido de energías fotónicas, como en nuestro caso. La realización de estudios teóricos complementarios que brinden información acerca de posibles estados excitados luego de la excitación de electrones internos puede ayudar a una asignación de bandas más confiable.

Con todo, los valores encontrados para las transiciones electrónicas estudiadas están en el rango de los valores reportados para compuestos carbonílicos y azufrados [42]. Se observa cierta influencia del entorno químico en los valores de energía para las transiciones originadas en el grupo $-C(O)S-$ en ambos derivados estudiados, aunque el estudio de este efecto requiere el análisis de una mayor cantidad de resultados experimentales a fin de discernir una tendencia clara. En este sentido, se han llevado a cabo recientemente experiencias similares a las descritas en los capítulos anteriores para moléculas de la familia de los sulfenilcarbonilo conducentes a lograr una sistematización de los comportamientos encontrados. Se han estudiado las especies $CH_3C(O)SH$, $CH_3OC(O)SCl$, $CH_3C(O)SCH_3$ en el rango de energías 100-1000 eV.

19.4.4 Fragmentación específica de sitio

La primera comprobación experimental de la fragmentación específica de una molécula seguida de la excitación de electrones de carozo interno fue reportada por Eberhardt y colaboradores [43] en 1983 a partir de estudios de irradiación de acetona excitada selectivamente con rayos X en los átomos de carbono no equivalentes. Estos autores encontraron que la fragmentación ocurre alrededor del átomo de carbono excitado, sin que se produzcan rearrreglos o transferencias energéticas en los restantes grados de libertad de la especie. De aquí se deriva el nombre de fragmentación específica de sitio (de ionización). A partir de estos estudios, se sugirió la posibilidad de utilizar irradiación de rayos X capaz de sintonizarse (especialmente radiación sincrotrón) para estimular reacciones químicas o romper selectivamente enlaces de moléculas orgánicas relativamente grandes. Este tipo de procesos ha dado lugar a la representación de la radiación de rayos X como un “escalpelo molecular”, y en vistas de la potencial utilización de este mecanismo en fase gaseosa se han reportado numerosos estudios tendientes al estudio de este fenómeno [44, 45]. Actualmente, se reconoce su utilidad práctica para la modificación estructural de polímeros [46]. Desde un punto de vista básico, la comprensión del fenómeno encierra interesantes cuestiones acerca de los mecanismos de desexcitación electrónica y de fotofragmentación iónica.

La metodología empleada en este trabajo de tesis doctoral tendiente al estudio de este fenómeno en $FC(O)SCl$ y $ClC(O)SCl$, se basó principalmente en la medida de

espectros de masa de tiempo de vuelo en modo coincidencia (PEPICO). Se midieron estos espectros para las energías de transición electrónicas resonantes y para valores de energías fotónicas mayores y menores que el valor de la transición, de manera de discriminar efectos originados en procesos de excitación electrónica resonante. Más aún, el amplio rango utilizado de energías permitió el estudio de electrones de carozos internos de la totalidad de átomos de las moléculas.

El análisis de los espectros PEPICO medidos para FC(O)SCl y ClC(O)SCl muestran que los fragmentos iónicos detectados para las diferentes energías de excitación utilizadas son, en ambos casos, muy similares entre sí. Los cambios encontrados en los espectros PEPICO pueden comprenderse teniendo en cuenta factores como la apertura de nuevos canales de disociación con el aumento de la energía de la radiación incidente. La ausencia de fragmentación específica de sitio encontrada para el caso de las especies FC(O)SCl y ClC(O)SCl parece estar de acuerdo con el siguiente esquema de desexcitación electrónica:

- 1) La relajación de los estados de hueco de carozo procede a partir de un mecanismo de desexcitación Auger normal. Para las energías fotónicas utilizadas, esta desexcitación conduce a la eliminación de dos electrones de niveles de valencia, ó transiciones representadas como KVV (para procesos involucrando electrones C 1s y O 1s) ó LVV (para procesos involucrando electrones S 2p y Cl 2p).
- 2) La estructura molecular plana de las especies en su estado electrónico fundamental favorece la deslocalización electrónica de los electrones de valencia, especialmente aquellos de simetría π , sobre toda la molécula.
- 3) De esta manera, el estado final alcanzado luego del tránsito Auger corresponde a la ionización de electrones de valencia que se encuentran deslocalizado sobre la molécula y de esta manera se pierde la “memoria” del sitio inicial de creación del hueco electrónico que da inicio al proceso de fragmentación.

Los estudios presentados en el Capítulo 16 acerca de la estructura electrónica de valencia de FC(O)SCl respaldan la hipótesis planteada en el punto 2). Un comportamiento similar fue reportado para el caso de la ionización selectiva de electrones de carozo de la molécula $\text{CH}_3\text{OC(O)CN}$ [47] para la cual no se observaron

fenómenos de especificidad de sitio. Esta molécula en su estado electrónico fundamental presenta una simetría C_s , con un esqueleto plano que permite una deslocalización electrónica de los orbitales de simetría π sobre toda la molécula. La ruptura de la conjugación electrónica mediante la separación de los grupos carbonilo y cianuro para la serie $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{CN}$, ($n= 1-3$), conduce a la observación de importantes diferencias en los espectros de masa obtenidos cuando se excitan electrones de carozo de los átomos de carbono y nitrógeno [48].

Como continuación de este trabajo de tesis y a fin de aportar evidencias experimentales tendientes a esclarecer este comportamiento para el caso de compuestos sulfenilcarbonilos, se plantea el estudio de especies que tengan impedida la conjugación electrónica, por ejemplo disulfuros del tipo $-\text{C}(\text{O})\text{SS}-$.

Otro aspecto de interés cuyo estudio será encarado en un futuro cercano está relacionado con la variación de la probabilidad de una transición electrónica de carozo atómico con el estado de polarización de la radiación incidente. En efecto, se conoce que la probabilidad para una transición depende de la orientación relativa del vector de polarización de la radiación incidente y la densidad electrónica máxima del orbital involucrado en el proceso [49]. La radiación sincrotrón presenta un estado de polarización definido. Por tanto debería ser posible la observación de fenómenos de “alineación” o una preferencia hacia la excitación de moléculas en una dada dirección. Sin embargo, debido a la orientación al azar de las moléculas en fase gaseosa, este efecto queda enmascarado, siendo muy difícil de realizar una comprobación experimental de esta preferencia. Se planea para este año un estudio de las especies $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ y $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$ –con simetría molecular plana– utilizando radiación sincrotrón y diferentes ángulos del dispositivo de detección de iones.

19.4.5 Fotofragmentación de compuestos $\text{XC}(\text{O})\text{SCl}$, $X= \text{F}, \text{Cl}$ luego de la excitación de electrones internos

19.4.5.1 Iones moleculares altamente cargados. Procesos de atomización

Los espectros PEPICO y PEPIPICO de $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ y $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$ mostraron la presencia de fuertes señales correspondientes a iones atómicos (C^+ , O^+ , S^+ , Cl^+ y F^+) en todo el rango de energías estudiado, revelando la existencia de procesos que

involucran iones moleculares altamente cargados y/o canales de disociación que envuelven la participación de varios cuerpos. La primera de estas hipótesis parece reforzada por la observación en los espectros PEPICO de señales que corresponden a iones doblemente cargados. Sin embargo, la asignación unívoca de este tipo de fenómenos es difícil de garantizar utilizando las técnicas de doble y triple coincidencias.

En los espectro de coincidencia medidos para ambas sustancias, la señal que corresponde a la relación $m/z = 16$ a.m.u./q puede contener aportes tanto de iones O^+ como de iones S^{2+} . Asimismo, los espectro PEPICO revelan la presencia de una coincidencia entre iones con una relación m/z 16 y 28 a.m.u./q. La segunda de estas señales puede asignarse unívocamente al ión CO^+ , por tanto, la primera de ellas *debe* originarse por el arribo de un ión S^{2+} . Se tiene así la comprobación de la presencia de un ión molecular con una carga de al menos +3.

Por otro lado, en los espectros PEPICO de $CIC(O)S$ obtenidos para regiones de excitación electrónica 1s de los átomos de carbono y oxígeno, se detectó la presencia del ión Cl^{2+} . En los espectros correspondientes de dobles coincidencias se observaron señales de intensidad media para las dobles coincidencias Cl^{2+}/S^+ y Cl^{2+}/Cl^+ . Nuevamente, estas señales, aunque poco resueltas, demuestran la existencia de fenómenos que conducen a la formación de iones múltiplemente cargados.

Las características y propiedades de este tipo de iones altamente cargados, especialmente su estructura electrónica, cae fuera de los alcances de los recursos tanto experimentales como teóricos empleados en la realización de la presente tesis de doctorado. Baste recalcar que procesos del tipo “Decaimiento Auger Doble”, que conducen a la generación de iones triplemente cargados, son seguramente probables debido al alto grado de atomización mostrado por la molécula. Para el caso de iones M^{+n} con $n > 2$, los mecanismos de disociación están dominados por repulsiones de carga del tipo coulombicas que conducen a la atomización de la especie mediante rupturas concertadas de enlaces.

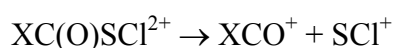
Como continuación de estos estudios se planea expandir el rango de energías a fin de estudiar el nivel 1s del átomo de azufre del grupo $-C(O)S-$. El valor típico de energía de ionización para electrones situados en este nivel es de aproximadamente 2470 eV. Las líneas de luz utilizadas en este trabajo de tesis de doctorado (TGM y SGM) no permiten alcanzar estos valores de energía, por lo que debe recurrirse al uso

de una tercera línea de luz, conocida en el LNLS como SXS (Soft X-ray Spectroscopy) que abarca el rango de energías entre 790 y 4000 eV. Con la utilización de esta línea se espera lograr una comprensión de mecanismos de disociación del tipo cascada coulombica y de fenómenos de atomización originados a partir de la ionización de los electrones de carozo más internos de este tipo de moléculas.

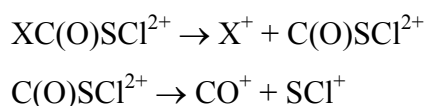
19.4.5.2 Mecanismos de fotofragmentación

Mediante el análisis de las diferentes tipos de proyecciones temporales, de las formas y pendientes de señal de coincidencia de espectros PEPIICO, y de su comparación con mecanismos modelos de disociación iónica, fue posible la identificación de varios canales de disociación comunes de los iones doblemente cargados FC(O)SCI^{2+} y ClC(O)SCI^{2+} .

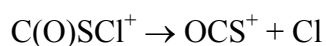
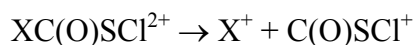
En ambos casos se observó la presencia de un mecanismo de disociación de dos cuerpos a partir de la ruptura del enlace C–S, evidenciada por la aparición de los iones FCO^+ ó ClCO^+ en coincidencia con SCI^+ para FC(O)SCI ó ClC(O)SCI , respectivamente. Este esquema puede representarse por la reacción:



Asimismo fueron identificados mecanismos de disociación de tres cuerpos. Se observa un esquema de reacciones de disociación secuencial que da cuenta de la aparición de los iones CO^+ y SCI^+ en coincidencia. Este esquema es conocido como “Separación de Cargas Diferida” que puede representarse como:

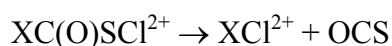


El mecanismo de disociación secuencial referido como “Decaimiento Secundario” también fue observado en los espectros PEPIICO de ambas sustancias para las coincidencias entre los iones F^+ ó Cl^+ y SCO^+ para FC(O)SCI ó ClC(O)SCI , según corresponda:

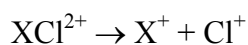


Tal vez el resultado más relevante que aporta el estudio de dinámica de fotodisociación iónica presentados en este trabajo de tesis corresponda a la proposición de un nuevo mecanismo de fotodisociación. En efecto, el análisis del espectro PEPIPICO de FC(O)SCI muestra la presencia de un par de coincidencias de alta intensidad entre los pares de iones F^+/Cl^+ y CO^+/S^+ . La aparición de estas señales no pueden explicarse aludiendo a la ocurrencia de los canales de disociación del tipo secuencial o concertados típicos en este tipo de estudios [50, 51]. Asimismo, posteriores estudios llevados a cabo para ClC(O)SCI mostraron la presencia de señales de coincidencia equivalentes ($^{35}\text{Cl}^+/\text{Cl}^+$ y CO^+/S^+), que tampoco pudieron ser explicadas refiriendo la ocurrencia de dichos mecanismos.

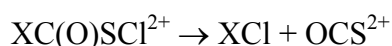
El mecanismo de disociación propuesto consiste en proceso de tres cuerpos en el cual interviene un rearrreglo de enlaces en el ión molecular seguido de una separación de cargas. Así, un primer paso del proceso consistiría en un rearrreglo del tipo:



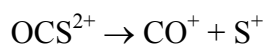
El segundo paso consistiría en la ruptura del ión doblemente cargado o la separación de cargas:



También se postula la posibilidad que el mismo rearrreglo conduzca a la permanencia de la carga positiva sobre el otro fragmento iónico formado [52]:



Con una separación de carga final del tipo:



Se acepta comúnmente que los procesos de separación de carga son aquellos que dominan el aspecto energético de las reacciones de disociación secuenciales. De esta manera, se predice que un mecanismo como el propuesto en los pasos anteriores conducirá a una coincidencias entre los iones que resultará equivalente a la obtenida en un proceso de disociación de dos cuerpos o de separación de cargas diferida, con una pendiente cercana al valor -1 y una dispersión pequeña de energías. Ambas características fueron experimentalmente observadas entre las coincidencias antes mencionadas. El nombre propuesto para este nuevo mecanismo de disociación es “Separación de cargas luego de un rearrreglo de iones”.

19.5 Referencias

- [1] Castro, E. A., Kinetics and Mechanisms of Reactions of Thiol, Thiono, and Dithio Analogues of Carboxylic Esters with Nucleophiles. *Chem. Rev.* **1999**, 99, (12), 3505-3524.
- [2] El-Assar, A. M. M.; Nash, C. P.; Ingraham, L. L., Infrared and Raman spectra of S-methyl thioacetate: toward an understanding of the biochemical reactivity of esters of coenzyme A. *Biochem.* **1982**, 21, (8), 1972-1976.
- [3] Yang, W.; Drueckhammer, D. G., Understanding the Relative Acyl-Transfer Reactivity of Oxoesters and Thioesters: Computational Analysis of Transition State Delocalization Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (44), 11004-11009.
- [4] Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Hermann, A.; Mack, H. G.; Oberhammer, H., Trifluoroacethylsulfenyl Trifluoroacetate, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{-S-O-C}(\text{O})\text{CF}_3$, a Novel Compound with a Symmetrically Substituted S-O bond. Synthesis, Spectroscopic Characterizations, and Quantum Chemical Calculations. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, (22), 5699-5705.
- [5] Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Oberhammer, H., Gas Electron Diffraction Analysis on S-Methyl Thioacetate, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_3$. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, (16), 5395-5398.
- [6] Della Védova, C. O., On the Transferability of Conformation in $\text{FC}(\text{O})\text{S}$ -containing Compounds: conformation and Properties of Methylfluorocarbonyl Disulphide $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3$. *Spectrochim. Acta* **1991**, 47A, (11), 1619-1626.

- [7] Della Védova, C. O., Spectroscopic properties of methyl thiofluoroformate, FC(O)SCH_3 . *J. Raman Spectrosc.* **1989**, 20, 483-488.
- [8] Wallington, T. J.; Schneider, W. F.; Sehested, J.; Bilde, M.; Platz, J.; Nielsen, O. J.; Christensen, L. K.; Molina, M. J.; Molina, L. T.; Wooldridge, P. W., Atmospheric Chemistry of HFE-7100 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$): Reaction with OH Radicals, UV Spectra and Kinetic Data for $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\cdot$ and $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{O}_2\cdot$ Radicals, and the Atmospheric Fate of $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ Radicals. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, (44), 8264-8274.
- [9] Hermann, A.; Trautner, F.; Gholivand, K.; von Ahsen, S.; Varetto, E. L.; Della Védova, C. O.; Willner, H.; Oberhammer, H., Structures and Conformations of Trifluoromethyl Fluoroformate and Perfluorodimethyl Carbonate. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, (16), 3979-3985.
- [10] Breitzer, J. G.; Smirnov, A. I.; Szczepura, L. F.; Wilson, S. R.; Rauchfuss, T. B., Redox properties of $\text{C}_6\text{S}_8\text{n-}$ and $\text{C}_3\text{S}_5\text{n-}$ ($n = 0, 1, 2$): stable radicals and unusual structural properties for C-S-S-C bonds. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, (7), 1421-1429.
- [11] Ostrowski, M.; Jeske, J.; Jones, P. G.; du Mont, W. W., Properties of chalcogen-chalcogen bonds. XVII. Di- and trisulfides with sterically congested alkyl substituents: the first trans-dialkyl disulfide. *Chem. Ber.* **1993**, 126, (6), 1355-1359.
- [12] 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 $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ and $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3$. *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 297-305.
- [13] Alleres, D. R.; Cooper, D. L.; Cunningham, T. P.; Gerratt, J.; Karadakov, P. B.; Raimondi, M., Bonding in YXXY Dihalides and Dihydrides of Dioxygen and Disulfur. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, 91, (19), 3357-3362.
- [14] Steudel, R.; Drozdova, Y.; Miaskiewicz, K.; Hertwig, R. H.; Koch, W., How unstable are thiosulfoxides? An ab initio MO study of various disulfanes RSSR ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Pr}, \text{All}$), their branched isomers R_2SS , and the related transition states. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, (8), 1990-1996.
- [15] Kopitzky, R.; Willner, H.; Mack, H.-G.; Pfeiffer, A.; Oberhammer, H., IR and UV Absorption Cross Sections, Vibrational Analysis, and the Molecular Structure of Trifluoromethyl Peroxynitrate, CF_3OONO_2 . *Inorg. Chem.* **1998**, 37, (24), 6208-6213.

-
- [16] Marsden, C. J.; Bartell, L. S.; Diodati, F. P., Electron diffraction study of the molecular structure of bis(trifluoromethyl)peroxide. *J. Mol. Struct.* **1977**, 39, (2), 253-262.
- [17] Mack, H.-G.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H., Bis(fluorocarbonyl) Peroxide; an Unusual Molecular Structure. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, (9), 1145-1146.
- [18] Koput, J., On the r^0 structure and the torsional potential function of hydrogen peroxide. *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, 115, (2), 438-441.
- [19] Hedberg, L.; Hedberg, K.; Eller, P. G.; Ryan, R. R., Dioxygen difluoride: electron diffraction investigation of the molecular structure in the gas. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, (2), 232.
- [20] Birk, M.; Friedl, R. A.; Cohen, E. A.; Pickett, H. M.; Sander, S. P., The rotational spectrum and structure of chlorine peroxide. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, (11), 6588-6597.
- [21] Hass, B.; Oberhammer, H., Gas-phase structure of dimethyl peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, (21), 6146-6149.
- [22] Käss, D.; Oberhammer, H.; Brandes, D.; Blaschette, A., Peroxo compounds. Part XVI. Electron diffraction investigation of the molecular structures of di-*t*-butyl peroxide $\text{Me}_3\text{COOCMe}_3$ and bis(trimethylsilyl) peroxide $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$. *J. Mol. Struct.* **1977**, 40, (1), 65-75.
- [23] Winnewisser, G.; Winnewisser, M.; Gordy, W., Millimeter-Wave Rotational Spectrum of HSSH and DSSD. I. Q Branches. *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, (8), 3465-3478.
- [24] Marsden, C. J.; Oberhammer, H.; Losking, O.; Willner, H., The geometric structures of the disulphur difluoride isomers: an experimental and ab initio study. *J. Mol. Struct.* **1989**, 193, 233-245.
- [25] Marsden, C. J.; Brown, R. D.; Godfrey, P. D., Microwave spectrum and molecular structure of disulphur dichloride, S_2Cl_2 . *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 399-401.
- [26] Yokozeki, A.; Bauer, S. H., Structures of dimethyl disulfide and methyl ethyl disulfide, determined by gas-phase electron diffraction. A vibrational analysis for mean square amplitudes. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, (6), 618-625.

- [27] Marsden, C. J.; Beagley, B., Molecular structure of bis(trifluoromethyl)disulphide by gas electron diffraction. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1981**, 2, 2213-2221.
- [28] 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.
- [29] Reed, A. E.; von Ragué Schleyer, P., The Anomeric Effect with Central Atoms Other Than Carbon. 2. Strong Interactions between Nonbonded Substituents in Mono- and Polyfluorinated First- and Second-Row Amines, $F_nAH_mNH_2$. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, (22), 3969-3987.
- [30] Olsen, J. F.; O'Connor, D.; Howell, J. M., AB-initio studies of N-O-F compounds. Internal rotation in hydroxylamine and its fluorinated derivatives. *J. Fluorine Chem.* **1978**, 12, (3), 179-191.
- [31] Antoniotti, P.; Grandinetti, F., A computational investigation on the mechanism of the reaction between O(1D) and NF_3 . *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 366, (5-6), 676-682.
- [32] Aubke, F.; Casper, B.; Müller, H. S. P.; Oberhammer, H.; Willner, H., Vibrational spectra and gas phase structures of fluorine fluorosulfate (FOSO₂F) and chlorine fluorosulfate (ClOSO₂F). *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 111-120.
- [33] Trautner, F.; Ben Altabef, A.; Fernández, L. E.; Varetti, E. L.; Oberhammer, H., Gas phase structure of methyl trifluoromethanesulfonate, $CH_3OSO_2CF_3$, and conformational properties of covalent sulfonates. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, (13), 3051-3055.
- [34] Klapstein, D., The He(I) photoelectron spectra of some conjugated carbonyl acetylene compounds, $HCCC(O)X$, X = H, F, Cl, OH, CH_3 . *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1987**, 42, (2), 149-160.
- [35] Della Védova, C. O.; Furlong, J. J. P.; Mack, H.-G., Experimental and theoretical evidence of decrease of both the enthalpy difference and the isomerization barrier of some thioester compounds when the molecular ion is formed. *J. Mol. Struct.* **1994**, 317, (1-2), 165-169.
- [36] Boyd, D. B., Conformational dependence of the electronic energy levels in disulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, (25), 8799-8804.

- [37] Li, W. K.; Chiu, S. W.; Ma, Z. X.; Liao, C. L.; Ng, C. Y., Adiabatic ionization energy of CH_3SSCH_3 . *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, (11), 8440-8444.
- [38] Chiang, S. Y.; Ma, C. I.; Shr, D. J., Dissociative photoionization of CH_3SSCH_3 in the region of 8-25 eV. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, (18), 9056-9063.
- [39] Butler, J. J.; Baer, T.; Evans, S. A., Energetics and Structures of Organosulfur Ions: $\text{CH}_3\text{SSCH}_3^+$, CH_3SS^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$, and CH_2SH^+ . *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, (11), 3451-3455.
- [40] Beinert, H., A tribute to sulfur. *Eur. J. Biochem.* **2000**, 267, 5657-5664.
- [41] Wedemeyer, W. J.; Welker, E.; Narayan, M.; Scheraga, H. A., Disulfide Bonds and Protein Folding. *Biochem.* **2000**, 39, (15), 4207-4216.
- [42] Ishii, I.; Hitchcock, A. P., The oscillator strengths for C1s and O1s excitation of some saturated and unsaturated organic alcohols, acids and esters. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1988**, 46, (1), 55-84.
- [43] Eberhardt, W.; Sham, T. K.; Carr, R.; Krummacher, S.; Strongin, M.; Weng, S. L.; Wesner, D., Site-Specific Fragmentation of Small Molecules Following Soft-X-Ray Excitation. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, (14), 1038-1041.
- [44] Hanson, D. M., Chemistry Induced by Core Electron Excitation. *Adv. Chem. Phys.* **1990**, 77, 1-38.
- [45] Ibuki, T.; Okada, K.; Gejo, T.; Saito, K., K shell excitations of some organic molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, 101-103, 149-154.
- [46] Tanaka, K.; Sako, E. O.; Ikenaga, E.; Isari, K.; Sardar, S. A.; Wada, S.; Sekitani, T.; Mase, K.; Ueno, N., Control of chemical reactions by core excitations. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, 119, (2-3), 255-266.
- [47] Ibuki, T.; Okada, K.; Saito, K.; Gejo, T., Molecular size effect on the site-specific fragmentation of N and O K shell excited CH_3OCOCN and $\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{CN}$ molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, 107, (1), 39-47.
- [48] Okada, K.; Tanimoto, S.; Morita, T.; Saito, K.; Ibuki, T.; Gejo, T., Molecular Size Effect on the Site Dependent Photofragmentation of N and O K-Shell Excited $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ ($n = 0-3$). *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, (41), 8444-8448.
- [49] Mocellin, A.; Marinho, R. R. T.; Coutinho, L. H.; Burmeister, F.; Wiesner, K.; Naves de Brito, A., Polarization dependent effects in photo-fragmentation dynamics of free molecules. *Chem. Phys.* **2003**, 289, (1), 163-174.

-
- [50] Eland, J. H. D., The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPIICO. *Mol. Phys.* **1987**, 61, 725.
- [51] Simon, M.; Lebrun, T.; Martins, R.; de Souza, G. G. B.; Nenner, I.; Lavollee, M.; Morin, P., Multicoincidence mass spectrometry applied to hexamethyldisilane excited around the silicon 2p edge. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, (20), 5228-5237.
- [52] Hsieh, S.; Eland, J. H. D., A charge exchange model of sequential fragmentation applied to dissociative double ionization of hydrazoic acid and halogen azides. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, (3), 1006-1012.

20. APÉNDICES

20.1 Apéndice I. Definición y nomenclatura de ángulo diedro

De acuerdo con las recomendaciones de la International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC [1], en una cadena de átomos A–B–C–D se define como ángulo de torsión o ángulo diedro, al ángulo que existe entre el plano que contiene los átomos A, B y C y aquel que contiene a los átomos B, C y D. En una proyección de Newman, el ángulo de torsión es el ángulo entre los enlaces de dos grupos especificados, uno próximo al observador y el otro distante. De esta manera, el ángulo de torsión existente entre los grupos A y D se considera positivo si el enlace cercano A–B se encuentra rotado en una dirección siguiendo las agujas del reloj hasta un valor de 180° , mientras que un ángulo de torsión negativo requiere una rotación en el sentido inverso.

Los arreglos correspondientes a ángulos de torsión entre 0° y $\pm 90^\circ$ son llamados *syn*, aquellos correspondientes a ángulos entre $\pm 90^\circ$ y 180° son llamados *anti*. Similarmente, para ángulos de torsión comprendidos entre 30° y 150° ó entre -30° y -150° , los arreglos moleculares se denominan *clinal*, y aquellos entre 0° y $\pm 30^\circ$ ó $\pm 150^\circ$ y 180° , se designan como *periplanar*. Los dos tipos de términos pueden combinarse de manera que definen cuatro rangos de ángulos de torsión, de 0° a $\pm 30^\circ$ *synperiplanar (sp)*; de 30° a 90° y de -30° a -90° *synclinal (sc)*, de 90° a 150° y de -90° a -150° *anticlinal (ac)* y de $\pm 150^\circ$ a 180° *antiperiplanar (ap)*. En la Figura 20.1 se muestra una proyección de Newman a lo largo del enlace B–C, con el enlace C–D alejado del observador y diferentes posiciones del enlace A–B, conjuntamente con las correspondientes definiciones y ángulos diedros.

Las conformaciones *synperiplanar* y *antiperiplanar* son también conocidas como conformaciones *syn* y *anti*, respectivamente, y las conformaciones definidas anteriormente como *synclinal* se conocen como *gauche*. Esta nomenclatura fue la utilizada mayormente a lo largo de la presente tesis doctoral. Para macromoléculas se recomienda la utilización de los símbolos T, C, G^+ , G^- , A^+ y A^- (*ap*, *sp*, *+sc*, *-sc*, *+ac* y *-ac*, respectivamente)

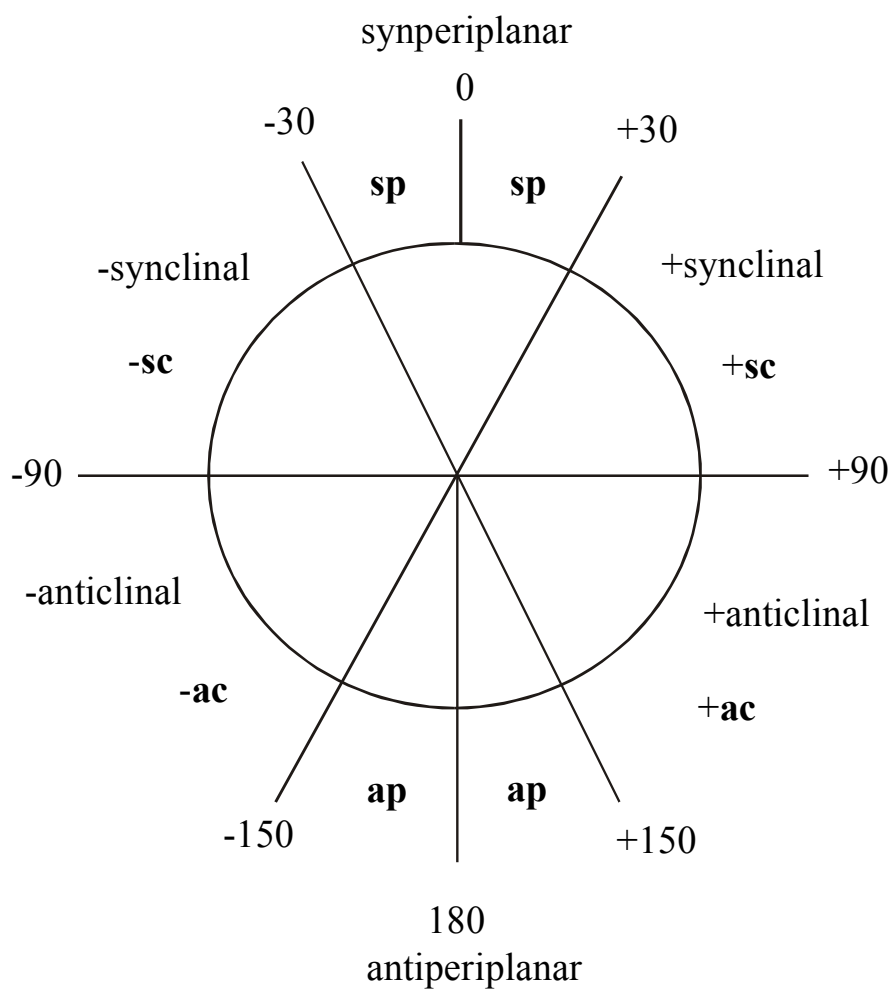


Figura 20.1. Proyección de Newman y definiciones para ángulos diedros recomendadas por la IUPAC

20.2 Apéndice II. Estructuras cristalinas

20.2.1 Aspectos generales

Como se mencionó en el capítulo dedicado a la parte experimental de este trabajo de tesis, las medidas de estructura cristalina fueron realizadas utilizando un procedimiento de fusión zonal, mediante la utilización de radiación infrarroja láser focalizada [2]. Las intensidades de difracción son medidas con un difractor Nicolet R3m/V de cuatro ciclos.

El software de control del difractor es el programa Bruker AXS SMART Vers. 5.054 1997/1998. El dispositivo de medida del difractor consiste en el sistema detector de área Siemens SMART CCS. El sistema cuenta con una serie de programas de software para el manejo de datos. Para la resolución y refinamiento de las estructuras se utilizó el programa Bruker AXS SHELXTL Vers. 5.10 DOS/WIN95/NT. El método de medida difractométrico típicamente utilizado consistió en la colección en barridos de ángulos omega de 0,3 grados de ancho ($\phi = 0^\circ$, $\chi = 0^\circ$). Para la reducción de datos se utilizó el programa Bruker AXS SAINT Versión 6.02, mientras que el cómputo para la corrección de absorción se realizó con el programa Bruker AXS SADABS V2.03 multiscan. El refinamiento utilizado se basó en el método de cuadrados mínimos (full-matrix) en F^2 y la corrección detallada por absorción se basó en el método propuesto por Blessing [3].

20.2.2 Datos cristalográficos y cristalinos

A continuación se muestran los datos cristalográficos resultantes del análisis estructural y del refinamiento de la estructura cristalina de las sustancias medidas utilizando la técnica de difracción de rayos X a bajas temperaturas. Asimismo se muestran las coordenadas atómicas, coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes y los parámetros de desplazamientos anisotrópicos obtenidos.

20.2.2.1 CH₃OC(O)SCI**Tabla 20.1.** Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de CH₃OC(O)SCI

Densidad (calculada)	1,676 g cm ⁻³
F(000)	256
Temperatura	173(2) K
Tamaño del cristal	0,3 mm
Color del cristal	amarillo
Descripción del cristal	cilíndrico
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
Dimensiones celda unidad	<i>a</i> = 7,7364(18) Å <i>b</i> = 8,807(2) Å <i>c</i> = 8,200(2) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 116,121(18)^\circ$
Volumen	501,7(2) Å ³
Z	4
Reflexiones utilizadas	50
Ángulos theta min./máx.	20/25°
Rango de medida de Theta	de 2,54° hasta 28,32°
Completitud de theta = 28,32°	69,7 %
Rango de índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Coefficiente de absorción	0,741 mm ⁻¹
Transmisión Max./min.	1,00 / 0,94
R(merg) antes/después de la corrección	0,0372 / 0,0217
Reflecciones colectadas	3621
Reflecciones independientes	1721 [<i>R</i> (int) = 0,0158]
Datos/restricciones/parametros	1357 / 0 / 146
Bondad de ajuste en F ²	1,121
Detalles de Weighting	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0,0784 * P)^2 + 0,5553 * P]$, donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Índices finales de R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0424, <i>wR</i> 2 = 0,1157
Índices R (datos completos)	<i>R</i> 1 = 0,0559, <i>wR</i> 2 = 0,1445
Coefficiente de extinción	0,026(4)

Tabla 20.2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de $\text{CH}_3\text{OC(O)SCL}$. $U(\text{eq})$ definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	$U(\text{eq})^a$
S(1)	8896(1)	9443(1)	1596(1)	37(1)
Cl(1)	8254(1)	7546(1)	101(1)	50(1)
O(1)	6118(2)	10417(1)	-1548(1)	49(1)
O(2)	7565(1)	12065(1)	771(1)	37(1)
C(1)	6437(2)	13318(2)	-360(2)	41(1)
C(2)	7251(2)	10723(1)	-39(2)	30(1)

Tabla 20.3. Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para $\text{CH}_3\text{OC(O)SCL}$. El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	43(1)	33(1)	30(1)	3(1)	10(1)	5(1)
Cl(1)	60(1)	32(1)	52(1)	-4(1)	20(1)	0(1)
O(1)	48(1)	45(1)	34(1)	-5(1)	0(1)	0(1)
O(2)	41(1)	32(1)	28(1)	1(1)	7(1)	5(1)
C(1)	45(1)	35(1)	39(1)	6(1)	14(1)	9(1)
C(2)	30(1)	33(1)	28(1)	1(1)	12(1)	-1(1)

Tabla 20.4. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para los átomos de hidrógenos de $\text{CH}_3\text{OC(O)SCL}$, obtenidos del análisis de difracción de Rayos X a baja temperatura. $U(\text{eq})$ definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	$U(\text{eq})^a$
H(1A)	6918	13581	-1246	62
H(1B)	6552	14201	408	62
H(1C)	5083	13015	-1002	62

20.2.2.2 FC(O)SSC(O)CF₃Tabla 20.5. Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de FC(O)SSC(O)CF₃.

Densidad (calculada)	1,986 g cm ⁻³
F(000)	408
Temperatura	198(2) K
Tamaño del cristal	0,3 mm
Color del cristal	Incoloro
Descripción del cristal	Cilíndrico
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
Dimensiones celda unidad	<i>a</i> = 5,240(4) Å <i>b</i> = 23,319(17) Å <i>c</i> = 6,196(4) Å $\sigma = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 113,14(3)^\circ$
Volumen	696,2(8) Å ³
Z	4
Reflexiones utilizadas	1036
Ángulos theta min./máx.	3,47° a 27,06°
Rango de medida de Theta	3,49° a 28,24°
Completitud de theta = 28,32°	71,5 %
Rango de índices	-6 < h < 6, -31 < k < 11, -6 < l < 6
Coefficiente de absorción	0,787 mm ⁻¹
Transmisión Max./min.	1,00 / 0,27
R(merg) antes/después de la corrección	0,198 / 0,029
Reflecciones colectadas	2703
Reflecciones independientes	1227 [R(int) = 0,0333]
Datos/restricciones/parametros	892 / 0 / 101
Bondad de ajuste en F ²	1,012
Detalles de Weighting	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0,1146 * P)^2]$, donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Índices finales de R [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0592, wR2 = 0,1474
Índices R (datos completos)	R1 = 0,0787, wR2 = 0,1639
Coefficiente de extinción	0,003(5)

Tabla 20.6 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de FC(O)SSC(O)CF_3 . $U(\text{eq})$ definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	$U(\text{eq})$
F(1)	3980(7)	2249(1)	-229(6)	66(1)
F(2)	8536(7)	316(1)	6397(6)	77(1)
F(3)	9653(6)	663(1)	9821(6)	79(1)
F(4)	5613(6)	323(1)	7985(6)	73(1)
S(1)	2769(2)	1961(1)	3150(2)	46(1)
S(2)	3103(2)	1190(1)	4709(2)	46(1)
O(1)	5438(7)	1389(1)	975(6)	62(1)
O(2)	8244(6)	1585(1)	6978(6)	51(1)
C(1)	4295(9)	1795(2)	1161(8)	45(1)
C(2)	6658(8)	1196(2)	6627(8)	39(1)
C(3)	7636(10)	613(2)	7769(10)	49(1)

Tabla 20.7 Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para FC(O)SSC(O)CF_3 . El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
F(1)	87(2)	51(2)	63(3)	20(1)	33(2)	-1(1)
F(2)	114(2)	43(1)	81(3)	-8(1)	46(2)	17(2)
F(3)	93(2)	47(2)	57(3)	-4(2)	-14(2)	7(1)
F(4)	86(2)	52(2)	76(3)	19(2)	27(2)	-11(1)
S(1)	57(1)	40(1)	43(1)	-1(1)	21(1)	10(1)
S(2)	48(1)	49(1)	36(1)	3(1)	13(1)	-9(1)
O(1)	83(2)	53(2)	62(3)	4(2)	42(2)	16(2)
O(2)	49(2)	38(2)	60(3)	-4(1)	14(2)	-10(1)
C(1)	54(2)	40(2)	43(4)	4(2)	22(2)	-4(2)
C(2)	48(2)	38(2)	29(4)	-6(2)	13(2)	-1(2)
C(3)	61(3)	37(2)	37(4)	-8(2)	7(3)	-4(2)

20.2.2.3 CIC(O)OCF₃**Tabla 20.8.** Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de CIC(O)OCF₃

Densidad (calculada)	1,986 g cm ⁻³
F(000)	576
Temperatura	138(2) K
Tamaño del cristal	0,3 mm
Color del cristal	incoloro
Descripción del cristal	cilíndrico
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimensiones celda unidad	<i>a</i> = 8,917(3) Å <i>b</i> = 8,085(2) Å <i>c</i> = 13,960(4) Å $\gamma = \alpha = 90^\circ$ $\beta = 99,260(7)^\circ$
Volumen	993,3(5) Å ³
<i>Z</i>	8
Reflexiones utilizadas	2189
Ángulos theta min/max	2,504° < θ < 28,324°
Completitud de theta = 28,32°	69,7 %
Rango de índices	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Coefficiente de absorción	0,741 mm ⁻¹
Transmisión Max./min.	1,00 / 0,94
R(merg) antes/después de la corrección	0,0372 / 0,0217
Reflecciones colectadas	3621
Reflecciones independientes	1721 [<i>R</i> (int) = 0,0158]
Datos/restricciones/parametros	1357 / 0 / 146
Bondad de ajuste en F ²	1,121
Detalles del "Weighting" utilizado	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0,0784 * P)^2 + 0,5553 * P]$, donde $P = (Fo^2 + 2Fc^2) / 3$
Índices finales de R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0424, <i>wR</i> 2 = 0,1157
Índices R (datos completos)	<i>R</i> 1 = 0,0559, <i>wR</i> 2 = 0,1445
Coefficiente de extinción	0,026(4)

Tabla 20.9. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de Rayos X a baja temperatura de ClC(O)OCF_3 . $U(\text{eq})$ definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	3891(1)	761(1)	5876(1)	59(1)
O(1)	3469(2)	566(3)	7602(1)	45(1)
O(2)	4792(3)	2813(4)	7251(2)	56(1)
F(1)	2931(3)	2455(3)	8659(1)	72(1)
F(2)	2810(2)	-122(3)	8972(1)	69(1)
F(3)	4973(2)	1055(3)	9009(1)	61(1)
C(1)	3563(4)	1019(5)	8565(2)	48(1)
C(2)	4153(3)	1592(5)	7022(2)	41(1)
Cl(11)	8910(1)	1136(1)	8985(1)	62(1)
O(11)	9345(2)	1421(3)	7270(1)	43(1)
O(12)	7210(2)	13(4)	7458(2)	57(1)
F(11)	10156(3)	2046(4)	5947(2)	85(1)
F(12)	7759(3)	2077(3)	5918(1)	69(1)
F(13)	8946(3)	-216(3)	5965(1)	67(1)
C(11)	9027(4)	1313(5)	6265(2)	50(1)
C(12)	8310(3)	739(4)	7777(2)	43(1)

Tabla 20.10. Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para ClC(O)OCF_3 . El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos

toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	68(1)	72(1)	35(1)	-5(1)	5(1)	-13(1)
O(1)	51(1)	45(2)	38(1)	-1(1)	7(1)	-10(1)
O(2)	72(2)	43(2)	53(1)	-1(1)	8(1)	-14(1)
F(1)	91(2)	66(2)	64(1)	-6(1)	24(1)	27(1)
F(2)	75(1)	82(2)	55(1)	12(1)	23(1)	-8(1)
F(3)	60(1)	79(2)	40(1)	2(1)	-1(1)	-3(1)
C(1)	52(2)	54(3)	40(1)	3(1)	9(1)	5(2)
C(2)	43(1)	40(3)	39(1)	3(1)	6(1)	2(2)
Cl(11)	75(1)	76(1)	35(1)	-6(1)	7(1)	8(1)
O(11)	50(1)	42(2)	38(1)	0(1)	5(1)	-3(1)
O(12)	47(1)	69(2)	54(1)	5(1)	2(1)	-9(1)
F(11)	96(2)	104(3)	62(1)	17(1)	30(1)	-17(2)
F(12)	87(1)	69(2)	46(1)	10(1)	-1(1)	25(1)
F(13)	100(2)	56(2)	41(1)	-8(1)	4(1)	14(1)
C(11)	61(2)	54(3)	37(1)	3(1)	9(1)	3(2)
C(12)	50(2)	41(3)	37(1)	2(1)	7(1)	10(1)

20.2.2.4 CF₃OSO₂Cl**Tabla 20.11.** Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de CF₃OSO₂Cl

Densidad (calculada)	2,197 g cm ⁻³
F(000)	360
Temperatura	143(2) K
Tamaño del cristal	0,3 mm diámetro
Color del cristal	incoloro
Descripción del cristal	cilíndrico
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensiones celda unidad	<i>a</i> = 5,079(2) Å <i>b</i> = 22,922(9) Å <i>c</i> = 5,192(2) Å <i>β</i> = 112,651(6)° <i>α</i> = <i>γ</i> = 90°
Volumen	557,8(4) Å ³
Z	4
Reflexiones utilizadas	1218
Ángulos theta min./máx.	3,55°/28,31°
Rango de medida de Theta	1,78°/28,31°
Completitud de theta = 28,32°	68,9 %
Rango de índices	-6 < <i>h</i> < 6, -30 < <i>k</i> < 17, -4 < <i>l</i> < 4
Coefficiente de absorción	1,057 mm ⁻¹
Transmisión Max./min.	1,00 / 0,79
R(merg) antes/después de la corrección	0,136 / 0,077
Reflecciones colectadas	2069
Reflecciones independientes	958 [<i>R</i> (int) = 0,0317]
Datos/restricciones/parametros	777 / 0 / 82
Bondad de ajuste en F ²	1,118
Detalles de Weighting	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0,0472 * P)^2 + 0,4756 * P]$, donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Índices finales de R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0444, <i>wR</i> 2 = 0,1081
Índices R (datos completos)	<i>R</i> 1 = 0,0549, <i>wR</i> 2 = 0,1192

Tabla 20.12. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$. $U(\text{eq})$ definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
S(1)	4700(2)	6631(1)	10079(2)	31(1)
Cl(1)	1129(2)	6901(1)	7117(2)	36(1)
O(1)	3478(6)	6298(1)	12081(7)	35(1)
O(2)	6036(6)	6231(1)	8925(8)	43(1)
O(3)	6113(6)	7116(1)	11661(7)	44(1)
C(1)	2862(8)	5698(2)	11777(11)	37(1)
F(1)	5236(6)	5398(1)	12697(7)	58(1)
F(2)	1328(5)	5561(1)	9226(7)	46(1)
F(3)	1456(5)	5596(1)	13395(7)	48(1)

Tabla 20.13. Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X para $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$. El factor exponencial de los desplazamientos anisotrópicos

toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	25(1)	36(1)	27(1)	4(1)	4(1)	0(1)
Cl(1)	28(1)	39(1)	32(1)	5(1)	2(1)	1(1)
O(1)	43(1)	36(1)	26(2)	1(1)	15(1)	1(1)
O(2)	35(1)	56(2)	39(3)	6(1)	18(1)	9(1)
O(3)	41(1)	48(2)	29(3)	2(1)	-2(1)	-10(1)
C(1)	39(2)	35(2)	40(4)	5(2)	18(2)	5(1)
F(1)	56(1)	49(1)	72(3)	25(1)	29(2)	24(1)
F(2)	54(1)	42(1)	41(3)	-7(1)	18(2)	-6(1)
F(3)	50(1)	53(1)	44(3)	10(1)	24(1)	-3(1)

20.3 Apéndice III. Espectroscopia electrónica: teoremas relacionados

El objetivo de este apéndice es dar una descripción del Principio de Franck-Condon y del Teorema de Koopmans, dos aproximaciones de la mecánica cuántica que atraviesan de manera transversal varios de los conceptos utilizados en el desarrollo de capítulos precedentes. Asimismo se describe muy sucintamente el método de las Funciones de Green utilizado en la interpretación de los espectros fotoelectrónicos.

20.3.1 Principio de Franck-Condon

El principio de Franck-Condon establece que la intensidad de una banda vibracional en una transición electrónica permitida es proporcional al cuadrado de las integrales de solapamiento de las funciones de onda vibracionales de los estados inicial y final $|\langle \Psi_v''(\mathbf{R}) | \Psi_v'(\mathbf{R}) \rangle|^2$, donde Ψ_v' y Ψ_v'' son respectivamente, las funciones vibracionales de los estados fundamental y excitado. El término $\langle \Psi_v''(\mathbf{R}) | \Psi_v'(\mathbf{R}) \rangle$, correspondiente a las integrales de solapamiento de las funciones de onda vibracionales de los estados inicial y final, se denomina factor de Franck-Condon (FC).

El principio implica la aproximación de Condon, la cual establece que las transiciones electrónicas ocurren en una escala de tiempo corta comparada con el movimiento nuclear. Así, una transición electrónica ocurrirá sin que se produzcan cambios en la estructura nuclear de la entidad molecular, esto es, en las posiciones de los núcleos. El estado resultante de la transición se denomina “estado de Franck-Condon” y a la transición involucrada se la llama transición vertical. El movimiento de los electrones en una transición es tan rápido que los núcleos no relajan a una nueva posición de equilibrio. De esta manera, la transición se puede representar en un diagrama de energía mediante una flecha vertical que se origina en el mínimo del estado electrónico fundamental hasta llegar a la superficie del estado electrónico excitado (que puede ser el de un catión o de una molécula neutra, dependiendo del fenómeno estudiado).

Para el caso de ionización directa, medida a partir de los espectros fotoelectrónicos, según el Principio de Franck-Condon los valores máximos de las bandas corresponden a las transiciones para las cuales las geometrías de la molécula neutra en su estado electrónico fundamental y del catión formado en el proceso de ionización son iguales. El valor de energía derivado corresponde a la llamada “Energía de ionización vertical”¹. Debe notarse que la geometría del estado catiónico alcanzado no necesariamente corresponde a la estructura del mínimo de la superficie de energía potencial del catión. El valor correspondiente a la transición electrónica conducente a estados correspondientes a los mínimos de las curvas de energía potencial de ambas formas se denomina “Energía de ionización adiabática”, y es el utilizado para calcular propiedades termodinámicas, como las entalpías de formación de especies iónicas.

Se acepta que la técnica de espectroscopia fotoelectrónica convencional aplicada para compuestos conteniendo azufre no es capaz de brindar información acerca de la energía de ionización adiabática de dichos compuestos, debido a los bajos valores de factores de Franck-Condon de las especies.

20.3.2 El Teorema de Koopmans

La ionización de una especie está explícitamente definida en términos de una transición entre el estado fundamental de una molécula y un estado iónico. No obstante, la información obtenida a partir de la espectroscopia fotoelectrónica se discute típicamente en términos de la estructura electrónica y de las propiedades de enlace de la molécula en su estado neutro (fundamental). Se habla de la ionización de electrones provenientes de “orbitales moleculares de enlace”, “pares libres” o “carozos atómicos”, entre otros. Esta descripción refleja la relación existente entre la energía de ionización de un electrón y el modelo de orbitales moleculares de la estructura electrónica. El “puente” entre la información empírica obtenida de un espectro fotoelectrónico y su interpretación en términos de energías orbitales está

¹ La “Energía de Ionización, EI” es a veces denominada “Potencial de ionización, PI”. Esta última denominación obedece a razones históricas, que guardan relación con las técnicas experimentales utilizadas. Actualmente se continúa utilizando ambas expresiones debido a que la magnitud del PI expresado en voltios (V), es igual la magnitud de la EI en unidades de electrón-voltio (eV).

dado por el llamado Teorema de Koopmans [4]. Este teorema establece que el autovalor (ε) con signo negativo de un orbital ocupado que es solución de un cálculo autoconsistente de Hartree-Fock, (SCF Self Consistent Field) es igual a la energía de ionización vertical del estado iónico formado por la remoción de un electrón desde dicho orbital, con la condición que la distribución de los restantes electrones no sufre cambios durante el proceso de ionización. En otras palabras, la de ionización de un electrón n (PI_n) es igual a la energía del orbital molecular enésimo ε_n con signo contrario. Este teorema correspondió a una de las aproximaciones más famosas que surgieron en los albores de la teoría de los orbitales moleculares. Luego, con el advenimiento de las técnicas computacionales aplicadas a la química, la aproximación fue utilizada ampliamente para la interpretación de los resultados experimentales obtenidos de medidas de Espectros Fotoelectrónicos.

El Teorema de Koopmans provee una descripción cruda del proceso de fotoionización, correspondiendo a una aproximación que se denomina “de una partícula”, esto es, el teorema supone que el proceso de ionización es instantáneo y no existe ningún tipo de correlación entre los electrones. Otra suposición tácita que está implícita en el teorema es que la diferencia de los efectos de relajación de orbitales y núcleos entre la molécula en su estado fundamental y el catión-radical producido en el proceso de ionización se cancelan mutuamente [5].

20.3.3 El método de las Funciones de Green para los Orbitales de Valencia Externos (OVGF)

La descripción del fenómeno de ionización electrónica en el marco del Teorema de Koopmans tiene la ventaja de ser cualitativamente satisfactoria. No obstante, aproximar los valores de energía de ionización con aquellos calculados para las energías orbitales de la molécula en su estado electrónico fundamental resulta insatisfactoria desde un punto de vista cuantitativo. Recientes estudios llevados a cabo utilizando métodos químico cuánticos de una elevada sofisticación, demostraron que el Teorema de Koopmans resulta ser una aproximación inexacta para el cálculo de la energía de ionización [6].

Una forma de obtener mejores estimaciones teóricas para los valores de energías de ionización consiste en la utilización de las llamadas “Funciones de Green” [7]. Este formalismo va más allá del método SCF y permite la evaluación del espectro

fotoelectrónico (energías de ionización e intensidades) con exactitud. Esta aproximación de cálculo está incluida en el paquete de programas desarrollado por Gaussian Inc., mediante el método denominado “Outer Valence Green’s Function” (OVGF). El desarrollo teórico del método de las funciones de Green escapa a los objetivos de este trabajo de tesis, sin embargo, pueden encontrarse en la literatura revisiones claras del mismo [8].

20.4 Apéndice IV. Estructura y conformación de FC(O)SSSC(O)F y FC(O)SSCH₃⁺

Se muestran a continuación una serie de resultados provenientes de cálculos teóricos que sirven como complemento del estudio de los espectros fotoelectrónicos de FC(O)SSCH₃ y FC(O)SSSC(O)F. En particular se presentan los resultados obtenidos en el análisis de la estructura y del espacio conformacional de FC(O)SSSC(O)F en sus estados electrónico y catiónico fundamental y de FC(O)SSCH₃ en su estado catiónico de menor energía. Para este último, se reproducen los valores de frecuencias de vibración calculados.

En la búsqueda de claridad expositiva y teniendo en cuenta su carácter de complementarios, es que estos resultados no se introdujeron en los capítulos correspondientes, sino sólo con una referencia a este apéndice.

20.4.1 Espacio conformacional de FC(O)SSSC(O)F

La superficie de energía potencial del estado electrónico fundamental de la molécula FC(O)SSSC(O)F muestra la existencia de 6 mínimos. Estos conformeros correspondieron a dos grupos de estructuras, llamadas cis (C) y trans (T) dependiendo de la orientación relativa de ambos grupos -C(O)F. Además, la curva de energía potencial alrededor de los enlaces simples S-C muestra dos mínimos que corresponden a los conformeros synperiplanar (syn) y antiperiplanar (anti), dependiendo de la orientación mutua de los doble enlaces carbonilo (C=O) y los enlaces simple azufre-azufre (S-S). La representación de las 6 formas, llamadas T_{S-S}, T_{S-A}, T_{A-A}, C_{S-S}, C_{S-A} y C_{A-A}, se muestra en la Figura 20.2.

Asimismo, en la Tabla 20.14 se muestran los valores de energía relativa calculados para estas conformaciones según un conjunto de aproximaciones teóricas utilizadas.

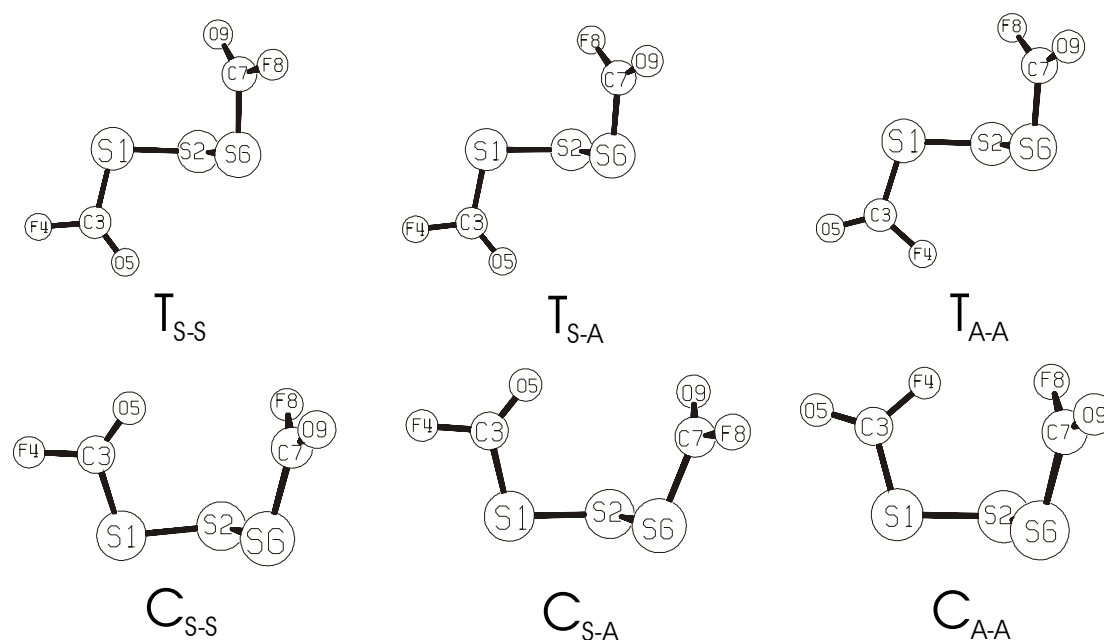


Figura 20.2. Representación esquemática de las distintas configuraciones posibles de FC(O)SSSC(O)F dependiendo de la orientación mutua de los grupos $-\text{C(O)F}$ y el plano del grupo $-\text{SSS}-$ (Trans (T) y cis (C)) y de la orientación relativa de los enlaces C=O y S-S , syn (S) y anti (A)

Tabla 20.14. Energías relativas calculadas para las distintas conformaciones de FC(O)SSSC(O)F utilizando diversos métodos de aproximación teórica

	$\text{T}_{\text{S-S}}$	$\text{T}_{\text{S-A}}$	$\text{T}_{\text{A-A}}$	$\text{C}_{\text{S-S}}$	$\text{C}_{\text{S-A}}$	$\text{C}_{\text{A-A}}$
HF/6-31G	0,00	1,52	3,02	1,50	1,94	3,51
HF/6-31+G*	0,00	1,95	3,87	2,36	2,88	4,72
B3LYP/6-31G	0,00	0,85	1,70	1,17	1,43	2,08
B3LYP/6-31+G*	0,00	1,38	2,73	1,71	2,34	3,36
MP2/3-21+G*	0,00	2,32	4,66	1,27	3,30	5,02
MP2/6-31G	0,00	1,51	3,02	0,58	1,86	3,15

Puede observarse que los valores de energías relativas obtenidos dependen tanto del método de cálculo, como del conjunto de funciones bases utilizado. Se observó el siguiente ordenamiento $\text{T}_{\text{S-S}} < \text{T}_{\text{S-A}} < \text{C}_{\text{S-S}} < \text{C}_{\text{S-A}} < \text{T}_{\text{S-A}} < \text{C}_{\text{A-A}}$ para ambos métodos HF y B3LYP, aunque el método MP2 predice una estabilidad mayor para el conformero $\text{C}_{\text{S-S}}$ con una inversión en los valores de energía relativa entre las formas $\text{T}_{\text{S-A}}$ y $\text{C}_{\text{S-S}}$. Sin embargo, todos los métodos arrojan como estructura más estable a la correspondiente a la forma $\text{T}_{\text{S-S}}$, con simetría molecular C_2 , orientación trans entre los

grupos $-C(O)F$ y el plano formado por el grupo $-SS-$, en la que ambos ángulos diedros alrededor de los enlaces $C-S$ valen cero, $\delta(SS-C=O) = 0^\circ$. Los parámetros geométricos para la forma más estable se muestran en la Tabla 20.15.

Tabla 20.15. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) calculados para el conformero T_{S-S} de $FC(O)SSSC(O)F$, perteneciente al grupo puntual de simetría C_2

Parámetro	HF/ 6-31+G*	B3LYP/ 6-31+G*	MP2/ 3-21+G*
C-F	1,316	1,358	1,441
C=O	1,162	1,185	1,219
S-C	1,7763	1,7962	1,7711
S-S	2,052	2,087	2,054
S-C=O	129,6	130,6	132,5
C-S-S	101,8	101,6	100,1
S-C-F	107,4	106,4	105,7
S-S-S	105,8	107,1	105,3
O=C-F	123,0	123,0	121,8
$\delta(SS-C(O))$	5,1	5,0	5,9
$\delta(SS-SC)$	-82,9	-84,9	-80,2

20.4.2 Estructura y conformación de las especies radical catión $FC(O)SSCH_3^+$ y $FC(O)SSSC(O)F^+$

Según las curvas de energía potencial calculadas con el modelo teórico HF/6-31+G*, el radical catión $FC(O)SSCH_3^+$ puede presentarse, adoptando en principio, cuatro conformaciones estables diferentes, llamadas syn-syn, syn-anti, anti-syn y anti-anti, dependiendo de la orientación relativa de los pares de enlaces $S-S/C=O$ y $C(sp^2)-S/C(sp^3)-S$, respectivamente. La representación esquemática de estas formas se muestra en la Figura 20.3.

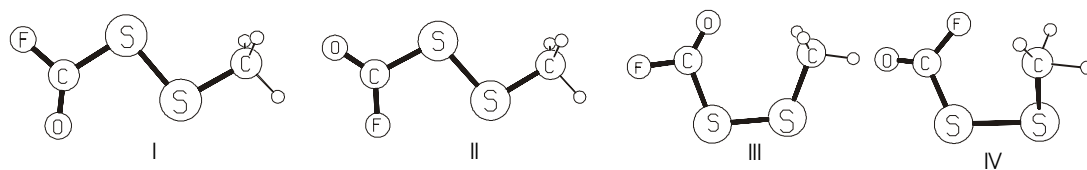


Figura 20.3. Representación esquemática de las conformaciones syn-anti (I), anti-anti (II), syn-syn (III) y anti-syn (IV) de $FC(O)SSCH_3^+$

Las conformaciones syn-anti (I) y anti-anti (II) presentan un plano de simetría que contiene al esqueleto FC(O)SSC, con una simetría molecular C_s . Por el contrario las formas syn-syn (III) y anti-syn (IV) poseen simetría molecular C_1 , con valores de ángulos diedros $\delta(\text{CS}-\text{SC})$ cercanos a 20° , posiblemente debido a efectos estéricos entre los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{C}(\text{O})\text{F}$. En la Tabla 20.16 se muestran los parámetros geométricos calculados para las conformaciones estables del radical catión $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$ utilizando diferentes métodos de cálculo con el conjunto de funciones base 6-311++G**.

Por su parte la conformación más estable del radical catión $\text{FC}(\text{O})\text{SSSC}(\text{O})\text{F}^+$ se discutió oportunamente. En la Tabla 20.17 se muestran los parámetros geométricos calculados para esta especie utilizando diferentes métodos de cálculo con el conjunto de funciones base 6-31+G*.

Finalmente en la Tabla 20.18 se muestran los resultados provenientes del cálculo de frecuencias para el conformero más estable del radical catión $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3^+$ utilizando distintos niveles de aproximación teórica.

Tabla 20.16. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) calculados para los conformeros estables de la especie radical catiónica $\text{FC(O)SSCH}_3^{+\cdot a}$

	UHF/6-311++G**				UB3PW91/6-311++G**				MP2/6-311++G**			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
C–F	1,278	1,288	1,280	1,291	1,302	1,310	1,305	1,312	1,308	1,315	1,310	1,317
C=O	1,147	1,143	1,150	1,143	1,166	1,165	1,168	1,165	1,175	1,171	1,176	1,172
S–C2	1,825	1,826	1,816	1,818	1,864	1,851	1,852	1,846	1,861	1,856	1,851	1,859
S–S	2,015	2,011	2,029	2,022	2,023	2,027	2,031	2,037	1,985	1,991	1,990	1,990
S–C6	1,824	1,823	1,830	1,828	1,809	1,810	1,806	1,807	1,806	1,806	1,803	1,805
(C–H) _{promedio}	1,081	1,081	1,080	1,080	1,092	1,092	1,092	1,091	1,901	1,092	1,091	1,091
F–C=O	127,8	127,7	127,0	127,0	128,9	128,7	127,9	128,2	129,0	128,8	128,2	128,6
S–C=O	125,1	119,4	126,7	113,8	125,2	119,0	127,4	117,5	125,4	119,4	126,6	120,7
S–S–C2	97,3	102,6	105,1	113,7	96,4	101,8	107,4	114,3	96,4	102,3	106,3	112,1
S–S–C6	100,5	100,6	112,5	111,9	100,9	101,0	112,5	112,5	99,7	99,7	111,2	109,0
(S–C–H) _{promedio}	107,6	107,5	107,0	109,2	108,4	108,3	108,0	108,0	108,3	108,1	108,1	108,4
$\delta(\text{SS–C(O)})$	0,0	180,0	4,1	180,0	0,0	180,0	5,6	-178,0	0,0	180,0	17,5	-12,3
$\delta(\text{CS–SC})$	180,0	180,0	27,4	27,1	180,0	180,0	12,7	4,8	180,0	180,0	17,0	-47,2

^a Se resaltan en **negritas** los resultados obtenidos para la forma más estable syn-anti

Tabla 20.17. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) calculados para los conformeros estables de la especie radical catiónica $\text{FC(O)SSSC(O)F}^{+\cdot}$

Parámetro ^a	HF/6-31+G*	B3LYP/6-31+G*
C–F	1,288 (1,283)	1,319 (1,316)
C=O	1,158 (1,153)	1,180 (1,178)
S–C	1,807 (1,832)	1,849 (1,861)
S–S	2,076 (1,989)	2,071 (2,064)
S–C=O	125,8 (124,4)	127,4 (128,4)
C–S–S	97,1 (97,4)	93,9 (103,4)
S–C–F	107,2 (107,1)	105,2 (106,0)
S–S–S	102,4	107,3
$\delta(\text{SS–C(O)})$	6,7	7,7
$\delta(\text{SS–SC})$	-82,8 (180,0)	-81,0 (177,1)

^a En paréntesis se listan los valores calculados para los parámetros geométricos equivalentes del extremo FC(O)S –opuesto.

Tabla 20.18. Valores de números de onda (cm^{-1}) e intensidades (km mol^{-1}) calculados para el conformero syn-anti del radical catión $\text{FC(O)SSCH}_3^{+\cdot}$

UHF/6-311++G**	UB3PW91/6-311++G**	Simetría/ Asignación
3318,7 (7)	3160,4 (9)	A'/v ₁
3196,7 (10)	3048,9 (34)	A'/v ₂
2141,4 (370)	1979,5 (247)	A'/v ₃
1556,7 (10)	1426,1 (10)	A'/v ₄
1482,3 (11)	1356,2 (6)	A'/v ₅
1278,8 (677)	1129,7 (568)	A'/v ₆
1102,5 (1)	997,7 (1)	A'/v ₇
816,3 (175)	718,2 (164)	A'/v ₈
712,6 (30)	672,8 (7)	A'/v ₉
588,4 (37)	584,6 (10)	A'/v ₁₀
521,8 (16)	450,2 (14)	A'/v ₁₁
378,6 (3)	342,0 (0,1)	A'/v ₁₂
253,8 (6)	234,2 (3)	A'/v ₁₃
149,7 (1)	129,6 (0,6)	A'/v ₁₄
3310,0 (6)	3158,2 (9)	A''/v ₁₅
1562,8 (25)	1427,0 (26)	A''/v ₁₆
1022,4 (0,08)	939,8 (2)	A''/v ₁₇
675,3 (9)	624,9 (15)	A''/v ₁₈
133,0 (0,04)	126,7 (0,0002)	A''/v ₁₉
84,7 (0,2)	79,0 (0,2)	A''/v ₂₀
78,5 (0,02)	72,7 (0,0001)	A''/v ₂₁

20.5 Apéndice V. Radiación sincrotrón y líneas de luz

“Considering that a ring is used by several groups in parallel, a disruption is totally unacceptable [...]. Fast valves are not a substitute for the skill, carefulness, and common sense which must be part of the professional background of each user of synchrotron radiation”

Margaritondo, G., *Introduction to Synchrotron Radiation*.

En este apéndice se presentan algunos aspectos básicos del funcionamiento de un anillo de almacenamiento de electrones utilizado como fuente de luz sincrotrón. Si bien los usuarios de estaciones experimentales no intervienen en cuestiones inherentes al funcionamiento, manejo y cuidado de este componente, el conocimiento de sus características principales es de fundamental importancia a fin de poder explotar las posibilidades que ofrece este tipo de fuente de radiación, conocer también sus limitaciones, y tal vez lo más importante, comprender los procesos que pueden originarse en el sistema estudiado a partir de la incidencia de dicha radiación. En este sentido, se ha hecho hincapié en los aspectos más relevantes para el trabajo desarrollado en el marco de la presente tesis de doctorado. Asimismo se comentan aspectos básicos relacionados con las líneas de trabajo, especialmente los monocromadores utilizados.

20.5.1 Radiación sincrotrón

Los procesos de fotodisociación y fotofragmentación de moléculas pueden ser estudiados utilizando una gran variedad de técnicas experimentales. Durante los últimos años, el campo de estudio de estos fenómenos ha registrado un crecimiento muy importante debido a la construcción en varios países de sincrotrones que son utilizados como fuentes de radiación electromagnética, especialmente en la región espectral que abarca el ultravioleta de vacío y los rayos X suaves.

La llamada “radiación sincrotrón” (RS) es la radiación electromagnética emitida por electrones o positrones moviéndose a velocidades relativísticas a lo largo de una trayectoria curva con un radio de curvatura grande. Aquí “grande” implica que los efectos cuánticos son despreciables. El nombre sincrotrón deriva de un tipo específico de aceleradores, los aceleradores de electrones, pero es utilizado ampliamente para designar todos los tipos de aceleradores de partículas.

La definición anterior no explica inmediatamente el por qué de la amplia utilización de la RS en física, química, tecnología, biología y las ciencias médicas, entre otras. Esta explicación se encuentra en una característica única que poseen los sincrotrones: la distribución espectral de la radiación emitida. Un acelerador de electrones típico emite RS en un rango muy amplio de energías fotónicas, desde la región de microondas hasta los rayos X duros y rayos γ , proveyendo de esta manera radiación electromagnética en regiones espectrales para las cuales no existen otras fuentes. En particular, no se cuenta con dispositivos adecuados para la emisión de radiación electromagnética en la zona de energías fotónicas denominadas de ultra violeta de vacío y rayos X suaves. Justamente estas energías poseen longitudes de onda adecuadas para el estudio de la estructura atómica de sólidos, moléculas e importantes estructuras biológicas, ya que pueden estudiarse tanto los electrones de las capas de valencia como los electrones de nivel de carozo atómico.

La historia del desarrollo de la RS como fuente emisora de energía está emparentada con el advenimiento de los aceleradores de electrones y se remonta al año 1940, cuando la RS fue identificada como un factor limitante de la energía máxima que podía alcanzarse con aceleradores de partículas como el betatrón [9]. Es así como la RS apareció esencialmente como un problema técnico en el área de la física de aceleradores. Desde el punto de vista experimental, la radiación electromagnética emitida por un sincrotrón fue observada por primera vez en el año 1946 en el laboratorio de la General Electric de Schenectady, Nueva York, en un sincrotrón de electrones acelerados a 70 MeV [10]. A partir de este descubrimiento varios grupos se dedicaron a investigar la distribución espectral y otras propiedades de la RS en distintos aceleradores de electrones, motivados por el rol negativo de esta emisión para la tecnología de aceleradores de electrones. En 1956, un artículo publicado por Tombouliau y Hartman [11] inició una nueva área de investigación

científica, al considerar la potencialidad de la RS para ser utilizada como una herramienta en estudios de absorción de radiación UV lejana y de rayos X suaves.

Además de la amplia distribución espectral, existen otros factores importantes cuando se compara la RS con otras fuentes de radiación. El carácter relativístico del proceso de emisión confina la radiación emitida a un rango de direcciones muy cercanas al plano de la órbita del anillo de almacenamiento de electrones. Así, se concentra una alta intensidad de radiación en un área muy pequeña. Otra propiedad muy importante de la RS es su estado de polarización, consistente en radiación electromagnética linealmente polarizada, con su vector eléctrico paralelo al plano de la órbita del anillo de almacenamiento.

En un anillo del tipo utilizado comúnmente, los electrones pueden almacenarse y hacer que circulen en una órbita cerrada durante varias horas. La intensidad del haz de electrones decae de una manera tan lenta que; para la mayoría de los experimentos, puede considerarse que la intensidad de radiación es constante (o bien puede corregirse este decaimiento).

Estrictamente, la radiación emitida por un anillo de almacenamiento de electrones no es continua, sino pulsada. En efecto, los electrones son inyectados y circulan por el anillo en grupos o racimos de electrones. Consideremos una línea de trabajo ubicada tangencialmente a la órbita de los electrones en el anillo, conectada al mismo mediante una apertura. Se observa la emisión de radiación cada vez que un racimo de electrones pasa por la apertura. Debido a que la velocidad de los electrones es cercana a la velocidad de la luz y la longitud del haz de electrones (o sea la dispersión espacial del racimo de electrones) es típicamente de unos pocos centímetros, los fotones son emitidos en pulsos con una duración del orden de nanosegundos, o fracción de nanosegundos. La velocidad de repetición depende, obviamente, del radio de curvatura del anillo y de la cantidad de racimos que circulan por el mismo. Típicamente el período de repetición es del orden de nanosegundos, o decenas de nanosegundos. Esta estructura pulsada de la radiación puede ser explotada por un número de técnicas especializadas, siendo también posible hacer funcionar el anillo en el llamado “modo de racimo único” (single bunch). Sin embargo, en la mayoría de los casos, y en particular en las experiencias relacionadas con el desarrollo de la presente Tesis de Doctorado, las constantes de tiempo de los procesos estudiados

son mucho mayores que el tiempo de duración entre dos pulsos subsecuentes, por lo que la radiación puede considerarse continua en el tiempo.

20.5.2 Instrumentación

Los componentes más importantes utilizados o necesarios para producir y procesar RS son el anillo de almacenamiento de electrones y las estaciones de trabajo.

20.5.2.1 Anillo de almacenamiento

Un anillo de almacenamiento es un dispositivo diseñado para mantener circulando partículas cargadas, generalmente electrones, en órbitas cerradas a velocidades relativísticas. Los componentes más importantes de un anillo de almacenamiento de electrones son:

Sistema de inyección: consta de un dispositivo generador de electrones y de inyección en la cámara de vacío.

Sistema de vacío: consiste en un tubo metálico a lo largo del cual circulan los electrones siguiendo una trayectoria cerrada bajo condiciones de ultra alto vacío, alcanzando presiones típicas del orden de 10^{-10} - 10^{-11} bar.

Cavidad de radiofrecuencias: sistema que actúa periódicamente sobre los electrones circulantes restableciendo la pérdida de energía causada por la emisión de RS.

Imanes o magnetos dipolares de “bending”: se utilizan para desviar la trayectoria recta de los electrones, forzándolos a circular en una órbita cerrada dentro del anillo.

Otros imanes o magnetos cuadrupolares, y hexapolares: se utilizan arreglos de imanes de distintas geometrías para focalizar el haz de electrones.

Dispositivos de inserción: se trata de arreglos periódicos de imanes que modifican la trayectoria de los electrones en secciones rectas del anillo.

Sistemas de control y seguridad: distintos sistemas de monitoreo del estado del anillo, involucrando medidores de presión, válvulas, medidores de corriente, etc.

Sistema de protección de radiación: se trata de bloques de cemento que actúan como escudos, previniendo la llegada de radiación, especialmente de rayos γ , a las áreas accesibles a usuarios y del staff del laboratorio.

20.5.3 Líneas de trabajo

Las líneas de trabajo (LT) permiten que la radiación emitida pueda ser utilizada por los usuarios. En general están diseñadas para seleccionar una cierta porción de la energía del espectro total emitido en cada magneto dipolar. Los componentes principales de una LT son:

Monocromador: permite seleccionar la energía fotónica deseada. Más exactamente, el monocromador elimina los fotones de las restantes energías excepto aquellas dentro de una banda estrecha de energía centrada en el valor de energía deseada.

Sistema de Vacío: generalmente permiten controlar los monocromadores y monitorear el estado de la presión dentro de la LT.

Cámara experimental: Cada cámara se diseña para un tipo de experimento específico, prescrito mayoritariamente por la adquisición específica de datos.

Componentes misceláneos: consistente en diversos dispositivos específicos y necesarios para una operación efectiva de cada línea, puede tratarse de filtros, colimadores, válvulas, medidores y controladores de presión, etc.

20.6 Parámetros de la fuente.

Los parámetros de calidad más importantes para una fuente de RS son:

Potencia total irradiada, P_{tot} : es la potencia que irradia la fuente en todas las direcciones y sobre todo el rango espectral. Ya que sólo una fracción de esta cantidad se emite en dirección de la estación de trabajo y con la longitud de onda requerida, esta magnitud no resulta un parámetro útil para la planificación de experiencias.

Brillo espectral, b : esta magnitud se define como:

$$b = \frac{\partial n_{0,1\%}(x, z, \psi, \theta, h\nu)}{i \partial x \partial y \partial \Omega \partial t}$$

donde $\partial n_{0,1\%}$ es el número de fotones emitidos por el área $\partial x \partial y$ de la fuente, localizada en el punto (x, y) , sobre un ancho de banda espectral $\Delta h\nu = 0,1\% h\nu$, centrado a la energía fotónica $h\nu$, sobre un ángulo sólido $\partial \Omega$ en la dirección definida por los ángulos θ y ψ , durante un intervalo de tiempo ∂t . Por tanto, b es la emisión

correspondiente a una fracción al 0,1% del ancho de banda a una energía $h\nu$, normalizado por el tiempo, ángulo sólido, área de la fuente emisora y corriente de electrones del anillo, i .

Se deben enfatizar algunos puntos importantes de la anterior definición. Primeramente debe notarse que el brillo espectral es un flujo de fotones por unidad de área (de fuente emisora). Si se asume que el anillo de almacenamiento de electrones es un emisor uniforme de área A_0 , y si todos los demás parámetros se mantienen constantes, el brillo se incrementa cuando A_0 decrece. Un tamaño pequeño de fuente permite al sistema óptico concentrar los fotones en un área pequeña del espécimen bajo investigación.

Brillo central, b_c : la definición de b dada por la ecuación anterior es una función de varias variables. Aunque esto incrementa la información, hace complicado el entendimiento inmediato de la calidad de un anillo de almacenamiento de electrones particular. Para una rápida comparación, se suele utilizar el denominado "brillo central" b_c que corresponde al brillo espectral en la órbita de referencia ($x=z=0$), a lo largo de la dirección en el plano de la órbita electrónica y tangencial a ella. Esta es la dirección a lo largo de la cual se concentra la radiación emitida por magnetos de "bending". De esta manera, el brillo resulta sólo una función de $h\nu$ y el rendimiento de dos anillos puede compararse uno con otro considerando la magnitud de b_c para la energía fotónica específica de acuerdo al interés particular.

20.7 Instrumentación óptica para fotones en el rango de energías Ultra Violeta de Vacío y rayos X suaves.

A diferencia de la luz visible, la radiación ultravioleta y los llamados rayos X suaves, sólo pueden viajar distancias muy pequeñas en cualquier medio material. La materia en cualquiera de sus estados absorbe la radiación electromagnética comprendida en estas regiones del espectro. Solamente para energías fotónicas correspondientes a unos pocos eV, algunos sólidos (el cuarzo, por ejemplo) no absorben fuertemente y pueden utilizarse como componentes ópticos en sistemas que trabajan en el modo transmisión. De manera similar, para el rango espectral de rayos X duros pueden utilizarse materiales ópticos (por ejemplo metales livianos como el Berilio) que ofrecen la posibilidad de trabajar en modo transmisión. No obstante en la

mayor parte del espectro ultravioleta de rayos X suaves, sólo pueden utilizarse componentes ópticos que trabajen en modo reflexión y las líneas de trabajo (“camino óptico”) deben mantenerse en alto vacío. Por este motivo se llama a esta región del espectro electromagnético “Ultravioleta de Vacío”.

El diseño de componentes ópticos cuyo funcionamiento se basa en el principio de reflexión, debe tomar en consideración la ecuación de Fresnel para la reflexión en una interface entre un sólido y el vacío. Para una energía dada, la reflectividad de un material varía con el ángulo de incidencia θ de la radiación respecto a la superficie del material. Se define asimismo el “ángulo rasante” $\vartheta = \pi - \theta$. Existe un valor de ángulo crítico ϑ_c a partir del cual la reflectividad cae dramáticamente. Este ángulo está dado por la ecuación de Lorentz-Drude:

$$\vartheta_c = \text{sen}^{-1} \left[\lambda \sqrt{(e^2 D / m_0 c^2 \pi)} \right]$$

donde D es el número de electrones libres por unidad de volumen del material reflector. De la ecuación anterior, para un material dado, ϑ_c se incrementa con la longitud de onda de la radiación incidente, esto es, decrece con la energía fotónica. Para altas energías, el valor de ϑ_c resulta tan bajo que sólo se logra una buena reflectividad para configuraciones de ángulos de incidencia muy bajos, de ahí el calificativo de “rasante” para el ángulo ϑ . Para valores de energía por debajo de 30 eV se utilizan ópticas del tipo de incidencia normal ($\vartheta_c \geq 30^\circ$).

Los componentes ópticos de incidencia rasante deben tener un área de reflexión grande a fin de evitar pérdidas de fotones. Además la calidad de las superficies debe ser extremadamente alta. Esto explica las dificultades para la producción y el alto costo asociado con estos dispositivos.

Monocromadores:

De manera general, la monocromatización de la radiación se basa en la difracción de la radiación por un arreglo periódico. El orden de magnitud del espaciado periódico del arreglo determina la longitud de onda seleccionada. Para la monocromatización de la radiación utilizada en experiencias llevadas a cabo en la presente Tesis de Doctorado, se utilizaron monocromadores basados en rejillas de difracción. En particular, los monocromadores utilizados para la realización de las medidas que forman parte del presente trabajo, fueron los denominados TGM (Toroidal Grating Monochromator) y SGM (Spherical Grating Monochromator). De

una manera general, estos monocromadores se clasifican como pertenecientes al tipo de dispositivos de reflexión de incidencia rasante. Las rejillas de difracción se producen mediante métodos holográficos sobre una superficie de geometría adecuada (esférica o toroidal). Los detalles de construcción y funcionamiento de estos dispositivos se hallan fuera de los alcances de este trabajo y pueden ser consultados en la bibliografía específica de la temática [12].

Sucintamente, estos dispositivos trabajan en modo reflexión y consisten en una superficie reflectora con un arreglo periódico de líneas. Los parámetros más importantes que caracterizan las rejillas de difracción son:

1) El período o espacio entre dos líneas adyacentes, d , el cual es inversamente proporcional a la densidad de líneas (número de líneas por milímetro) de la rejilla de difracción. El período determina las propiedades difractoras de la rejilla. La condición de difracción está dada por la conocida ecuación de Bragg:

$$d(\sin \theta_i + \sin \theta_d) = m\lambda,$$

donde θ_i y θ_d son respectivamente los ángulos de incidencia y difracción, medidos perpendicularmente a la superficie de la rejilla y m es un número entero positivo, el cual especifica el orden de difracción.

2) El número total de líneas, N . El poder de resolución de una rejilla depende del número de líneas:

$$\Delta h\nu/h\nu = [(mN)(\sin \theta_i + \sin \theta_d)]^{-1}$$

Por otro lado, la tarea de producción de rejillas de alta calidad superficial se vuelve más difícil a medida que aumenta el número de líneas.

3) El perfil de líneas: las rejillas más eficientes tienen un perfil de tipo dentado, como se muestra en la Figura 20.4. El parámetro que caracteriza este perfil es el ángulo de brillo, θ_b . Las caras del perfil actúan como espejos, reflejando la radiación en una dirección preferencial. Las rejillas son extremadamente eficientes para la longitud de onda que es difractada en una dirección preferencial, llamada longitud de onda de brillo, λ_b .

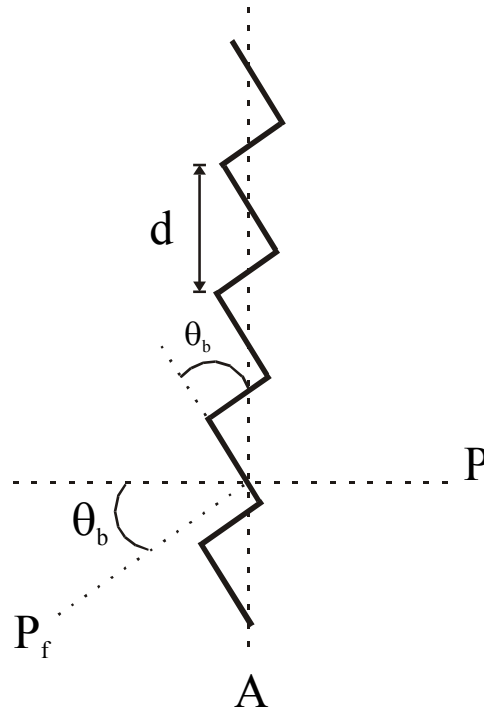


Figura 20.4. Representación esquemática típica de un perfil dentado de una rejilla de difracción. La superficie promedio de la rejilla se representa por A, y P es la dirección perpendicular a ella. θ_b es el ángulo de brillo, d es el período de la rejilla y P_f la dirección perpendicular a las caras

La relación entre θ_b y λ_b se deriva de la ecuación general de difracción, utilizando $\theta_d = 2\theta_b - \theta_i$

$$m\lambda_b = 2d \sin \theta_b \cos (\theta_i - \theta_b)$$

La configuración más simple para el montaje de una rejilla es la llamada configuración de Littrow, para la cual $\theta_i = \theta_d$, o sea, las caras de la rejilla son normales a la dirección de incidencia de la radiación. Para la condición de difracción de primer orden, $m = 1$ se tiene

$$\lambda_b^L = 2d \sin \theta_b$$

Esta ecuación define la longitud de onda de brillo de Littrow, λ_b^L , y muestra que está directamente relacionada con el ángulo de brillo. Insertando λ_b^L en la ecuación anterior resulta

$$m\lambda_b = \lambda_b^L \cos (\theta_i - \theta_b)$$

de donde se obtiene que la longitud de onda correspondiente a la difracción de primer orden está dada por la λ_b^L multiplicada por el coseno del ángulo de incidencia respecto a la superficie de la rejilla

20.8 Apéndice VI. Espectrometría de masas de tiempo de vuelo

En este Apéndice se derivará la expresión para el tiempo que requiere un ión para llegar al detector luego de su creación en la región de ionización. Este tiempo es el llamado tiempo de vuelo (TOF).

En la Figura 20.5 se muestra una representación esquemática de un espectrómetro de tiempo de vuelo utilizado para la obtención de espectros de coincidencia y el sistema de coordenadas utilizado.

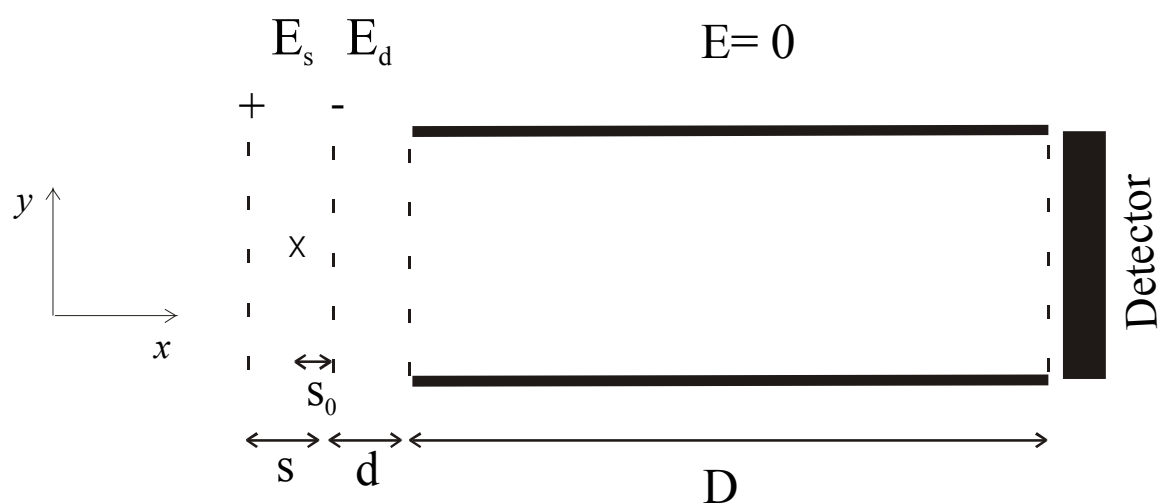


Figura 20.5. Representación esquemática de un espectrómetro de tiempo de vuelo

La región de ionización está marcada con una “x”, para el arreglo utilizado estaría dada por la intersección del flujo de moléculas entrando a la cámara de vacío y el haz de radiación sincrotrón proveniente del monocromador utilizado para seleccionar la longitud de onda de interés. La distancia simbolizada por la letra “s” corresponde a la separación entre las grillas que aceleran los electrones (+) e iones positivos (-). La distancia “d” corresponde a la zona de separación entre la grilla aceleradora de iones positivos y el comienzo del tubo de vuelo, y D es la longitud de este tubo, donde los iones viajan en una zona libre de campo ($E=0$) hasta chocar al detector ubicado en el otro extremo. Se llamará V_s y V_d a las diferencias de voltaje en

las regiones **s** y **d** respectivamente. Utilizando estas definiciones, los campos eléctricos en las regiones s y d pueden expresarse como:

$$\vec{E}_s = \frac{V_s}{s} \hat{x}$$

$$\vec{E}_d = \frac{V_d}{s} \hat{x}$$

donde \hat{x} es el vector normalización en la dirección del eje x.

20.8.1 Tiempo de vuelo en la región **s**

La fuerza que actúa sobre un ión de carga q está dada por:

$$\vec{F} = q\vec{E}_s = m \frac{d\vec{v}}{dt} \Rightarrow \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{q \cdot \vec{E}_s}{m} = \frac{q \cdot V_s}{m \cdot s} \hat{x}$$

A partir de las ecuaciones de movimiento:

$$\vec{v} = \frac{q \cdot V_s}{m \cdot s} t + \vec{v}_0 = \frac{d\vec{r}}{dt}$$

Tomando sólo la dirección de movimiento a lo largo del eje x:

$$r = \frac{q \cdot V_s}{2 \cdot m \cdot s} t^2 + v_{0x} t + r_0$$

$$\frac{q \cdot V_s}{2 \cdot m \cdot s} t^2 + v_{0x} t + (r_0 - r) = 0$$

Si se define la posición donde el fragmento comienza a moverse como:

$$-s_0 = r_0 - r$$

el tiempo de vuelo en la región **s** está dado por:

$$t_s = \frac{-v_{0x} + \sqrt{v_{0x}^2 + 2 \frac{q \cdot V_s \cdot s_0}{m \cdot s}}}{\frac{q \cdot V_s}{m \cdot s}}$$

20.8.2 Tiempo de vuelo en la región **d**

Se define como E a la energía cinética que tiene el fragmento iónico al final de la región **s** y como E_0 a la energía cinética al comienzo de esta región. Teniendo en cuenta que \vec{E} y \vec{s}_0 tienen la misma dirección, dada por \hat{x} , se tiene que:

$$E - E_0 = q\vec{E} \cdot \vec{s}_0 = q \frac{V_s \cdot s_0}{s}$$

Utilizando la expresión para la energía cinética, se tiene que:

$$\frac{1}{2}mv_{1x}^2 = q \frac{V_s \cdot s_0}{s} + \frac{1}{2}mv_{0x}^2$$

de donde puede despejarse la velocidad del ión al final de la región **s** en la dirección **x**, v_{1x} , como:

$$v_{1x} = \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot V_s \cdot s_0}{m \cdot s} + v_{0x}^2}$$

Por tanto el tiempo de vuelo en la región **d** está dado por:

$$t_d = \frac{-v_{1x} + \sqrt{v_{1x}^2 + 2 \frac{q \cdot V_d}{m}}}{\frac{q \cdot V_d}{m \cdot d}}$$

20.8.3 Tiempo de vuelo en la región **D**

La energía cinética total del ión al final del tubo de vuelo es:

$$E_T = E_0 + E_1 + E_2$$

Donde E_0 es la energía inicial del fragmento obtenida durante el proceso de disociación, E_1 es la energía obtenida en la región **s** y E_2 es la energía obtenida en la región **d**. Por tanto:

$$E_T = E_0 + \frac{q \cdot V_s \cdot s_0}{s} + q \cdot V_d = \frac{1}{2}mv_D^2$$

Aquí v_D es la velocidad del fragmento iónico en el comienzo de la región **D**. Debido a que no existe campo eléctrico en esta región, la ecuación de tiempo de vuelo es simplemente:

$$t_D = \frac{D}{v_D}$$

La velocidad inicial está dada por:

$$\frac{1}{2}mv_{0x}^2 = E_0$$

Integrando la ecuación de movimiento se tiene que:

$$v_D = \sqrt{v_{0x}^2 + \frac{2 \cdot q \cdot V_s \cdot s_0}{m \cdot s} + \frac{2 \cdot q \cdot V_d}{m}}$$

El tiempo de vuelo del ión está dado por la suma de los tiempos individuales

$$TOF = t_s + t_d + t_D$$

20.9 Referencias

- [1] Chemistry, I. U. P. A. C., Rules for the nomenclature of organic chemistry, section E. Stereochemistry. *Pure Appl. Chem.* **1976**, 45, 11.
- [2] Boese, R.; Nussbaumer, M., In situ Crystallisation Techniques. In *Organic Crystal Chemistry*, ed.; Jones, D. W., Oxford University: Oxford, 1994; pp 20-37.
- [3] Blessing, R. H., An empirical correction for absorption anisotropy. *Acta Cryst.* **1995**, A51, (1), 33-38.
- [4] Koopmans, T., Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, 1, (1-6), 104-113.
- [5] Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*. First Edition Revised; McGraw Hill: New York, 1989; 'Vol.' p 466.
- [6] Maksic, Z. B.; Vianello, R., How Good Is Koopmans' Approximation? G2(MP2) Study of the Vertical and Adiabatic Ionization Potentials of Some Small Molecules. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, (27), 6515-6520.
- [7] Cederbaum, L. S.; Domcke, W., Theoretical Aspects of ionization potentials and photoelectron spectroscopy: a Green's function approach. *Adv. Chem. Phys.* **1977**, 36, 205-344.
- [8] Cederbaum, L. S.; J., S.; Domcket, W.; von Niessen, W., Complete breakdown of the quasiparticle picture for inner valence electrons. *J. Phys. B* **1977**, 10, (15), L549-L553.
- [9] Margaritondo, G., *Introduction to Synchrotron Radiation.*; Oxford University Press: New York, 1988; pp 280.
- [10] Elder, F. R.; Gurewitsch, A. M.; Langmuir, R. V.; Pollock, H. C., Radiation from Electrons in a Synchrotron. *Phys. Rev.* **1947**, 71, (11), 829-830.
- [11] Tomboulia, D. H.; Hartman, P. L., Spectral and Angular Distribution of Ultraviolet Radiation from the 300-Mev Cornell Synchrotron. *Phys. Rev.* **1956**, 102, (6), 1423-1447.
- [12] Attwood, D., *Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications.*; Cambridge University Press: Cambridge, 1999.

21. PUBLICACIONES

Algunos de los resultados que conforman este trabajo de tesis doctoral forman parte de los siguientes artículos publicados en revistas científicas:

1. "Anomeric and Mesomeric Effects in methoxycarbonylsulfonyl chloride, $CH_3OC(O)SOCl$: Experimental and Theoretical Study", Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Boese, R.; Oberhammer, H.; Willner, H.; Sala, O. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(5), 1064-1071.
2. "Dramatic changes in Geometry After Ionization: Experimental and Theoretical Studies on the Electronic Properties of Fluorocarbonyl (mono-, di- and tri-) Sulfur Compounds", Erben, M. F.; Della Védova, C. O. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(14), 3740-3748.
3. "Methyl Fluorocarbonyl Disulfide, $FC(O)SSCH_3$: A Theoretical Study on the Structural and Conformational Properties of its Neutral Ground State and Lowest-Lying Cationic State", Erben, M. F.; Della Védova, C. O. *Helvetica Chimica Acta*, 2003, 86(7), 2379-2395.
4. "Perfluoromethyl Fluorocarbonyl Peroxide, $CF_3OOC(O)F$: Structure, Conformations and Vibrational Spectra Studied by Experimental and Theoretical Methods", Trautner, F.; Gholivand, K.; García, P.; Willner, H.; Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(9), 3079-3085.
5. "Trifluoromethyl Chlorosulfonate, CF_3OSO_2Cl : Gas phase and crystal structure, conformation and vibrational analysis studied by experimental and theoretical methods", Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Boese, R.; Willner, H.; Leibold, C.; Oberhammer, H. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(22), 7297-7303.

6. "Trifluoromethyl Chloroformate, $ClC(O)OCF_3$: Structure, Conformation, and Vibrational Analysis Studied by Experimental and Theoretical Methods", Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Boese, R.; Willner, H.; Oberhammer, H. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(4), 699-706.
7. "N,N-Difluoro O-trifluoromethyl-hydroxylamine , CF_3ONF_2 : conformation and vibrational analysis studied by experimental and theoretical methods", Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Willner, H. *Journal of Molecular Structure*, 2004, 692(1-3), 63-70.
8. "Study of the Ionic Fragmentation of the Shallow- and Core-excited Fluorocarbonylsulfenyl Chloride, $FC(O)SCl$. Observation of a New Three-body Dissociation Mechanism", Erben, M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(18), 3938-3946.
9. "O-O Bond Dissociation Enthalpy in Perfluoromethyl Fluorocarbonyl Peroxide, $CF_3OOC(O)F$. A Density Functional Quantum Chemical Analysis", Erben, M. F.; Della Védova, C. O. *Journal of the Argentinean Chemical Society*, 2004, 92(1/3), 133-138.
Trabajo invitado como contribución del número especial de la revista editado en homenaje al Prof. Emer. Dr. P. J. Aymonino en ocasión del 75 aniversario de su nacimiento.
10. "Factors Influencing the Conformational Behavior on Sulfenyl Carbonyl $XC(O)SY$ Compounds", Erben, M. F.; Della Védova, C. O. *Asian Chemistry Letters*, 2004, 8(2-3), 219-229.
Trabajo invitado como contribución del número especial de la revista dedicado al tema de estudios conformacionales.
11. "A theoretical investigation of the conformational space of perfluorohydroxylamine, F_2NOF ", Erben, M. F.; Pis Diez, R.; Della Védova, C. O. *Chemical Physics*, 2005, 308(1-2), 193-198.

-
12. "Ionic Fragmentation on $ClC(O)SCl$. Evidence of a Highly Charged Molecular Ion and Confirmation of Unusual Dissociation Mechanisms for Halogencarbonylsulfenyl Chlorides", Erben, M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005; 109(2), 304-313.

 13. "Fluoroformyl Trifluoroacetyl Disulfide $FC(O)SSC(O)CF_3$: Synthesis, Gas phase and crystal structure, conformation and vibrational analysis studied by experimental and theoretical methods", Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Boese, R.; Willner, H.; Leibold, C.; Oberhammer, H. Manuscrito en preparación.

Fe de Erratas

Página 26, línea 15: donde dice “orbital vacío” debe decir “orbital vacío”

Página 103, línea 12: donde dice “antienlazante de carácter sigma, σ ” debe decir “antienlazante de carácter sigma, σ^* ”

Página 103, línea 22: donde dice “interacción $lp\sigma_F \rightarrow \sigma^*_{S_2-C}$ ” debe decir “interacción $lp\sigma_F \rightarrow \sigma^*_{S-C}$ ”

Página 301, línea 31: la fórmula “ $t = t^0 + p \cos\theta$ ” debe cambiarse por “ $t - t^0 \propto p \cos\theta$ ”