

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química



“Síntesis y estudios espectroscópicos de compuestos
halógeno-, metan-carbonílicos pseudohalogenados y
derivados”

Luis Alejandro Ramos Guerrero

Dirección

Prof. Dr. Dr. Carlos Omar Della Védova

Codirección

Prof. Dra. Sonia Elizabeth Ulic

La Plata, Argentina

2011

Ramos Guerrero, Luis Alejandro

Síntesis y estudios espectroscópicos de compuestos halógeno-, metan-carbonílicos pseudohalogenados y derivados. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2011.

E-Book.

ISBN 978-950-34-0787-5

1. Halógenos. 2. Tesis. I. Título
CDD 546.73

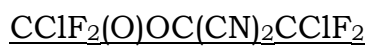
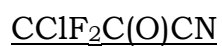
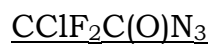
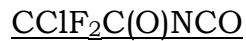
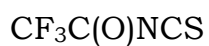
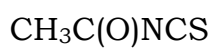
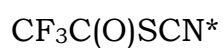
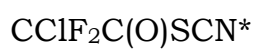
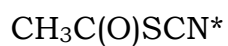
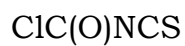
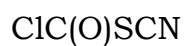
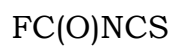
Fecha de catalogación: 08/11/2011



Este trabajo de tesis fue realizado en el Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Prof. Dr. Carlos Omar Della Védova y la codirección de la Prof. Dra. Sonia Elizabeth Ulic. 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 en Química.

Dedicado a
Mi esposa y mi hijo:
Inés y Alejandro
A mi familia

Compuestos estudiados en este trabajo



*: Estudio Teórico

Subrayado: Compuestos nuevos

Agradecimientos

La realización de este proyecto de tesis doctoral refleja el trabajo conjunto del autor con varias personas e instituciones que participaron de distinta manera y a las que agradezco profundamente.

Al DAAD (Deutscher Akademischer Austausch Dienst) de Alemania por otorgarme la beca doctoral durante el período 2007 – 2011, en el marco del Programa Regional de Química desarrollado en la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y por posibilitarme la estadía de 6 meses en la Bergische Universität Wuppertal (BUW) de Alemania. Especialmente quisiera agradecer al Sr. Wolfgang Gairing, Sr. Michael Eschweiler y a la Sra. Elfriede Firzlaff por su preocupación y apoyo permanente durante el desarrollo de este trabajo.

A las instituciones que financian los requerimientos del grupo de investigación: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Fundación Antorchas, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata y Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Nacional de Lujan de la República Argentina.

Al Prof. Dr. Dr. Carlos O. Della Védova, por dirigir este trabajo y por que gracias a su búsqueda constante de aspectos superadores, implementó el Programa Regional de Química en la Universidad Nacional de La Plata, el cual me permitió desarrollar el proyecto de investigación presentado en esta tesis. Además, quisiera agradecerle por aceptarme en su grupo de trabajo, por su estímulo, optimismo y apoyo constante.

Quisiera agradecerle principalmente a la Prof. Dra. Sonia E. Ulic, por todas las enseñanzas impartidas, por sus buenas ideas, por su continua asistencia durante todo el desarrollo de este trabajo y por brindarme su confianza. Por extender nuestro vínculo académico al personal y por brindarme su amistad sincera (mutua). Sonia y Roberto, siempre voy a recordar todo el soporte afectivo y la ayuda brindada por ustedes. Muchas gracias

Al Prof. Dr. Helge Willner, por permitirme realizar la estadía de investigación en la Bergische Universität Wuppertal – Alemania y por poner a mi disposición todo el equipamiento, recursos y facilidades para el desarrollo exitoso de mi estadía. Por su enriquecedor y amplio asesoramiento científico, pero sobre todo por la amistad brindada.

También quisiera agradecerle a todo el grupo de investigación del Departamento de Química Inorgánica de la BUW (André, Waldemar, Florian, Sera, Friedbert Lücker, Dana Bejan, Erwin Petrauskas, Marion Litz y Dr. R. Eujen), por ofrecerme toda la ayuda, hospitalidad y facilidades durante mi permanencia.

Al Dr. Helmut Beckers por orientarme y compartir conmigo sus sólidos conocimientos acompañados siempre de su buen humor. Especialmente quisiera reconocer a mi buen amigo y compañero de laboratorio el Dr. Xiaoqing Zeng y agradecerle por la ayuda brindada desde el primer día de mi llegada a Wuppertal hasta la actualidad.

Al Dr. Jorge Jios, Dra. Rosana Romano y Dr. Mauricio Erben por el asesoramiento brindado durante estos años de trabajo.

Al Dr. Christian Lehmann del Instituto Max Planck für Kohlenforschung en Alemania y al Dr. Eduard Bernhardt (BUW), por la determinación de las estructuras cristalinas presentadas en este trabajo.

Al Profesor Dr. Mao Fa Ge y su equipo de trabajo de la Universidad de Beijing, República de China, por la medición de los espectros de masas y fotelectrónicos (HeI).

Al personal del CEQUINOR, especialmente a Maria Cristina Castelli, Adriana Marano, Néstor Sbariggi, Jorge Poche, Daniel Turne, Pedro Molina y Martín Ramón por su ayuda en tareas técnicas y logísticas requeridas para la realización de este proyecto.

A mis compañeros y amigos de la UNLP Patricia Avendaño, Lorena Picone, Mariana Geronés, Jovanny Gómez, Isabel Henao, Nadia Villar, Yeny Tobón, Sonia Torrico, Norma Buceta, Lucas Rodríguez Pirani, Melina Cozzarín, Marlene Cuaquira, Emiliano Cortés, Angélica Moreno, Luciana Naso, Eliana Lestard, Beatriz Parajón, Beatriz Soria, Elizabeth Chacón Villalba, Patricia Williams, Evelina Ferrer, Ana González Baró, Reinaldo Pis Diez, Jorge Güida, Mercedes Muñoz, Mariana Riesgo, Diego Barsellini, y Yesica Bruni. Especialmente quisiera agradecer la amistad y expresar mi afecto a Nahir Dugarte, Paul Vargas y Gustavo Martínez.

A María Clara por su ayuda en el aprendizaje del Inglés, pero sobre todo por la amistad cultivada durante estos años. También quisiera agradecer a mis recientes y buenos amigos Luciana Juncal, Estefanía González y Manuel Llansola, por todo lo compartido en Brasil.

A mis amigos de Ecuador, por mantener nuestra amistad a la distancia: Víctor, Samira, María Isabel, Rufo, Karina, Verónica, Antonio, Jorge, María José, Yadira, Gloria, Nuvia y William. A todos mis amigos de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCE, del Consep, de James Brown Pharma y de Jayco.

Finalmente y de manera muy especial le agradezco a toda mi familia. Especialmente a Inés por el apoyo, comprensión y cariño que

me brinda en todo momento y por motivarme continuamente a cumplir mis metas, incluso posponiendo las suyas. A Alejandro por inspirarme y reconfortarme diariamente con su crecimiento y dulces ocurrencias. A mis padres y hermanos por su cariño, apoyo constante y fortaleza. A mis suegros y cuñados por estar siempre pendientes de nuestro bienestar y por el cariño y ayuda proporcionados permanentemente. Quisiera agradecerle especialmente a mi suegra María Teresa, por alegrarnos con sus visitas a Argentina y también por su ayuda en la crianza de Alejandro. A toda mi familia y la de Inés por sus frecuentes gestos de afecto. A nuestros padrinos, Carlos y Geoconda, por habernos motivado para la realización del doctorado en la UNLP.

Gracias a todos aquellos que han contribuido de una u otra manera en el desarrollo del presente trabajo de tesis doctoral.

Índice General

1.	Introducción	1
1.1	Presentación.....	2
1.2	Introducción.....	3
1.3	Organización.....	8
1.4	Referencias.....	10
2.	Métodos Experimentales	13
2.1	Procedimientos generales.....	15
2.2	Medidas de presión de vapor y punto de fusión.....	17
2.3	Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR).....	18
2.4	Espectroscopia infrarroja de especies aisladas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.....	19
2.4.1	Equipo de matrices de la Universidad Nacional de La Plata.....	21
2.4.2	Equipo de matrices de la Bergische Universität Wuppertal.....	22
2.4.3	Fotoquímica en condiciones de matriz de gases inertes a bajas temperaturas.....	24
2.4.4	Espectros IR de matrices dependientes de la temperatura (Pirólisis).....	25
2.4.5	Determinación de parámetros cinéticos en condiciones de matriz.....	26
2.5	Espectroscopia Raman.....	28
2.6	Espectroscopia de absorción Ultravioleta - Visible (UV-vis).....	28
2.7	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	29
2.8	Difracción de rayos-X a baja temperatura.....	29
2.9	Espectroscopía Fotoelectrónica (PES) y de Masas por Fotoionización (PIMS).....	33
2.10	Química Computacional.....	34
2.11	Referencias.....	36
3.	Tio e isotiocianato de Fluorocarbonilo: FC(O)SCN – FC(O)NCS	39
3.1	Síntesis.....	40
3.2	Propiedades físicas.....	42
3.3	Espectros de resonancia magnética nuclear.....	44
3.4	Espectros UV-visible.....	46
3.5	Estudio teórico químico-cuántico.....	47
3.6	Estabilidad conformacional de FC(O)SCN y FC(O)NCS.....	54
3.7	Estudio vibracional y conformacional (IR-Raman).....	57
3.7.1	Espectros IR y Raman de FC(O)SCN y FC(O)NCS.....	57
3.7.2	Espectros FTIR de FC(O)SCN aislado en matrices de Ar a temperaturas criogénicas.....	64
3.7.3	Espectros FTIR de FC(O)NCS aislado en matrices de Ar y N ₂ a temperaturas criogénicas.....	66
3.8	Estudio fotoquímico de FC(O)SCN y FC(O)NCS aislados en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.....	73
3.9	Isomería de enlace entre FC(O)SCN y FC(O)NCS.....	81
3.10	Estudio estructural por Difracción de Rayos X.....	85

3.10.1	Estructura cristalina de FC(O)SCN.....	85
3.10.2	Estructura cristalina de FC(O)NCS.....	88
3.11	Conclusiones.....	90
3.12	Referencias.....	92
4.	Tio e isotiocianato de Clorocarbonilo: ClC(O)SCN – ClC(O)NCS.....	95
4.1	Síntesis.....	97
4.2	Propiedades físicas.....	98
4.3	Espectros de resonancia magnética nuclear.....	100
4.4	Espectros UV-visible.....	101
4.5	Estudio teórico químico-cuántico.....	102
4.6	Estudio vibracional y conformacional (IR-Raman).....	105
4.6.1	Espectros IR y Raman de ClC(O)SCN.....	105
4.6.2	Espectros FTIR de ClC(O)SCN aislado en matrices de Ar a temperaturas criogénicas.....	111
4.6.3	Espectros IR y Raman de ClC(O)NCS.....	114
4.6.4	Espectros FTIR de ClC(O)NCS aislado en matrices de Ar a temperaturas criogénicas.....	119
4.7	Estudio fotoquímico de ClC(O)SCN y ClC(O)NCS aislados en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.....	125
4.8	Isomería de enlace entre ClC(O)SCN y ClC(O)NCS.....	132
4.9	Conclusiones.....	136
4.10	Referencias.....	137
5.	Tiocianatos de Acetilo, Trifluoroacetilo y Difluorocloroacetilo: CH₃C(O)SCN, CF₃C(O)SCN y CF₂ClC(O)SCN.....	139
5.1	Intentos de Síntesis.....	142
5.2	Estudio teórico químico-cuántico.....	144
5.2.1	Estudio teórico conformacional.....	145
5.2.2	Estudio teórico vibracional.....	153
5.3	Conclusiones.....	158
5.5	Referencias.....	159
6.	Isotiocianatos de Acetilo y Trifluoroacetilo: CH₃C(O)NCS – CF₃C(O)NCS.....	161
6.1	Síntesis.....	163
6.2	Propiedades físicas.....	164
6.3	Espectros UV-visible.....	164
6.4	Estudio teórico químico-cuántico.....	165
6.5	Estudio FTIR de CH ₃ C(O)NCS aislado en matriz de Ar a temperaturas criogénicas.....	169
6.6	Espectros FTIR de CF ₃ C(O)NCS aislado en matrices de Ar a temperaturas criogénicas.....	177
6.7	Conclusiones.....	184
6.8	Referencias.....	186

7.	Pseudohalogenuros de Clorodifluorocarbonilo, $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{ZY}$ ($\text{ZY} = \text{NCS}$, NCO y N_3)	187
7.1	Síntesis.....	188
7.2	Propiedades físicas.....	190
7.3	Espectros de resonancia magnética nuclear.....	192
7.4	Espectros UV-visible.....	196
7.5	Estudio teórico químico-cuántico.....	197
7.6	Estudio vibracional y conformacional.....	202
7.6.1.	Espectros IR y Raman de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$	202
7.6.2.	Espectros IR y Raman de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$	207
7.6.3.	Espectros IR y Raman de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$	211
7.7	Pirólisis de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ aislado en matriz de Argón a baja temperatura.....	214
7.8	Estudio fotoquímico en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.....	217
7.9	Espectros de masas y fotoelectrónico HeI de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$	223
7.10	Espectros de masas y fotoelectrónico HeI de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$	226
7.11	Conclusiones.....	230
7.12	Referencias.....	231
8.	Cianuro de Clorodifluoroacetilo $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ y “Dímeros” de Cianuro de Clorodifluoroacetilo y Trifluoroacetilo: $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$	233
8.1	Reacción de dimerización de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ para la formación de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$	235
8.2	Síntesis.....	236
8.3	Propiedades físicas.....	238
8.4	Espectros de resonancia magnética nuclear.....	240
8.5	Espectros UV-visible.....	245
8.6	Estudio teórico químico-cuántico.....	246
8.7	Estudio vibracional y conformacional (IR-Raman).....	251
8.7.1	Espectros IR y Raman de $\text{CF}_2\text{ClC}(\text{O})\text{CN}$	252
8.7.2	Espectros IR y Raman de $\text{ClF}_2\text{CC}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_2\text{Cl}$	256
8.7.3	Espectros IR y Raman de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$	260
8.8	Espectro de masas y fotoelectrónico (HeI) de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$	263
8.9	Espectro de masas y fotoelectrónico (HeI) de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$	266
8.10	Espectro de masas y fotoelectrónico (HeI) de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$	270
8.11	Conclusiones.....	273
8.12	Referencias.....	275
9.	Conclusiones	277
10.	Anexos	289
10.1	Anexo I. Descripción de las características y/o síntesis de los reactivos.....	290
10.2	Anexo II. Datos cristalográficos.....	294
10.3	Anexo III. Distribuciones de energía potencial.....	298

CAPITULO 1

Introducción

..... estos átomos se mueven en el vacío infinito, separados unos de otros y diferentes entre sí en figuras, tamaños, posición y orden; al sorprenderse unos a otros colisionan y algunos son expulsados mediante sacudidas al azar en cualquier dirección, mientras que otros, entrelazándose mutuamente en consonancia con la congruencia de sus figuras, tamaños, posiciones y ordenamientos, se mantienen unidos y así originan el nacimiento de los cuerpos compuestos



Demócrito (460 – 370 a. C.)

1.1. Presentación

El presente trabajo de Tesis Doctoral tiene como objetivo general la preparación y estudio de las propiedades fisicoquímicas, espectroscópicas y estructurales de compuestos con grupos pseudohalogenados unidos a un grupo carbonilo (C=O). Considerando la característica nucleofílica de los mismos, estos se incorporan en estructuras de tipo XC(O)ZY, preferentemente mediante reacciones de sustitución nucleofílica. Los siguientes átomos o grupos directamente incorporados al carbonilo: X = F, Cl, CH₃, CF₃ y CClF₂ y ZY = SCN, NCS, NCO, N₃ y CN dan lugar a los compuestos halógeno-, metan-carbónicos pseudohalogenados y algunas especies relacionadas estudiados en este trabajo.

Como estrategia general de preparación se realizaron reacciones entre los cloruros de ácidos correspondientes, XC(O)Cl, y sales de plata o de metales alcalinos, MZY, que contienen los grupos pseudohalogenados seleccionados. Además, considerando que varios de ellos son potencialmente sensibles a la exposición al ambiente,^[1, 2] las síntesis fueron llevadas a cabo en condiciones de vacío y en varios casos se debió emplear baja temperatura. De igual manera, todas las medidas de caracterización espectroscópica se realizaron con las sustancias contenidas en portamuestras (celdas de gases para IR y UV-visible, tubos para RMN y Raman, capilares para rayos X), enfriados y en vacío o en atmósfera inerte para prevenir su descomposición.

El propósito de este trabajo de investigación surge como parte de un proyecto de grupo más general, relacionado con la síntesis y caracterización espectroscópica de tioésteres, XC(O)SY, los que están relacionados con importantes sistemas biológicos y químicos. Sin embargo, existe escasa información disponible cuando el sustituyente Y es un grupo nitrilo (CN), que da origen a tiocianatos carbonílicos de fórmula general XC(O)SCN. La limitada información sobre estos sistemas probablemente se debe a que las reacciones usuales de obtención de estos compuestos conducen a sus isómeros constitucionales termodinámicamente más estables, XC(O)NCS, que han sido estudiados con mayor detalle.^[3-6] Por ello, uno de los objetivos principales de este trabajo es la obtención y caracterización de esta familia de moléculas. Este trabajo se extiende también al estudio de otros grupos pseudohalogenados de interés (unidos al

carbonilo), como es el caso de los grupos isocianato (NCO), azida (N_3), isotiocianato (NCS) y nitrilo (CN), con la finalidad de profundizar en el estudio de sus propiedades individuales, relacionar sus características y sistematizar ciertas propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas de estos compuestos, de manera que permita predecir el comportamiento de especies similares.

1.2. Introducción

El término pseudohalógeno fue introducido por primera vez por Lothar Birckenbach^[7] en 1925, el que fue desarrollado y justificado por el mismo autor en una serie de publicaciones en los años siguientes.^[8-10] Las especies o grupos atómicos denominados como pseudohalógenos deben cumplir con los siguientes requerimientos para ser reconocidos como tales:

1. Formar un radical monovalente fuertemente ligado ($ZY\cdot$).
2. Formar un anión simplemente cargado (ZY^-).
3. Formar el ácido pseudohalogenado correspondiente (HZY).
4. Formar sales de baja solubilidad de tipo $M(ZY)_n$ (con plata, plomo y mercurio).
5. Formar un di-pseudohalógeno neutro ($ZY-ZY$), el cual se desproporcione en agua y pueda adicionarse a un doble enlace.
6. Formar especies inter-pseudohalogenadas ($Z_1Y_1-Z_2Y_2$).

Desde entonces varios grupos atómicos han sido enmarcados dentro de este concepto y definidos como especies pseudohalógenas, como es el caso de CN, OCN, N_3 y SCN.^[11, 12] Sin embargo, incluso para estos grupos ampliamente estudiados, no se han podido comprobar que cumplen todos los requerimientos anteriormente mencionados. Por ejemplo, aunque los aniones CN^- , OCN^- , N_3^- , SCN^- , etc son conocidos, algunos de los correspondientes ácidos pseudohalogenados, especies di-pseudohalogenadas e inter-pseudohalogenadas permanecen aun desconocidas (N_3-N_3) o poco estudiadas debido a que son termodinámicamente inestables (HN_3 , $OCN-NCO$, $NC-SCN$) debido a la eliminación de N_2 , CO o polimerización. Afortunadamente, con el desarrollo de nuevas metodologías que permiten la generación-caracterización *in situ* y/o su aislamiento (principalmente a bajas temperaturas), se pudo sintetizar varios de los derivados pseudohalogenados^[13-16] que respaldan los criterios propuestos por Birckenbach el siglo

pasado. Por ejemplo, muy recientemente se aisló y caracterizó vibracionalmente el compuesto inter-pseudohalogenado $N_3\text{-NCO}$ a partir de la fotólisis de la azida $N_3\text{C(O)N}_3$, obtenida en el grupo del Prof. Helge Willner.^[17, 18] Además, en los últimos años se ha generalizado aun más el concepto de grupo pseudohalogenado, lo que ha permitido incluir un gran número de nuevos compuestos dentro de este grupo, como es el caso de las siguiente especies:^[19]

1. Algunos aniones especiales no-lineales, como es el caso de CF_3^- , o de algunos derivados de los grupos CH_3 , NH_2 y OH en los que se reemplacen los átomos de hidrógeno por grupos atractores de densidad electrónica, R, como CN, NO, NO_2 , etc, lo que da lugar a una gran variedad de nuevos pseudohalogenos del tipo CR_3^- , NR_2^- y OR^- . Cabe señalar, que pese a que los grupos CH_3 , NH_2 y OH , cumplen con algunas de las condiciones para ser considerados como pseudohalogenos, es decir se conocen los ácidos correspondientes CH_4 , NH_3 , H_2O , los radicales monovalentes $\text{CH}_3\cdot$, $\text{NH}_2\cdot$, $\text{OH}\cdot$, los inter-pseudohalogenos $\text{H}_3\text{C-CH}_3$, $\text{H}_2\text{N-NH}_2$, HO-OH y los aniones CH_3^- , NH_2^- y OH^- , la basicidad de estos últimos es mucho mayor que la de los pseudohalogenos, por lo que, la inclusión de grupos atractores de densidad electrónica permite cumplir también con este requerimiento.^[20-22]
2. Algunos elementos más pesados e isovalentes con el átomo de oxígeno (S, Se, Te), con el átomo de nitrógeno (P), etc. Por ejemplo en los pseudohalógenos SCN^- , SeCN^- , TeCN^- , P(CN)_2^- .^[23-25] Sin embargo, hay que considerar que la inclusión de elementos más pesados podría producir efectos de deslocalización más débiles, por la formación de enlaces π también más débiles.
3. Otros derivados, como por ejemplo el anión cíclico de 5 miembros $(\text{CS}_2\text{N}_3)^-$, el que es obtenido por la reacción entre NaN_3 y CS_2 ,^[26-28] y también cumple con los requerimientos.

Cuando estos grupos pseudohalogenados se adicionan a compuestos carbonílicos, XC(O)ZY , como los estudiados en este trabajo generan especies que presentan propiedades fisicoquímicas y estructurales relevantes. En estos casos, ya es conocido que la hibridación sp^2 del carbonilo le da la posibilidad de presentar al menos

dos conformaciones planas y estables alrededor del enlace (O)C–ZY denominadas *syn* y *anti* (Figura 1.1). La estabilidad termodinámica relativa de estas formas depende de los sustituyentes X e Y y algunas veces del estado de agregación del compuesto. Para el caso de tioesteres, XC(O)SY, existe abundante evidencia de que estos adoptan una estructura con simetría local plana alrededor del enlace C–S. Esta está favorecida por la deslocalización electrónica de resonancia entre el enlace carbonílico y el par libre electrónico de simetría π localizado en el átomo de azufre (efecto mesomérico). Además, se conoce que el grupo –C(O)SY da origen a la posibilidad de dos conformaciones, que se caracterizan por poseer ángulos diédros $\phi((\text{O})\text{C}-\text{SY}) = 0^\circ$ (conformación *syn*) y $\phi((\text{O})\text{C}-\text{SY}) = 180^\circ$ (conformación *anti*). La preferencia conformacional de la forma *syn* se ha interpretado por medio del efecto anomérico generalizado a través de las interacciones entre los pares libres σ ($1p\sigma_s$) del átomo de azufre y los orbitales antienlazantes $\sigma^*_{\text{C}=\text{O}}$ y $\sigma^*_{\text{C}-\text{X}}$.^[29]

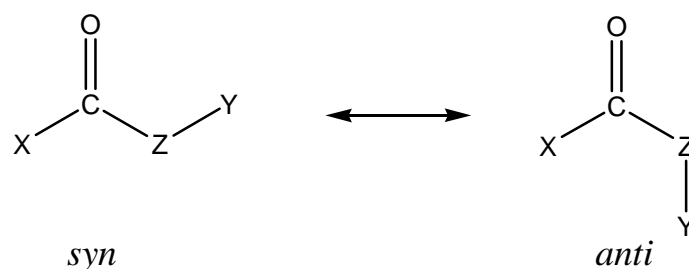


Figura 1.1. Conformaciones *syn* (izquierda) y *anti* (derecha) para compuestos carbonílicos pseudohalogenados, RC(O)ZY (ZY = SCN, NCS, NCO y N₃)

Otro de los objetivos importantes de este trabajo es la identificación y evaluación de estos equilibrios conformacionales, para lo cual resulta especialmente útil la espectroscopia vibracional, principalmente la desarrollada con los compuestos aislados en matrices de gases inertes u otros gases (N₂, CCl₄, CO) a bajas temperaturas (~ 15 K). La ventaja de esta técnica es la generación de bandas de absorción IR muy angostas, lo que se traduce en una mayor resolución de las señales lo que permite diferenciar entre modos vibracionales provenientes de diferentes estructuras conformacionales, razón por la cual es ampliamente utilizada a lo largo de este trabajo. Para la determinación de las estabildades termodinámicas relativas, en los sistemas que presentan equilibrios conformacionales, se realizaron medidas de espectros de infrarrojo de las sustancias en estado gaseoso a distintas temperaturas y de los compuestos diluidos en gases nobles previamente calentados a distintas temperaturas antes del depósito (pirólisis).^[30]

En relación a las propiedades químicas generales de los compuestos pseudohalogenados, cabe resaltar la característica bidentada de alguno de ellos, lo que genera la posibilidad de obtención de compuestos con isomería constitucional o de enlace. De hecho los reordenamientos de tipo tiocianato/isotiocianato, $\text{SCN} \leftrightarrow \text{NCS}$, son muy comunes en química orgánica y en química de coordinación, existiendo diferentes mecanismos para explicar los procesos de isomerización.^[31-37] El segundo ejemplo de isomería de enlace fue reportado para el sistema $[\text{Pd}(\text{AsPh}_3)(\text{SCN})_2] \rightarrow [\text{Pd}(\text{AsPh}_3)(\text{NCS})_2]$ en 1963^[31] (el primero fue reportado en 1907 para el sistema $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$, en donde el Co-NO_2 es formado a partir de Co-O-NO por fotólisis con radiación UV.^[38]) Recientemente, fue publicada la isomerización de la forma cinéticamente favorecida $[\text{Pt}(\text{SCN})_2(\text{bpy})]$ hacia el isómero termodinámicamente más estable $[\text{Pt}(\text{NCS})_2(\text{bpy})]$ a través del intermediario $[\text{Pt}(\text{SCN})(\text{NCS})(\text{bpy})]$ y se demostró que este reordenamiento es revertido mediante luz UV en solución.^[34] En compuestos orgánicos también se observó este tipo de isomería como por ejemplo, entre el tio e isotiocianato de alilo, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SCN} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NCS}$. Se postula que esta isomerización se lleva a cabo a través de un mecanismo que involucra un reordenamiento sigmatrópico 3,3, a través de un estado de transición de seis miembros, aunque también han sido considerados mecanismos de ionización-recombinación y de desplazamientos bimoleculares.^[35, 36]

Por otro lado, la especie más liviana HSCN fue formada por foto-isomerización del isotiocianato correspondiente, HNCS, aislado en matrices de argón o nitrógeno a baja temperatura utilizando luz de 300 nm.^[37] La diferencia de energía reportada entre los dos isómeros es de 12 kcal mol^{-1} y su isomerización fue explicada a través de la fotodisociación $\text{H}\cdots\text{NCS}$ seguida de la recombinación del hidrógeno a HSCN. Cabe señalar que la energía necesaria para la extracción de hidrógeno de HNCS, determinada experimentalmente es de 4.2 eV (294 nm) por espectroscopia de masas por fotoionización, lo cual coincide con la energía de la luz usada en el proceso de fotólisis (300 nm) y con el mecanismo propuesto.^[39]

Los tiocianatos carbonílicos halogenados $\text{FC}(\text{O})\text{SCN}$ y $\text{ClC}(\text{O})\text{SCN}$, fueron sintetizados por Haas y Reinke en 1967, pero escasamente caracterizados. Sin embargo, se detectó la isomerización de $\text{FC}(\text{O})\text{SCN}$ hacia la forma termodinámicamente más

estable, FC(O)NCS , mediante espectroscopia RMN de ^{19}F .^[40] Desde entonces sólo un estudio teórico semiempírico con consideraciones energéticas ha sido informado para este sistema.^[41] Estos dos isómeros constitucionales se caracterizaron en detalle en este trabajo, además se evaluaron los parámetros cinéticos del proceso de isomería observado previamente por Haas para el sistema $\text{FC(O)SCN} \rightarrow \text{FC(O)NCS}$ y se lo hizo extensivo a los derivados clorados $\text{ClC(O)SCN} \rightarrow \text{ClC(O)NCS}$.

Los tiocianatos de acilo y arilo XC(O)SCN obtenidas de la reacción entre los cloruros de ácidos y sales de tiocianatos ($\text{X} =$ grupo alquilo o aromático, respectivamente) fueron sujetos de estudio desde los años 1900, dado que se les atribuía un doble comportamiento químico. Para el $\text{CH}_3\text{C(O)NCS}$ se reportó que, en ciertas condiciones, se comportaba como isotiocianato ya que participaba de reacciones de adición en presencia de bases (aminas, alcoholes, agua). Pero otras veces se desproporcionaba en HSCN y la amida correspondiente, comportamiento característico de los tiocianatos conocidos en aquel entonces, motivo por cual se le atribuía la característica “tautomérica” a este y otros compuestos similares. En los años siguientes, 1906, se determinó que efectivamente compuestos de este tipo correspondían a isotiocianatos de acilo y arilo XC(O)NCS y que la obtención de distintos productos de reacción (adición o desproporción) en presencia de bases estaba condicionado principalmente por el efecto de la temperatura y la naturaleza de la base.^[42-46] Sin embargo, alrededor de 1970 se realizaron reportes de la formación de tiocianatos de acilo o arilo, XC(O)SCN , como productos de la descomposición térmica (a temperatura ambiente) de 1,2,3,4-tiotriazoles. La detección de estos compuestos se realizó mediante espectroscopia IR en solución, sin embargo los compuestos XC(O)SCN derivaban finalmente en sus isómeros constitucionales más estables XC(O)NCS .^[47, 48]

Por otro lado, es particularmente interesante la obtención de isotiocianatos e isocianatos carbonílicos XC(O)NCS y XC(O)NCO debido a la alta reactividad de los grupos NCO y NCS , razón por la que son utilizados como precursores en química orgánica,^[49] por ejemplo en la síntesis de derivados ureatos, carbamatos y tiocarbamatos de S- y O-alquilo mediante reacciones de adición con agua, aminas, alcoholes y tioles.^[50-54]

Los datos bibliográficos sobre azidas de acilo XC(O)N_3 , son menos abundantes, probablemente debido a su inestabilidad y potencial explosividad a temperatura ambiente. El primer espectro ultravioleta (UV) fue reportado en 1966 para la azida de bencilo,^[55] la que por fotólisis en condiciones de matriz genera bencilnitreno.^[56] Las propiedades electrónicas de las acilazidas han sido ampliamente discutidas a través de resultados derivados de la química teórica^[57] y recientemente se han reportado las estructuras electrónicas de $\text{N}_3\text{C(O)OCH}_3$, $\text{N}_3\text{C(O)OC}_3\text{H}_5$ y $\text{N}_3\text{CH}_2\text{-C(O)NMe}_2$.^[58] Por otro lado, aunque estos compuestos tienen abundantes aplicaciones en la síntesis de amidas y heterociclos,^[59, 60] el $\text{CH}_3\text{C(O)N}_3$ fue recientemente obtenido por primera vez y caracterizado *in situ* mediante la espectroscopia fotoelectrónica (PES).^[4] Dada la interesante y novedosa química derivada de este tipo de compuestos se han reforzado los esfuerzos para su obtención y recientemente se pudo aislar y caracterizar completamente la diazida de carbonilo, $\text{N}_3\text{C(O)N}_3$, considerada como una de las azidas más explosivas sintetizadas hasta la fecha^[18], y que por pirólisis genera el compuesto cíclico ampliamente buscado, el $\text{N}_2\text{C(O)}$.^[61]

Según lo expuesto anteriormente el presente trabajo de investigación se plantea, con la finalidad de aportar información que contribuya con la sistematización y entendimiento de las propiedades de compuestos carbonílicos pseudohalogenados de tipo XC(O)ZY .

1.3. Organización

El presente trabajo se ha organizado en 10 capítulos, los que incluyen una breve descripción inicial de los aspectos relevantes encontrados en relación a esta temática, seguida de una descripción detallada de los métodos experimentales, técnicas y equipos utilizados para la obtención y caracterización de los compuestos. Posteriormente, se presentan los resultados experimentales y teóricos, junto con conclusiones parciales de los resultados obtenidos que conforman los capítulos 3 al 8. Los compuestos que integran cada capítulo fueron seleccionados considerando la similitud de sus características, resultados y/o estudios realizados. En el capítulo 9 se presentan las conclusiones generales derivadas de los resultados puntuales obtenidos en cada capítulo. En el capítulo 10 se agrupan los anexos con la información de soporte.

En la Figura 1.2 se muestra un esquema con la organización y principales contenidos de cada capítulo.

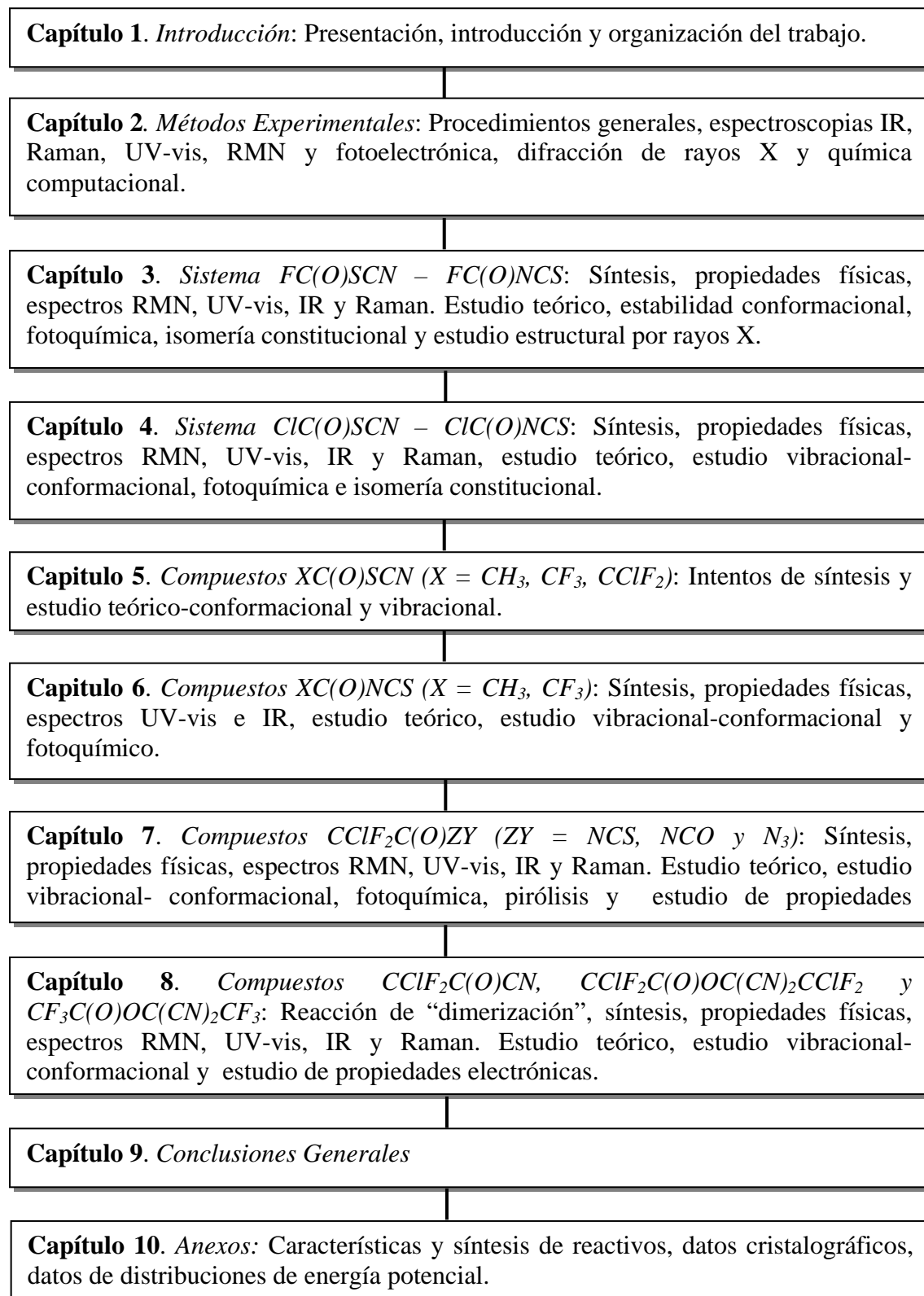


Figura 1.2. Esquema de organización y contenidos del presente trabajo de tesis doctoral.

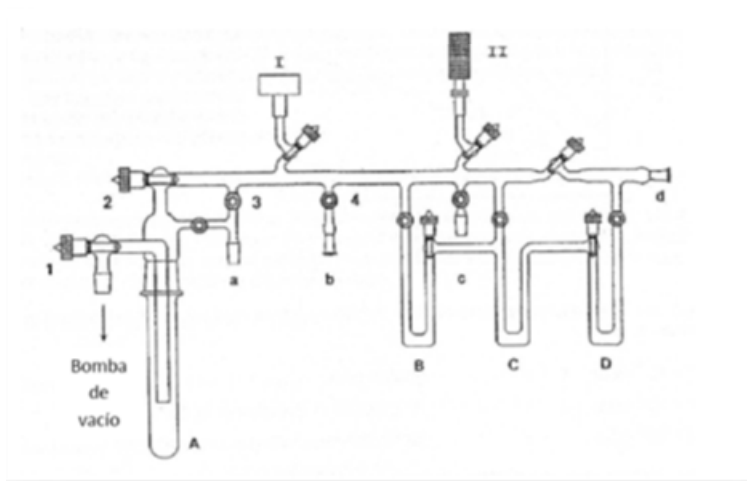
1.4. Referencias

- [1] S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, M. F. Ge, H. Willner, C. O. Della Védova, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3703.
- [2] L. A. Ramos, S. E. Ulic, R. M. Romano, M. F. Erben, C. W. Lehmann, E. Bernhardt, H. Beckers, H. Willner, C. O. Della Védova, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11142.
- [3] N. L. Campbell, C. J. Gillis, D. Klapstein, W. M. Nau, W. J. Balfour, S. G. Fougere, *Spectrochim. Acta* **1994**, *51A*, 787.
- [4] X. Zeng, L. Yao, M. F. Ge, D. X. Wang, *J. Mol. Struct.* **2006**, 789, 92.
- [5] J. R. Durig, A. G. Gamil, K. A. Krutules, *J. Mol. Struct.* **1995**, *26*, 475.
- [6] J. R. Durig, G. A. Giurgis, K. A. Krutules, *J. Mol. Struct.* **1994**, *328*, 97.
- [7] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 786.
- [8] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 2377.
- [9] L. Birckenbach, K. Huttner, W. Stein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 2065.
- [10] L. Birckenbach, M. Linhard, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 2528.
- [11] J. R. Durig, C. Zheng, H. Deeb, *J. Mol. Struct.* **2006**, *784*, 78.
- [12] J. R. Durig, X. Zhou, N. E. Durig, D. Nguyen, D. T. Durig, *Journal of Molecular Structure* **2009**, *917*, 37.
- [13] D. C. Frost, C. B. Macdonald, C. A. McDowell, P. C. Westwood, *Chem. Phys.* **1980**, *47*, 111.
- [14] C. L. Schmidt, D. Fischer, H.-J. Himmel, R. Köppe, H. Schnöckel, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1172.
- [15] X. Zeng, M. Ge, Z. Sun, D. Wang, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9283.
- [16] L. Yao, M. F. Ge, W. Wang, X. Zeng, Z. Sun, D. Wang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5971.
- [17] X. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 482.
- [18] X. Zeng, M. Gerken, H. Beckers, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9694.
- [19] H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 22.
- [20] C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 125.
- [21] W. Hiller, S. Frey, J. Strähle, G. Boche, W. Zarges, K. Harms, M. Marsch, R. Wollert, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 87.
- [22] J. R. Witt, D. Britton, *Acta Crystallogr.* **1971**, *27*, 1835.
- [23] A. M. Golub, H. Köhler, *VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften* **1979**, Berlin.
- [24] E. Kessenich, K. Polborn, A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2506.
- [25] M. Onyszchuk, A. Castel, P. Riviere, J. Satge, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, C35.
- [26] A. W. Browne, A. B. Hoel, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 2106.
- [27] M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, P. Klufers, P. Mayer, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9052.
- [28] M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, P. Mayer, M. Vogt, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1370.
- [29] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1064.
- [30] G. A. Argüello, B. Jülicher, S. E. Ulic, H. Willner, B. Casper, H.-G. Mack, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2089.
- [31] F. Basolo, J. L. Burmeister, A. J. Poe, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1700.
- [32] J. L. Burmeister, F. Basolo, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1587.
- [33] M. J. Coyer, R. H. Herber, J. Chen, M. Croft, S. P. Szu, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 716.
- [34] S. Kishi, M. Kato, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8728.

- [35] K. Banert, M. Hagedorn, A. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2001, 1089.
- [36] M. Kotani, Y. Shigetomi, M. Imada, M. Oki, M. Nagaoka, *Heteroatom Chem.* **1997**, 8, 35.
- [37] M. Wierzejewska, Z. Mielke, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 349, 227.
- [38] S. M. Jorgensen, **1893**, 5, 169.
- [39] M. Wierzejewska, J. Moc, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 11209.
- [40] A. Haas, H. Reinke, *Angew. Chem.* **1967**, 6, 705.
- [41] A. H. Jubert, A. H. Villar, E. A. Castro, *J. Mol. Struct.* **1986**, 135, 15.
- [42] A. Dixon, *Trans.* **1901**, 79, 541.
- [43] A. Dixon, *Trans.* **1904**, 85, 807.
- [44] R. Doran, A. Dixon, *Trans.* **1905**, 87, 331.
- [45] A. Dixon, J. Hawthorne, *Trans.* **1905**, 87, 468.
- [46] J. Hawthorne, *Trans.* **1906**, 89, 556.
- [47] C. Carsten, *Acta Chem.Scand.* **1971**, 25, 1160.
- [48] C. Carsten, *Acta Chem.Scand.* **1971**, 25, 1162.
- [49] A. Haas, J. Helmbrecht, W. Klug, B. Koch, H. Reinke, J. Sommerhoff, *J. Fluorine Chem.* **1974**, 3.
- [50] S. V. Kulkarni, *Bayer* **2000**, United States.
- [51] S. V. Kulkarni, V. C. Desai, *Bayer Corporation* **2000**, United States
- [52] R. Bunnenberg, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2075.
- [53] M. Nagano, J. Tobitsuka, T. Matsui, K. Oyamada, *Chem. Pharmaceut. Bull.* **1972**, 20, 2618.
- [54] S. Torrico Vallejos, *Tesis Doctoral. Universidad de la Plata, Argentina.* **2009**.
- [55] K. R. Bhaskar, *Indian J. Chem. Eng.* **1966**, 4 368.
- [56] E. A. Pritchina, N. P. Gritsan, A. Maltsev, T. Bally, T. Autrey, Y. Liu, Y. Wang, J. P. Toscano, **2003**, 5, 1010.
- [57] R.H. Abu-Eittah, H. Moustafa, A.M. Al-Omar, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 318, 276.
- [58] J. M. Dyke, G. Levita, A. Morris, J. S. Ogden, A. A. Dias, M. Algarra, J. P. Santos, M. L. Costa, P. Rodrigues, M. M. Andrade, M. T. Barros, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1665.
- [59] M. B. Frankel, D. O. Woolery, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 611.
- [60] C. G. S. Brase, K. Knepper, V. Zimmermann, , *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 5188.
- [61] X. Zeng, H. Beckers, H. Willner, J. F. Stanton, *Angew. Chem.* **2011**, 50, 1720.

CAPITULO 2

Métodos Experimentales



2. Métodos Experimentales

El desarrollo experimental de la presente tesis doctoral fue realizado en los laboratorios del Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR, de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de la Plata (UNLP), Argentina y en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Bergische Universität de Wuppertal (BUW), Alemania.

La estrategia de síntesis general utilizada para la obtención de los compuestos sujetos a investigación tiene que ver con reacciones de sustitución nucleofílica (Figura 2.1). Las reacciones se realizaron en ausencia de solvente, debido a la potencial dificultad de purificación posterior de los productos, considerando el alto grado de pureza requerido para las medidas de caracterización planeadas. Adicionalmente en varios casos fue necesaria la preparación y/o purificación de reactivos, información que se detalla en el Anexo I. Por otro lado, las condiciones de reacción específicas para cada compuesto se incluyen en los capítulos correspondientes.

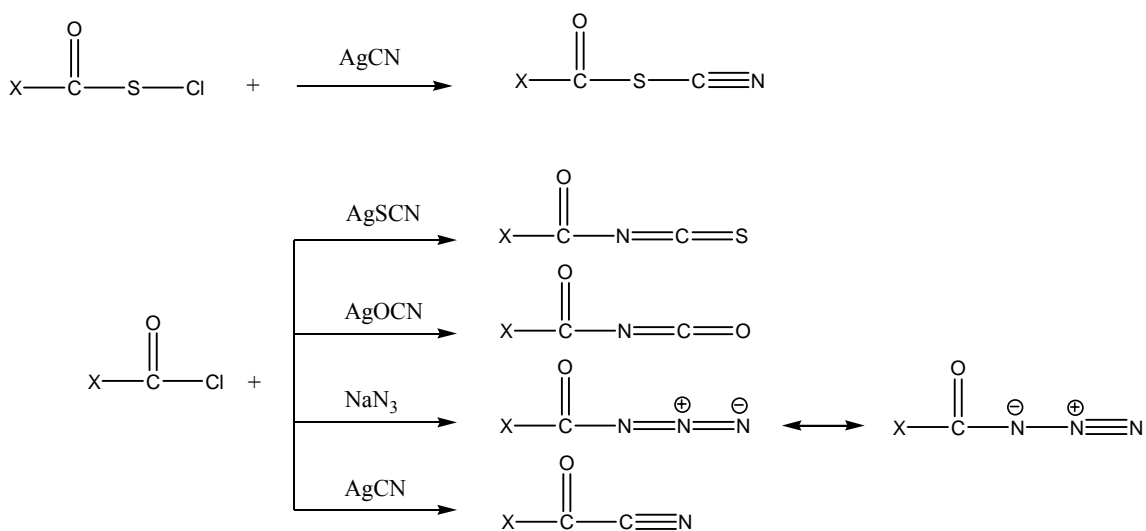


Figura 2.1. Esquema de síntesis para la obtención de compuestos halógeno metan-carbónicos pseudo-halogenados.

Cabe resaltar que debido a la naturaleza inestable de la mayoría de los compuestos preparados en este trabajo, fue necesario realizar la preparación, purificación y medidas de caracterización utilizando sistemas de vacío los cuales serán descriptos a continuación.

2.1 Procedimientos Generales

El uso de técnicas manométricas de vacío^[1] ha sido especialmente útil para la obtención de compuestos sensibles a condiciones ambientales normales de temperatura,^[2] presión y/o humedad o bien de compuestos de cierta toxicidad, ya que permiten mantener tanto a los reactivos como a los productos aislados del aire y la humedad en todas las etapas de síntesis (y del investigador) e inclusive realizar la separación de los productos de reacción mediante el método de destilación trampa a trampa.

En la Figura 2.2 se esquematizan los componentes de la línea de vacío utilizada en el desarrollo de este trabajo. Esta línea se encuentra construida por tubos de vidrio (Pyrex) de distinto diámetro interno (tubo central 2 cm; trampas y conexiones 1.5 cm), dentro de los cuales se genera vacío mediante el uso de una bomba mecánica o de una bomba difusora en caso de necesitarse un mayor vacío. El control de vacío y/o paso de gases o de vapores de las sustancias manipuladas, se efectuó mediante válvulas especialmente diseñadas para estos fines con sistema PTFE (Young, Londres, Reino Unido). Las lecturas de presión se hicieron con manómetros calibrados, de diferente intervalo de medición (280E Transducer, Setra, MA USA (UNLP, Argentina) y 221 AHS-1000, MKS Baratron, Burlington, MA (BUW, Alemania). Además, para el funcionamiento adecuado de estas líneas se debe contar con el suministro de gases licuados a muy bajas temperaturas, como aire líquido (-194 °C) o nitrógeno líquido (-196 °C), y de termos para su almacenamiento, transporte y manipulación.

Para la determinación de los puntos de fusión y curvas de presión de vapor de los compuestos sintetizados se utilizó una línea de vacío con un arreglo diferente, pero de similar funcionamiento y será descrita en la siguiente sección.

Existen también muchos accesorios diseñados para ser conectados a las líneas de vacío, que permiten el correcto transporte, envasado, purificación de sustancias e inclusive síntesis y que fueron ampliamente usados durante el desarrollo experimental del presente trabajo, los cuales se encuentran descritos en detalle en la literatura.^[3] Sin embargo, debido a la utilidad y frecuencia de uso es conveniente mencionar a un dispositivo que permite el cerrado y apertura de dispositivos de almacenamiento en

vacío de productos denominado *Knacki o ampolle-key*, el cual fue diseñado por Gombler y Willner^[4], cuyo esquema se presenta en la Figura 2.3. Utilizando este sistema los productos obtenidos se transfieren a ampollas de vidrio pyrex de 0,6 mm de diámetro interno, se sella a la llama y se almacenan en termos con nitrógeno líquido para su posterior utilización en las medidas de caracterización efectuadas según se detalla a continuación.

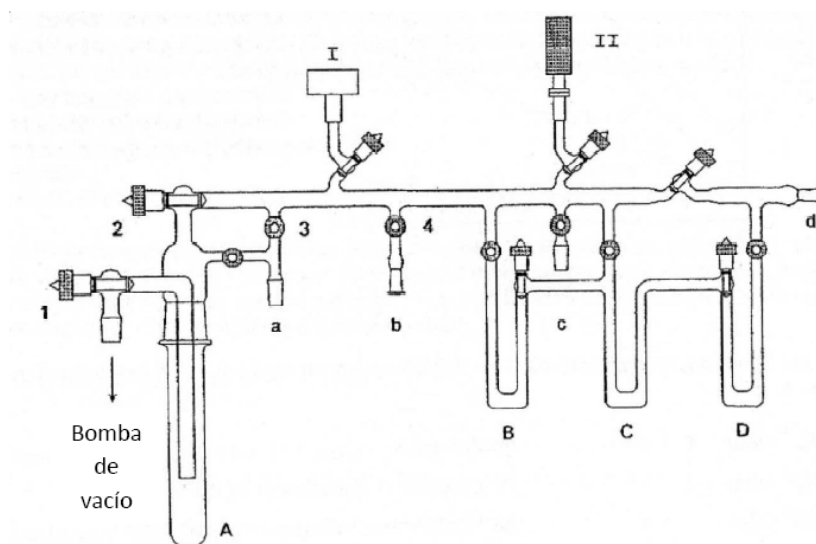


Figura 2.2. Esquema de una línea de vacío. ^[3] A-D: trampas para sustancias, a-d: conexiones esmeriladas de vidrio, I: manómetro de capacitancia, II: manómetro pirani y 1-4 y similares: valvulas Young (BUW, Alemania).

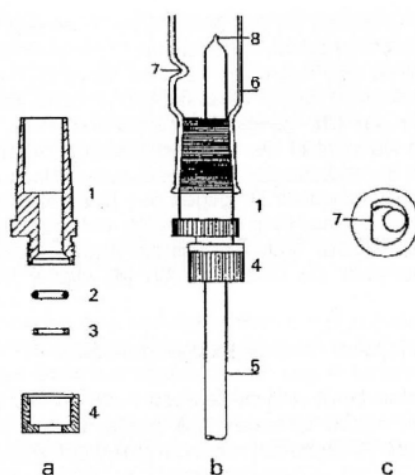


Figura 2.3. Dispositivo para llenado y evacuado de ampollas de almacenamiento en vacío (ampoule-key).^[4] 1 conexión esmerilada en acero inoxidable, 2 Anillo de goma, 3 anillo metálico, 4 tapa rosca, 5 tubo de vidrio, 6 adaptador de vidrio y 7 muesca interna para fracturar el tubo de vidrio.

2.2 Medidas de presión de vapor y punto de fusión

La determinación de la curva de presión de vapor de las sustancias fue llevada a cabo utilizando una línea de vacío, como la mostrada en la Figura 2.4, equipada con un manómetro calibrado (MKS Baratron, AHS-100) y un reservorio pequeño para la muestra pura. La temperatura del reservorio fue ajustada por medio de un baño frío de alcohol a una temperatura inferior a la del punto de fusión, la que fue incrementada paulatinamente con una resistencia eléctrica y monitoreada con un termómetro digital. Con el fin de obtener resultados reproducibles, tanto la muestra como el baño frío se agitaron constantemente durante las mediciones, para mantener homogénea la temperatura dentro y fuera del reservorio. Para una mejor visualización del punto de fusión, la muestra se condensó en las paredes del bulbo del reservorio, por lo que cuando la sustancia funde se desliza por las paredes del bulbo, facilitando la verificación de la temperatura de fusión.

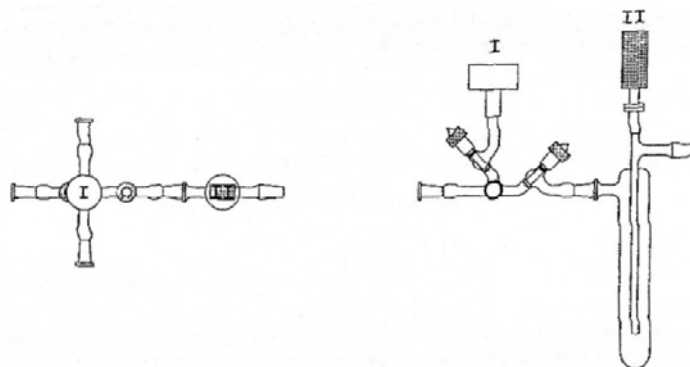


Figura 2.4. Línea de vacío usada en las medidas de presión de vapor, equipada con manómetros de capacitancia (I) y pirani (II).^[3]

Los puntos de ebullición normales de las sustancias fueron calculados por extrapolación (a una atmósfera de presión) de los datos de presión de vapor, ajustados linealmente utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron en función de la temperatura (Ecuación 2.1).

$$(2.1) \quad \ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + \frac{\Delta S_{vap}}{R}$$

Donde ΔH_{vap} y ΔS_{vap} son la entalpía y entropía estándar de vaporización, respectivamente. P es la presión [Atm] y T es la temperatura absoluta [K], por lo tanto, cuando la presión se iguala a 1 Atm, se puede calcular la temperatura del punto de ebullición según la Ecuación 2.2.

$$(2.2) \quad T_{\text{eb}} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{\Delta S_{\text{vap}}}$$

2.3 Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

Los espectros IR se midieron utilizando equipos de marca Bruker modelo Equinox 55, el cual está equipado con un detector DLATGS (Sulfato de Triglicina Deuterada dopado con L-Alanina) para el intervalo entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (UNLP, Argentina) y un espectrofotómetro de marca Thermo-Nicolet modelo Nexus provisto de dos detectores, uno criogénico MCTB (Mercurio Cadmio Teluro tipo B) para el intervalo de medida $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ y un detector DTGS (Sulfato de Triglicina Deuterada) para el intervalo de $600 - 100 \text{ cm}^{-1}$ (UNLP, Argentina). Además, se usaron equipos marca Bruker modelos IFS 66v y Vector 22, equipados con detectores MCT (Mercurio Cadmio Teluro) y DTGS, respectivamente (BUW, Alemania). Los espectros IR de las sustancias en estado gaseoso se midieron con una resolución de 2 cm^{-1} .

Para la medida de los espectros IR de los compuestos en estado gaseoso a temperatura ambiente se usó una celda como la mostrada en la Figura 2.5 (izquierda), la cual está equipada con ventanas de silicio de 0,5 mm de espesor y caminos ópticos de 10 cm (UNLP) y 20 cm (BUW). Además, para la determinación de los espectros IR de muestras gaseosas a distintas temperaturas se utilizó una celda (Figura 2.5, derecha) de 20 cm con un arreglo en forma de doble cámara, equipada con ventanas de silicio de 0,5 mm de espesor, un manómetro de capacitancia (221 AHS-100, MKS Baratron, Burlington, MA) y un sensor de temperatura de Pt-100 ubicado en la cámara interior de la celda. La celda está montada sobre un soporte metálico que se ajusta de manera hermética en el espectrofotómetro Bruker IFS 66v de la BUW, Alemania. El compartimento de muestra del espectrofotómetro se mantiene en vacío por medio de bombas mecánicas y la medida de los espectros FTIR la realiza por reflectancia.

La temperatura de la celda fue ajustada haciendo pasar un flujo controlado de nitrógeno gaseoso frío o caliente a través de la cámara externa de la celda. Para enfriar el nitrógeno gaseoso se hizo circular una corriente del gas a temperatura ambiente a través de un serpentín de cobre, el cual estaba sumergido en un baño de hielo. Para calentarlo, se recubrió el serpentín de cobre con una manta calefactora, provista de un regulador de corriente eléctrica para controlar el calentamiento. De esta manera, se logró la determinación de espectros IR de las sustancias en estado gaseoso en el intervalo de temperaturas de 8 a 100 °C. Para cada temperatura se determinó una línea de base nueva y las muestras se repusieron en cada caso.

Para las sustancias sólidas se empleó el método convencional de preparación de pastillas, por prensado de la sustancia y diluida en KBr, y para los líquidos se utilizó portamuestras con ventanas de AgCl.

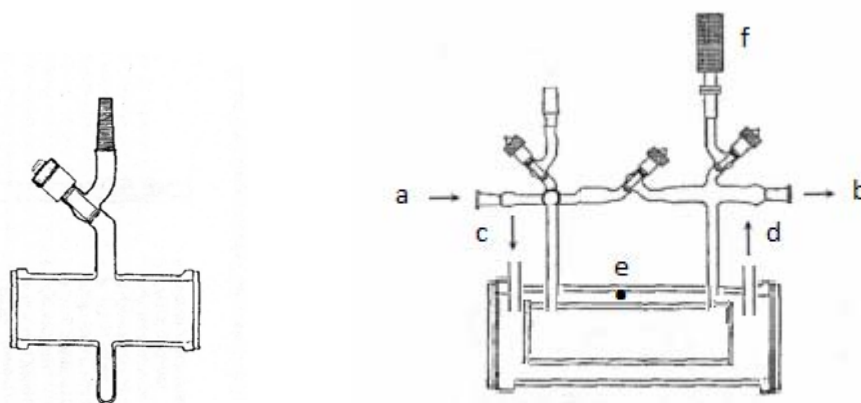


Figura 2.5. Celda para medidas de espectros IR de gases a temperatura ambiente (izquierda) y a distintas temperaturas (derecha). (a) Muestra (b) Bomba de vacío (c y d) Ingreso y salida de N₂ frío o caliente (e) Sensor de temperatura (f) Manómetro.

2.4 Espectroscopia infrarroja de especies aisladas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas

El origen de la espectroscopía de especies aisladas en matriz podría relacionarse con los experimentos de Vegard hace casi 100 años atrás (1920).^[5] Vegard bombardeó gases nobles o nitrógeno sólido con electrones y observó un proceso de luminiscencia. Percatándose de la similitud entre la persistente luminiscencia verde (557,7 nm) emitida por estos sólidos criogénicos y la línea de emisión predominante de las auroras boreales, lo cual le permitió vislumbrar a la espectroscopía a baja temperatura como un método

conveniente y prometedor para el estudio del brillo aural y otros fenómenos atmosféricos. Posteriormente, se determinó que la línea originalmente asignada por Vegard a los átomos de nitrógeno correspondía a la transición orbital prohibida $^1S - ^1D$ del oxígeno atómico.^[6]

El término “aislamiento en matriz” fue utilizado algunos años después paralelamente por Porter^[7] y Pimentel^[8] y colaboradores, los cuales usaron la técnica para estudios sistemáticos de radicales libres y otras especies inestables o intermediarias de reacción.

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 las especies aisladas debido a la alta dilución de la muestra (usualmente 1 parte de la sustancia en estudio en 1000 partes del gas soporte). Por otra parte, a 10 K la velocidad de las reacciones intramoleculares es despreciable 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 una ventaja adicional, dada por la ausencia de estructura rotacional de las bandas de las especies atrapadas en la matriz rígida. Por tanto, las bandas de absorción de un espectro infrarrojo de matrices a temperaturas criogénicas son generalmente muy angostas, posibilitando la resolución de bandas que en otras condiciones de muestra (gas o líquida) resultan solapadas. Esta técnica resulta sumamente adecuada para el estudio vibracional de especies estables e inestables y especialmente útil en el análisis de equilibrios conformacionales.

Para la formación de las matrices y medición de sus espectros infrarrojo se utilizaron dos equipos, con algunas diferencias de diseño, los cuales se describen a continuación:

2.4.1 Equipo de matrices de la Universidad Nacional de La Plata.

En la Figura 2.6 se presenta un esquema del diseño de este equipo, el que está provisto de un sistema de depósito por pulsos^[9] y un sistema de FTIR donde las medidas se realizan en forma convencional, por transmitancia. La técnica de depósito por pulsos consiste en la preparación previa de una mezcla muestra:gas de proporción conocida (generalmente 1:1000), mediante el uso de una línea de vacío y por métodos manométricos. El posterior depósito se realiza sobre una ventana fría de CsI (entre 10 y 15 K) de pequeños volúmenes o pulsos (comúnmente entre 10 y 30 cm³) mediante la apertura y cierre de válvulas entre los conductos, que conectan el recipiente de la muestra con el sistema de ingreso a la cámara de la matriz.

Una vez depositada la matriz, en la ventana fría de CsI, se gira el soporte que sostiene la ventana hasta una posición perpendicular al haz de radiación infrarroja, en la cual se puede obtener el espectro FTIR por transmitancia (Figura 2.6). Con el depósito por pulsos se logran obtener espectros FTIR de muy buena calidad, dado que cada inyección produce un pequeño calentamiento local que reorganiza levemente la matriz, haciéndola más homogénea y transparente. Además, los tiempos de depósito son bastante cortos, lo cual facilita el proceso de medida de los espectros y disminuye considerablemente la probabilidad de introducir impurezas dentro de la matriz, en caso de que exista una pequeña fuga en el sistema de entrada. Sin embargo, debido a que esta técnica parte de mezclas realizadas previamente, sólo puede ser utilizada con muestras que tengan al menos una pequeña presión de vapor y sean estables a temperatura ambiente.^[10]

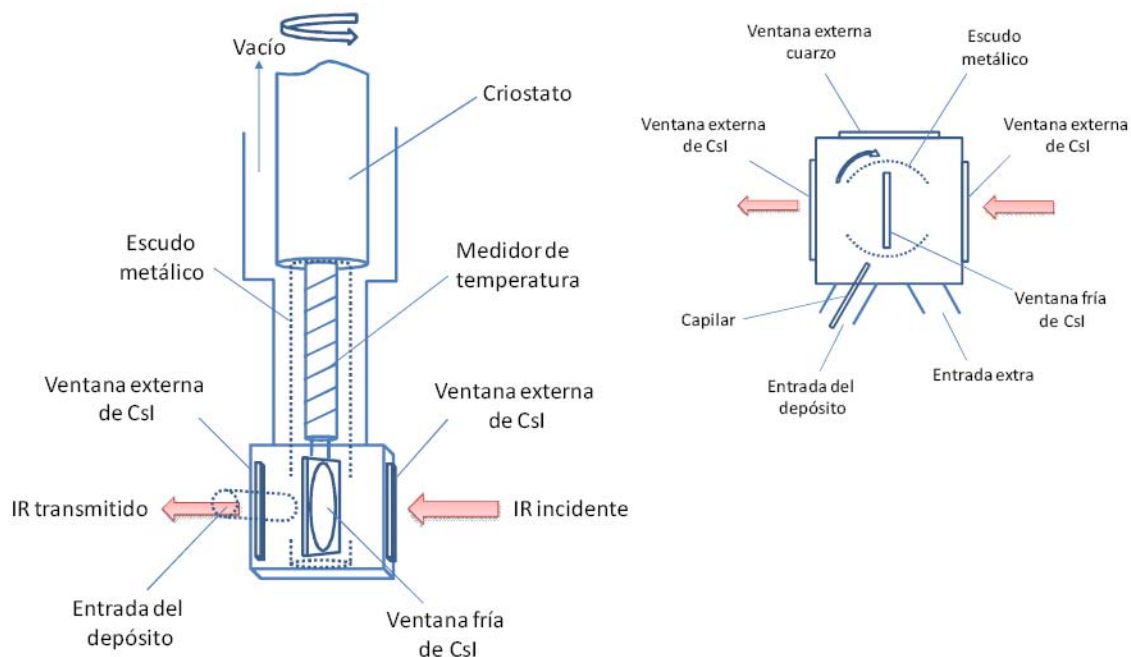


Figura 2.6. Esquema del sistema de medida de los espectros FTIR de matrices por transmitancia y depósito por pulsos (UNLP, Argentina). Vista superior (derecha) y transversal (izquierda).^[10]

2.4.2 Equipo de matrices de la Bergische Universität Wuppertal.

La representación esquemática de este equipo se muestra en la Figura 2.7, el que esta provisto de un dispositivo de depósito de la muestra por flujo continuo y un sistema de FTIR que permite la medición por reflectancia. El sistema de ingreso de muestra consiste de un tubo de cuarzo de 1 mm de diámetro interno, que adicionalmente permite el calentamiento de la muestra mediante un sistema de resistencias (dispositivo de pirólisis).

El soporte de la matriz consiste de un bloque de rodio con dos caras espejadas de cobre, el que 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 pre-enfría el sistema y también previene de la incidencia de radiación sobre la matriz. El sistema completo está contenido en una cámara de alto vacío ($P < 10^{-7}$ mbar). Además, el soporte de la matriz puede rotarse 180° lo que permite colocar la superficie espejada frente al sistema de depósito o frente a las diferentes

ventanas que posee el equipo (KBr, cuarzo, PE), sin perder en ningún momento el vacío de la cámara, pudiéndose medir espectros de dos matrices diferentes.^[11]

Los espectros FTIR se midieron con un espectrofotómetro Bruker IFS 66v/S (Karlsruhe, Alemania) en el intervalo entre 4000 a 530 cm^{-1} con una resolución de 0.25 cm^{-1} , en el modo reflectancia y provisto de un separador de haz (beam splitter) de KBr/Ge. Para evitar interferencias en los espectros IR de agua y dióxido de carbono presentes en el aire, la cámara de medida del espectrofotómetro se mantiene en vacío mediante el uso de bombas mecánicas.

Para el depósito de la muestra se utilizaron los sistemas conocidos como “depósito continuo” y “depósito por arrastre”. En el primero de ellos, la mezcla de la muestra con el gas noble o nitrógeno (relación muestra:argón utilizada en la mayoría de los casos fue 1:1000) se preparó en un recipiente de acero inoxidable de 1,1 L de capacidad, utilizando una línea de vacío incorporada al equipo de matrices y provista de una bomba difusora de aceite. Posteriormente, se depositó la mezcla haciendo pasar un pequeño flujo (en aproximadamente 10 min, depósitos rápidos disminuye la calidad de la matriz) a través de un capilar de acero inoxidable que conecta el recipiente de mezcla con el dispositivo de depósito.

En el caso de sustancias que pueden reaccionar o descomponerse en contacto con las paredes metálicas del recipiente de mezcla o por efecto de la temperatura ambiente (FC(O)SCN y ClC(O)SCN), se utilizó el segundo método de depósito. Para ello se condensó la muestra en una trampa con forma de “U” la cual se colocó en la entrada de la cámara de la matriz. A su vez, esta trampa debe estar conectada al sistema de gases del equipo (Ar, N₂, Ne). La muestra se mantiene enfriada sumergiendo la trampa en baños de etanol-nitrógeno líquido de manera de obtener una presión de vapor adecuada (alrededor de 10^{-3} mbar), que permita la dilución óptima de la muestra con el gas inerte o nitrógeno (por arrastre) que se hace pasar a través de la trampa en U, a velocidad de flujo controlada.

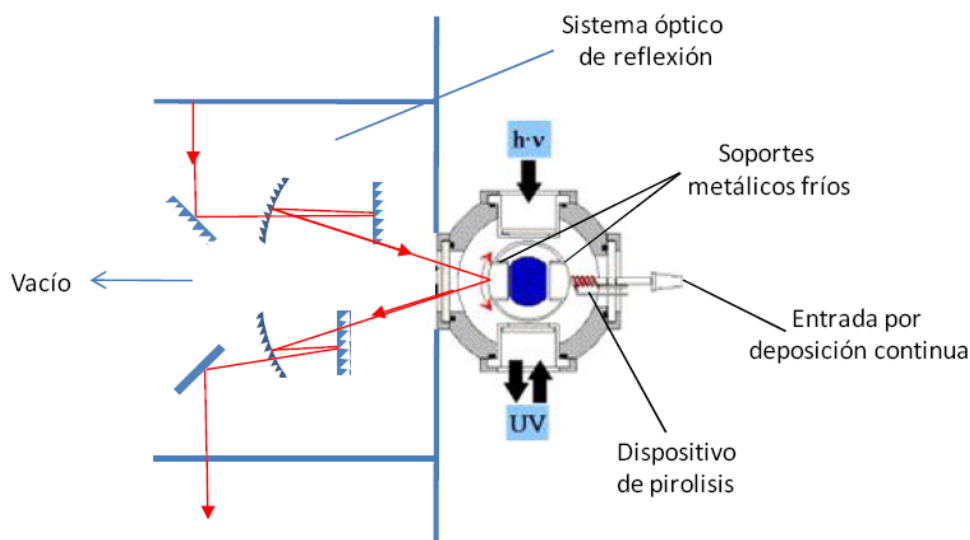


Figura 2.7. Esquema del sistema de medida de los espectros FTIR de matrices por reflexión y depósito continuo (BUW, Alemania).^[12]

2.4.3 Fotoquímica en condiciones de matriz de gases inertes a bajas temperaturas

Los compuestos aislados en matrices de argón a bajas temperaturas fueron sometidos a la incidencia de radiación UV-visible de amplio espectro y en ciertos intervalos del mismo. Para ello se utilizó una lámpara de arco de alta presión de mercurio-xenón marca Spectra-Physics, operando a 800 W (UNLP, Argentina). Por otro lado, en el caso del equipo de matrices de la BUW, Alemania se utilizó una lámpara de mercurio de alta presión (TQ 150, Heraeus) operando a 700 W. En ambos casos, la radiación proveniente de las lámparas fue dirigida a través de un filtro de agua para evitar efectos térmicos en las matrices, inducidos por la radiación infrarroja. Además, en los experimentos realizados en la BUW, Alemania se utilizaron filtros de corte espectral marca Schott para utilizar intervalos seleccionados de radiación. Adicionalmente, para algunos experimentos de fotólisis se utilizó la radiación monocromática de 193 nm proveniente de un láser de excimeros de ArF de marca Lambda-Physics (BUW, Alemania) que para el caso de las medidas realizadas en este trabajo operó con una frecuencia de 5 pulsos por segundo y una potencia entre 2 - 3 mJ.

La fotoquímica de las sustancias puras aisladas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas permite obtener información de los canales de fotoevolución de los compuestos, los cuales muchas veces conducen al aislamiento y caracterización vibracional y conformacional de especies inestables tales como radicales,^[13] complejos moleculares^[14] y también de especies desconocidas.^[15] Por otro lado, también pueden observarse procesos tales como randomización (interconversión rotacional) e isomería constitucional inducidos por efectos fotolíticos.^[16]

2.4.4 Espectros IR de matrices dependientes de la temperatura (Pirólisis)

El dispositivo de pirólisis con el que cuenta el equipo de matrices de la BUW, Alemania (Figura 2.7) permite el incremento controlado de la temperatura de la mezcla (sustancia: gas noble (o nitrógeno)) antes del depósito sobre el soporte de la matriz enfriado a temperaturas criogénicas. Esta versatilidad resultó sumamente útil para la determinación de propiedades termodinámicas de los equilibrios conformacionales presentes en las moléculas estudiadas en este trabajo, así como de varios sistemas descritos en la literatura.^[17] Para esto, se asume que la composición o relación entre conformeros, existente en fase gaseosa previo al depósito de la mezcla, no se altera con el enfriamiento rápido para la formación de la matriz (si las barreras rotacionales son adecuadas).^[17-19] Considerando que el equilibrio conformacional de los compuestos a distintas temperaturas se comporta según la distribución poblacional de Boltzmann (ecuación 2.3), se espera un incremento relativo en la proporción del conformero de menor energía con el aumento de la temperatura (T), situación que fue evaluada a partir de los espectros IR de matrices en función de la temperatura.

$$(2.3) \quad P_n = \frac{A_n e^{\left(\frac{-G_n^\circ}{RT}\right)}}{\sum_i A_i e^{\left(\frac{-G_i^\circ}{RT}\right)}}$$

La determinación de la diferencia de energía libre de Gibbs entre conformeros, ΔG° , se deriva de los parámetros termodinámicos ΔH° y ΔS° , los cuales pueden ser evaluados a partir de la identificación y asignación de bandas del espectro infrarrojo

correspondientes a los 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 $A = \varepsilon \times C \times l$, donde l es el camino óptico (en el presente caso corresponde al espesor de la matriz formada). La condición de equilibrio para el caso de las conformaciones estables *syn* y *anti*, que presentan la mayoría de los compuestos estudiados en este trabajo, se establece en la ecuación 2.4.

$$(2.4) \quad \ln \frac{A_{anti}}{A_{syn}} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} + \ln \frac{\varepsilon_{anti}}{\varepsilon_{syn}}$$

A partir de la determinación de las áreas de las bandas de absorción, para dos conformeros a diferentes temperaturas, puede obtenerse el gráfico de van't Hoff que expresa la variación de $\ln A_{anti}/A_{syn}$ en función de la inversa de la temperatura $1/T$ (en K). En las condiciones establecidas, el gráfico resulta una recta a partir de cuya pendiente puede conocerse el valor de ΔH° . El valor de ΔS° puede determinarse de la ordena al origen en el mismo gráfico, si se conocen la relación de ε de las bandas en estudio. Sin embargo, debido a que es difícil garantizar ciertas condiciones en la formación de la matriz para su determinación experimental (concentraciones y espesor de la matriz constantes)^[20] se prefiere utilizar el valor de ΔS° obtenido de cálculos químico cuánticos, con lo cual se completaría el análisis termodinámico del sistema.

2.4.5 Determinación de parámetros cinéticos en condiciones de matriz

En la breve descripción de la técnica espectroscópica de matrices, se comentó que una de sus características importantes es que las velocidades de reacciones intramoleculares son despreciables debido a las bajas temperaturas a las que se mantiene la matriz (~ 15 K). Sin embargo, en casos excepcionales y a temperaturas mayores (60 K) se han observado cambios, en condiciones de matriz, relacionados con interconversiones conformacionales de moléculas que presentan pequeñas barreras de rotación interna, desde el conformero de mayor energía hacia la forma termodinámicamente más estable.^[21] En el presente trabajo se observó esta inusual interconversión rotacional en compuestos isotiocianatos carbonílicos halogenados (F,

Cl), por lo que se realizaron medidas de espectros IR en matriz a diferentes temperaturas y en función del tiempo.

Estos experimentos fueron realizados en el equipo de matrices de la BUW, Alemania. La mezcla muestra:gas noble (1:4000) fue depositada en forma continua sobre el soporte enfriado a 10 K. Se midió el espectro IR de la matriz a esa temperatura y posteriormente se elevó sistemáticamente la temperatura de la misma hasta detectar variaciones en las intensidades de las bandas atribuidas a las dos conformaciones estables del compuesto. A partir de este punto se incrementó ligeramente la temperatura de la matriz, mediante el ajuste de la circulación de helio hacia el soporte metálico en donde se encuentra adherida la matriz del compuesto. Una vez estabilizada la temperatura se midieron espectros IR sucesivos durante un tiempo determinado. Secuencialmente, la temperatura fue incrementada ligeramente, equilibrada y los espectros IR dependientes del tiempo se midieron nuevamente. Este proceso se repitió hasta que las intensidades de las bandas correspondientes al confórmero menos estable resultaron despreciables. Además, para disponer de un número considerable de evaluaciones, este proceso se repitió con nuevos depósitos, utilizando argón y nitrógeno como gases de dilución, los cuales son adecuados en los intervalos de temperatura de medida (10 – 35 K), ya que garantizan la rigidez de la matriz y previenen procesos de difusión de las especies.^[21]

Con los espectros IR de las sustancias aisladas en matrices de argón y nitrógeno, se determinaron, en primera instancia, las constantes de velocidad del proceso k (s^{-1}), considerando un modelo cinético de primer orden, como el definido en la ecuación 2.5. I_0 representa la absorbancia integrada de una banda de absorción IR correspondiente al confórmero menos estable a tiempo $t = 0$, la misma que decae sucesivamente (I_t) en función del tiempo (t) y cuya pendiente corresponde a la constante de velocidad a una determinada temperatura de la matriz.

$$(2.5) \quad \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -k \cdot t$$

Por otro lado, se conoce que las constantes de velocidad se relacionan con la inversa de la temperatura (en Kelvin), a la cual fueron determinadas, mediante de la ecuación de Arrhenius (ecuación 2.6). La pendiente de la mejor recta que ajusta los datos experimentales permite la evaluación de E_a , que representa la energía de activación del proceso y la ordenada al origen, $\log A$, representa el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius. En el caso de la interconversión rotacional observada, E_a correspondería a la barrera de rotación interna a través de la cual ocurriría el inusual proceso de isomería rotacional en condiciones de matriz.

$$(2.6) \quad \log k = \frac{E_a}{2.303RT} + \log A$$

2.5 Espectroscopia Raman

Las medidas de los espectros Raman de las muestras líquidas fueron realizadas utilizando espectrofotómetros Bruker RFS 106/S equipados con un detector Raman DTC. Como fuente de excitación se utilizó un láser de Nd:YAG, con emisión de radiación de longitud de onda de 1064 nm y una potencia variable hasta un máximo de 1550 mW.

Para la medida de los espectros, las muestras fueron condensadas en tubos de vidrio de 4 mm sellados a llama y en vacío. La potencia usada durante las medidas varió entre 200 y 300 mW, dada la inestabilidad de algunos compuestos. La resolución utilizada fue de 4 cm^{-1} . Para los espectros Raman medidos a bajas temperaturas se utilizó un dispositivo que permite congelar la muestra haciendo incidir un flujo continuo de nitrógeno gaseoso frío (BUW, Alemania).

2.6 Espectroscopia de absorción Ultravioleta - Visible (UV-vis)

Los espectros UV-visible de las muestras gaseosas fueron medidos utilizando celdas como la presentada en la Figura 2.5, adaptadas con ventanas de cuarzo y un camino óptico de 10 cm. Los espectros fueron determinados por medio de un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Lambda 900 provisto de un sistema de detección por arreglo de diodos (BUW, Alemania). Los espectros fueron registrados dentro del intervalo espectral de 190 a 700 nm y con una resolución de 1 nm.

2.7 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para las medidas RMN de ^{13}C y ^{19}F se utilizó un espectrómetro Bruker Avance 400, operando a 100.6 y 376,5 MHz, respectivamente (BUW, Alemania) y un espectrómetro Bruker AC-250 (UNLP, Argentina). Estos equipos se encuentran equipados con un sistema de control de temperatura, lo cual permitió la medida de los espectros a bajas temperaturas para sustancias térmicamente sensibles.

Debido a que la mayor parte de las sustancias estudiadas en este trabajo son sensibles al aire y la humedad, para la medición de los espectros RMN se usaron tubos de vidrio de 4 mm de diámetro externo conteniendo la muestra líquida pura y posteriormente sellados a la llama y en vacío. Estos tubos fueron a su vez colocados dentro de tubos especiales de RMN de 5 mm de diámetro externo, utilizando una referencia externa, usualmente CD_3OD (Merck). También se usaron tubos de RMN con dispositivo de acople a líneas de vacío diseñado por Gombler y Willner^[22] (Figura 2.8)

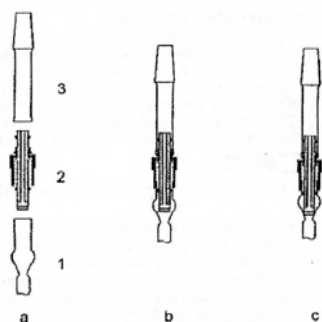


Figura 2.8. Dispositivo para el llenado de tubos de RMN en la línea de vacío. Componentes (a), posición abierta (b) y cerrada (c).^[3]

2.8 Difracción de rayos-X a baja temperatura

Las estructuras cristalinas determinadas en este trabajo corresponden a los compuestos tiocianato de fluorocarbonilo $\text{FC}(\text{O})\text{SCN}$ y su isómero de enlace, el isotiocianato de fluorocarbonilo $\text{FC}(\text{O})\text{NCS}$. Debido a que las dos sustancias son líquidas a temperatura ambiente e inestables si son expuestas al ambiente, se usó la técnica de cristalización *in situ* a bajas temperaturas.^[23] Para ello las muestras fueron condensadas en un capilar muy delgado de 0.5 mm de diámetro externo utilizando una

línea de vacío como la mostrada en la Figura 2.4 y posteriormente los capilares se sellaron a la llama utilizando un soplete en miniatura.

La medición de la estructura cristalina del FC(O)SCN fue realizada utilizando un difractor Oxford Diffraction Gemini E Ultra (BUW, Alemania) controlado con un software CrysAlis^{Pro} Graphical User Interface^[24] (Figura 2.9). Para esto el capilar conteniendo la muestra, mantenido siempre en nitrógeno líquido, se fijó en el goniómetro kappa de cuatro ciclos del difractor usando un pequeño soporte de cobre y pegamento. El capilar fue inmediatamente enfriado, mediante corriente de nitrógeno frío proveniente del sistema de enfriamiento controlado del equipo, de marca Cryojet Oxford Instruments, a una temperatura de 150 K, lo que produce la solidificación de la muestra. La temperatura de enfriamiento se incrementó lentamente hasta una temperatura cercana al punto de fusión del compuesto ($P_f = 233$ K). Luego se aplica calentamiento focalizado sobre una región muy pequeña de la muestra, seguido de recristalizaciones. Cabe acotar que para fundir la muestra se suele utilizar un láser de radiación infrarroja. Sin embargo, al no disponer de este dispositivo se utilizó una pinza metálica a temperatura ambiente con la cual se tocó cuidadosamente el capilar hasta fundir parte de la sustancia y luego se dejó recristalizar nuevamente. Este proceso se repitió varias veces hasta obtener monocristales (de aproximadamente 0.5 mm de sección) adecuados para la medida, lo cual fue verificado con la ayuda de un microscopio y pantalla acoplados al equipo. Posteriormente se enfrió nuevamente el capilar conteniendo los monocristales a una temperatura de 150 K.

La muestra fue sometida a radiación de Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å), proveniente de una fuente de molibdeno y monocromador de grafito y se utilizó un detector de área $2K \times 2K$ EOS CCD para registrar el patrón de difracción de la sustancia. El tratamiento de los datos primarios, la escala de los datos de difracción y correcciones de absorción empírica se completó mediante el programa CrysAlis^{Pro}. La solución de la estructura fue obtenida por métodos directos, que encuentran las posiciones de todos los átomos y el refinamiento final se obtuvo mediante la introducción de parámetros térmicos anisotrópicos y los coeficientes recomendados para todos los átomos. Las máximas densidades de electrones, en la diferencia final del mapa de Fourier, fueron localizadas cerca de los átomos pesados. Los cálculos para la determinación de la estructura y

refinamiento y gráficos moleculares fueron realizados utilizando el programa SHELXTL-plus Packaged.^[25]

Para el caso del isotiocianato de fluorocarbonilo, FC(O)NCS, se realizó un procedimiento similar, sin embargo, no se logró obtener monocristales adecuados en el capilar, debido esencialmente a la técnica de recristalización utilizada. La estructura cristalina de este compuesto se determinó en el Instituto de Investigación del Carbono – Max Planck (Alemania) en un difractor Bruker-AXS Kappa APEX-II. Para esto el capilar con el FC(O)NCS se colocó en el goniómetro del equipo y se enfrió rápidamente a 173 K mediante flujo continuo de nitrógeno proveniente de un criostato. La ventaja de este criostato radica en la precisión con la que se puede controlar los cambios de temperatura en el capilar (0.1 K) por lo que la fusión y recristalización de la sustancia se realizó controlando la temperatura con el criostato y no con el uso de un láser o tocando el capilar con la pinza. Inicialmente se elevó la temperatura del capilar a 197 K, valor cercano al punto de fusión (200 K) y luego se enfrió lentamente hasta 183 K con una rampa de temperatura de 15 K-hora. Cuando se verificó la presencia de los monocristales de aproximadamente 0.5 mm de sección, el capilar se enfrió hasta 150 K y se midió el patrón de difracción del compuesto. La colección de los datos se realizó con el programa APEX2,^[26] el refinamiento de la celda unidad y la reducción de datos se realizó con el programa SAINT.^[27] La resolución y refinamiento de la estructura se realizó con el programa SHELXTL-plus Packaged,^[25] mientras que los gráficos moleculares se realizaron con el programa DIAMOND.^[28]

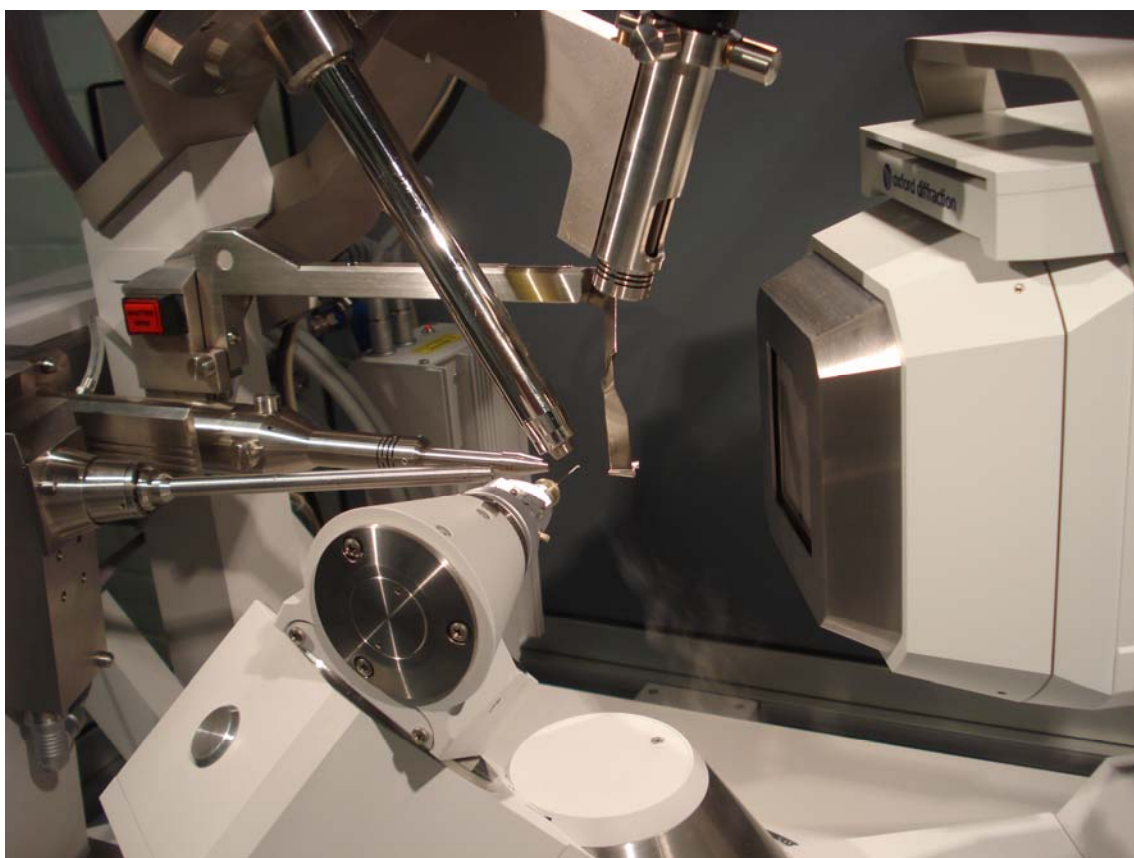
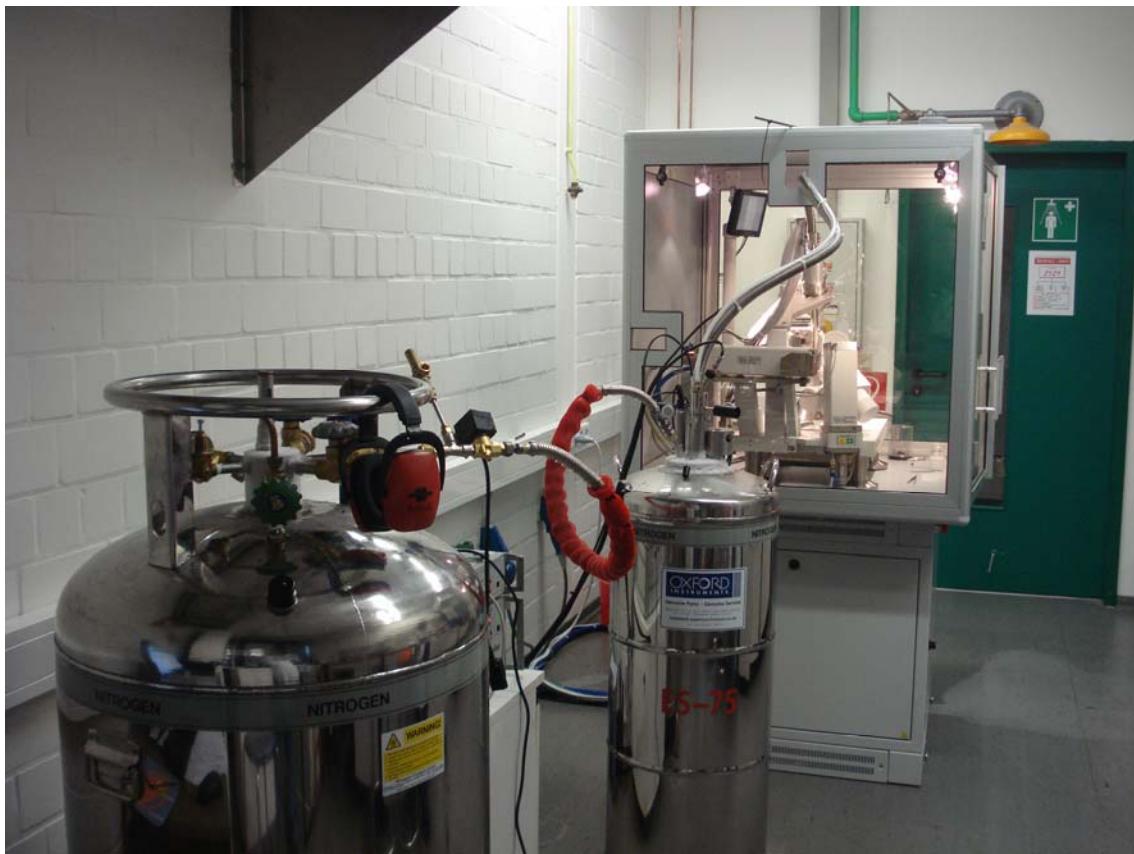


Figura 2.9. Difractómetro de rayos X marca Oxford Diffraction Gemini E Ultra (BUW, Alemania).

Los datos cristallográficos de las estructuras obtenidas fueron depositados en el Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) y pueden ser requeridos gratuitamente 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. Los números de referencia asignados son 782990 y 783549 para los compuestos FC(O)SCN y FC(O)NCS, respectivamente.

Adicionalmente, en el Anexo II, se muestran las condiciones de medida particulares de cada sustancia y los métodos de refinamiento estructural utilizado.

2.9 Espectroscopía Fotoelectrónica (PES) y de Masas por Fotoionización (PIMS)

Estas medidas fueron realizadas por colaboración con el Departamento de Química de la Academia China de Ciencias de Beijing (República de China). El espectrómetro utilizado para la medida de los espectros fotoelectrónicos y de masas por fotoionización fue construido especialmente para la detección de especies inestables.^[29, 30] Consta de un equipo de doble cámara UPS-II, un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo TOF y una fuente de radiación de helio de 21,2 eV de energía (HeI) (Figura 2.10).

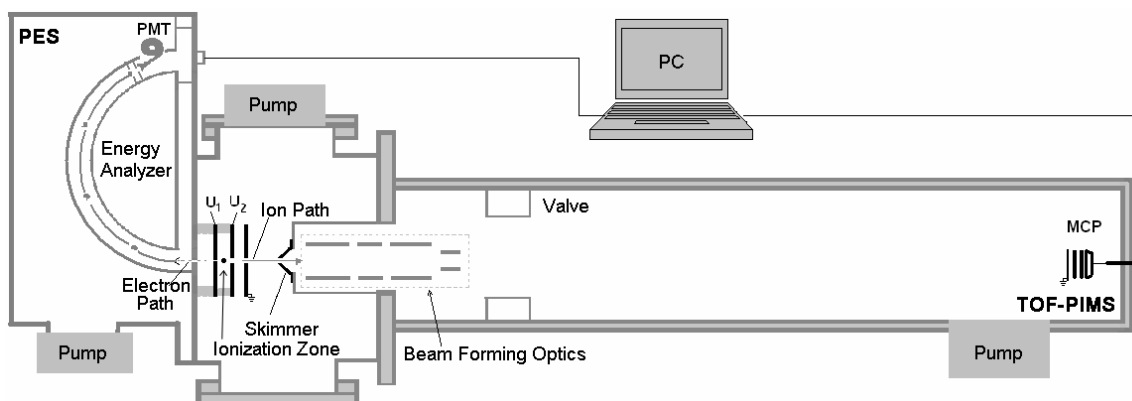


Figura 2.10. Esquema del equipo utilizado para la medida de espectros fotoelectrónicos y de masas por ionización HeI. (PES) Espectroscopía fotoelectrónica (PMT) Tubo fotomultiplicador (MCP) Plato microcanal (TOF-PIMS) Espectrometría de masas de tiempo de vuelo inducida por fotoionización.

Los espectros fotoelectrónicos son medidos en el equipo doble cámara UPS-II con una resolución alrededor de 30 meV, según es indicado por la banda fotoelectrónica de Ar^+ ($^2\text{P}_{3/2}$). Las energías de transición vertical fueron calibradas por la adición simultánea a la muestra de pequeñas cantidades de argón y yoduro de metilo. Por otro lado, los espectros de masas de los iones fueron detectados con un analizador de masas de tiempo de vuelo, incorporado directamente en el lugar de la fotoionización. Los espectros fotoelectrónicos y de masas por fotoionización son medidos con diferencias de pocos segundos entre ellos, lográndose condiciones casi idénticas.

2.10 Química Computacional

La elección del método de cálculo y el conjunto de funciones base que lo acompañe define el modelo de cálculo. El modelo será más sofisticado cuanto mejor sea el método teórico y más completo sea el conjunto de funciones base empleado. Sin embargo, la disponibilidad computacional y el tamaño del sistema en estudio constituyen factores fundamentales al momento de seleccionar dicho modelo. Estos dos aspectos, conjuntamente con la capacidad del 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 computacionales disponibles. Sin embargo, un aumento en la sofisticación del modelo no necesariamente conduce a una mejor descripción del sistema en estudio debido a que por ejemplo los modelos son aproximaciones teóricas que pueden conducir a diferentes tipos de cancelación de errores.^[31] 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 lo que es habitual realizar el análisis teórico utilizando distintos modelos y comparar los resultados obtenidos con valores experimentales.^[20]

En la presente tesis doctoral se eligieron un conjunto de modelos teóricos considerando las aproximaciones de cálculo autoconsistente de Hartree-Fock (HF), el método proveniente de la teoría de los funcionales de la densidad B3LYP,^[32-35] el

derivado de la teoría de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset (MP2)^[36] y un método que utiliza una combinación de los dos últimos denominado CBS-QB3 (Complete Basis Set). Los conjuntos de funciones base empleados más frecuentemente en estos cálculos fueron las llamadas funciones de Pople. Estos modelos fueron llevados a cabo utilizando el programa Gaussian 03^[37] implementado en el sistema operativo Windows.

El esquema de cálculo realizado consistió en el desarrollo sistemático 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 de la naturaleza 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. Los puntos 2 y 3 se repitieron utilizando diferentes niveles de aproximación de cálculo.

4. Se calcularon los estados de transición de primer orden o de ensilladura que unen conformaciones o configuraciones estables. Estas estructuras se caracterizan por ser estados estacionarios en la superficie de energía potencial, pero a diferencia de los mínimos, estos poseen un autovalor negativo en la matriz Hessiana. Para su determinación se utilizó el método de *Synchronous Transit-guided Quasi-Newton* (STQN).^[38] Las alturas de las barreras energéticas fueron calculadas a partir de las energías de los estados de transición TS y de las estructuras de mínima energía, considerando las energías de punto zero (ZPE, *zero-point vibrational energies*).

5. Así mismo, se realizó el análisis de población de Orbitales Naturales de Enlace (NBO),^[39] que resultó particularmente interesante para la interpretación de las preferencias conformacionales de los compuestos, en estudio en términos de efectos hiperconjugativos. La energía de estabilización orbital (o donante - aceptor) viene dada según la expresión:

$$(2.7) \quad \Delta E_{\phi \rightarrow \phi^*}^{(2)} = -n_{\phi} \frac{\langle \phi | \hat{F} | \phi^* \rangle^2}{\varepsilon_{\phi^*} - \varepsilon_{\phi}}$$

Donde F es el operador de Fock, n_{ϕ} es la ocupación electrónica y ε_{ϕ} y ε_{ϕ^*} son las energías de los orbitales donante (ϕ) y aceptor (ϕ^*), respectivamente.

Los espectros IR y Raman simulados se generaron usando las frecuencias calculadas e intensidades relativas de los resultados provenientes de los cálculos químico-cuánticos. Los espectros fueron dibujados utilizando una forma Lorentziana con anchos de banda a mitad de altura de banda entre 4 y 10 cm^{-1} . Las actividades Raman (S_i) calculadas con el programa GAUSSIAN fueron convertidas en intensidades Raman relativas (I_i) utilizando la ecuación (2.8) derivada del teorema de dispersión Raman. Donde ν_0 es la frecuencia de excitación (cm^{-1}), ν_i es el número de onda de cada modo normal de vibración (cm^{-1}), h , c y k son constantes, mientras que f es un factor de normalización de las intensidades.^[40]

$$(2.8) \quad I_i = \frac{f(\nu_0 - \nu_i)^4}{\nu_i \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_i}{kT}\right) \right]}$$

Los resultados provenientes del cálculo de las frecuencias normales de vibración, especialmente la animación de sus vectores desplazamiento, fueron visualizados utilizando el programa Gaussian View 4.1.

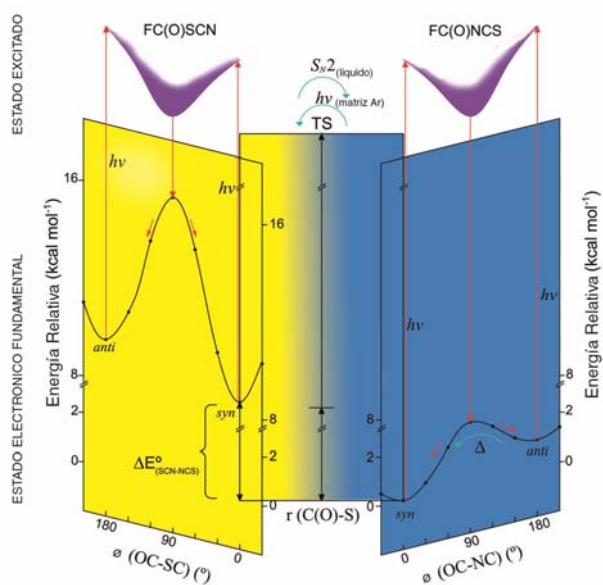
2.11 Referencias

- [1] P. H. Plesh, *Cambridge University Press* **1989**.
- [2] J. A. Gómez, R. M. Romano, H. Beckers, H. Willner, R. Boese, C. O. Della Védova, *Angew. Chem.* **2008**, 47, 10114.
- [3] H. Willner, *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie* **2004**.
- [4] W. Gombler, H. Willner, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1987**, 20, 1286.
- [5] L. Vegard, *Nature* **1924**, 114, 357.
- [6] V. E. Bondybey, A. M. Smith, J. Agreiter, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2113.
- [7] I. Norman, G. Porter, *Nature* **1954**, 174, 508.
- [8] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1943.
- [9] R. N. Perutz, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1973**, 69, 452.
- [10] J. A. Gómez, *Tesis Doctoral. Universidad de la Plata, Argentina* **2008**.

- [11] H. G. Schnöckel, H. Willner, *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications*; **1994**, pp 297.
- [12] S. von Ahsen, H. Willner, G. A. Argüello, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1057.
- [13] M. E. Jacox, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1979**, *80*, 257.
- [14] A. L. Picone, *Tesis Doctoral. Universidad de la Plata, Argentina.* **2008**.
- [15] Y. A. Tobon, R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4692.
- [16] L. A. Ramos, S. E. Ulic, R. M. Romano, M. F. Erben, C. W. Lehmann, E. Bernhardt, H. Beckers, H. Willner, C. O. Della Védova, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11142.
- [17] M. Bodenbinder, S. E. Ulic, H. Willner, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6441.
- [18] A. A. El-Bindary, P. Klæboe, C. J. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 73.
- [19] G. O. Braathen, A. Gatial, P. Klæboe, C. J. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 67.
- [20] M. F. Erben, *Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata. Argentina.* **2005**.
- [21] R. Pong, T. D. Goldfarb, A. Krantz, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1978**, *82*, 9.
- [22] W. Gombler, H. Willner, *Internat. Lab.* **1984**, *14*, 84.
- [23] D. Brodalla, R. D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, *J. Appl. Cryst* **1985**, *18*, 316.
- [24] CrysAlisPro, *Oxford Diffraction Ltd.: Yarnton, Oxford, U.K.*, **2009**.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXTL97; University of Göttingen: Göttingen-Germany.* **1997**.
- [26] Bruker, *APEX2. Program for Computing Data Collection.* **2008**.
- [27] Bruker, *SAINT. Program for Computing Cell Refinement and Data Reduction* **2004**.
- [28] Diamond, *Visual Crystal Structure Information System, Crystal Impact GbR: Bonn, Germany.* **2005**.
- [29] L. Du, L. Yao, X. Zeng, M. Ge, D. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4944.
- [30] X. Zeng, M. Ge, Z. Sun, D. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5685.
- [31] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. First Edition Revised; McGraw Hill: New York, 1989, pp 466*.
- [32] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [33] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [36] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [37] M. J. e. a. Frisch, *Gaussian 03* **2004**.
- [38] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49.
- [39] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [40] V. Krishnakumar, G. Keresztury, T. Sundius, R. Ramasamy, *J. Mol. Struct.* **2004**, *702*, 9.

CAPITULO 3

Tio e Isotiocianato de Fluorocarbonilo FC(O)SCN – FC(O)NCS



3. Tio e Isotiocianato de Fluorocarbonilo: FC(O)SCN – FC(O)NCS

El isotiocianato de fluorocarbonilo, FC(O)NCS, fue sintetizado por primera vez por Haas y Reinke en 1967,^[1] a partir de la reacción entre cloruro de fluorocarbonilsulfenilo, FC(O)SCl y cianuro de plata, AgCN. En este reporte, los autores advierten sobre la vigorosidad de la reacción y asumen la formación del FC(O)NCS a partir de un reordenamiento en la molécula termodinámicamente menos estable, el tiocianato de fluorocarbonilo, FC(O)SCN, la cual no pudo ser aislada. Sin embargo, dos años más tarde los mismos autores publican un trabajo en el que se incluye el aislamiento de la molécula inestable en condiciones ambientales normales y la caracterización mediante espectrometría de masas y RMN de ¹⁹F.^[2] Adicionalmente en este reporte se vislumbra el reordenamiento FC(O)SCN → FC(O)NCS en fase líquida, detectándose el mismo mediante espectroscopía de RMN de ¹⁹F.

Posteriormente no se ha registrado ningún estudio experimental sobre la molécula de FC(O)SCN, mientras que para el FC(O)NCS se ha reportado un estudio vibracional a partir de sus espectros infrarrojo y Raman.^[3] Este fue recientemente complementado con un estudio teórico, en el que se asignaron los modos normales de vibración del compuesto, considerando las distribuciones de energía potencial vibracional para las dos conformaciones estables observadas (*syn* y *anti*).^[4] Por otro lado, se ha reportado un estudio teórico sobre la interconversión FC(O)SCN → FC(O)NCS, postulándose un posible estado de transición para este proceso.^[5]

Considerando lo expuesto, en este capítulo se presenta la síntesis optimizada de los dos compuestos junto con una amplia caracterización espectroscópica y estructural. Además, se incluye un estudio experimental sobre la isomería constitucional o de enlace que vincula a los dos compuestos.

3.1 Síntesis

El tiocianato de fluorocarbonilo, FC(O)SCN, fue sintetizado mediante la reacción entre cloruro de fluorocarbonilsulfenilo, FC(O)SCl, y cianuro de plata, AgCN,

(ecuación 3.1) siguiendo el método propuesto en la literatura,^[2] con ciertas modificaciones en el procedimiento.



Se secó a 50°C durante 2 horas 1,5 g de AgCN en una trampa de reacción conectada a una línea de vacío. Posteriormente, se condensó 1,0 g de FC(O)SCl utilizando la línea de vacío, se homogeneizó la mezcla, se colocó la trampa en un baño de etanol a 0°C y se dejó reaccionar durante 45 minutos.

Una vez completado el tiempo de reacción se condensó los productos volátiles de la mezcla de reacción en otra trampa y se destiló fraccionadamente a presión reducida, para lo cual la temperatura de las trampas se mantuvieron a -50 °C, -90 °C y -196 °C. El FC(O)SCN quedó retenido en la primera trampa (-50 °C, sólido blanco) junto con una pequeña cantidad de su isómero de enlace FC(O)NCS (líquido). Para eliminar el FC(O)NCS, se realizó vacío dinámico hasta que se observó sólo la presencia del sólido blanco (FC(O)SCN) en la trampa mantenida a -50 °C. Además, en esta trampa se detectó la presencia de una impureza menos volátil y para su eliminación, se incrementó la temperatura de la misma a -30 °C y se la conectó a otra enfriada a -196 °C, se realizó vacío dinámico y el FC(O)SCN puro quedó retenido en la trampa a -196 °C. El rendimiento de la reacción fue de aproximadamente 60%.

La síntesis del isotiocianato de fluorocarbonilo, FC(O)NCS, fue realizada mediante un método alternativo al reportado anteriormente, y consistió en la reacción entre el cloruro de fluorocarbonilo, FC(O)Cl, y tiocianato de plata, AgSCN, según se indica en la ecuación 3.2



Se colocaron 5,1 g de AgSCN (30 mmoles) en un balón de 250 ml provisto de una válvula Young y se secó el sólido en vacío a 50 °C durante 2 horas. Se utilizó en este caso un recipiente de mayor volumen para dispersar una mayor superficie de reacción. Posteriormente se condensaron en el balón 1,8 g de FC(O)Cl (20 mmoles). Se homogeneizó la mezcla y se dejó reaccionar a 0 °C durante 5 días, para lo cual se

colocó el balón de reacción en un baño de etanol enfriado a la temperatura indicada mediante un criostato Julabo F25-ME.

Los productos de reacción se separaron por el método de destilación fraccionada a presión reducida, para lo cual las trampas de la línea de vacío se mantuvieron a -50 °C, -95 °C y -196 °C. El FC(O)NCS quedó retenido en la trampa de -95 °C con una pequeña cantidad de FC(O)Cl (ligeramente más volátil). La trampa a -95 °C se conectó a una de -196 °C en vacío estático, quedando el FC(O)NCS puro en la trampa mantenida a -95 °C. El rendimiento de la reacción fue de aproximadamente 30%.

El curso de las reacciones fue monitoreado mediante espectroscopia infrarroja en fase gaseosa. La descripción de las características y/o síntesis de los reactivos se detallan en el Anexo I.

3.2 Propiedades físicas

Los compuestos FC(O)SCN y FC(O)NCS son líquidos transparentes a temperatura ambiente, con olores característicos a sustancias azufradas. El punto de fusión del FC(O)SCN reportado previamente fue de -51 °C,^[2] sin embargo, en el presente trabajo se lo determinó obteniéndose siempre el valor de -40 °C. La curva de presión de vapor para este compuesto se presenta en la Figura 3.1, la cual en el intervalo de temperatura entre -35 °C y 7 °C, puede ser ajustada mediante la ecuación $\ln p = -2839,4/T + 6,21$ (p [Atm], T [K]). Aunque la curva de presión de vapor permite el cálculo, por extrapolación, del punto de ebullición normal, en este caso no resulta confiable debido al acotado intervalo de temperatura en el que se realizó la determinación debido a la inestabilidad térmica del compuesto.

Los puntos de fusión y ebullición extrapolados de FC(O)NCS fueron reportados anteriormente^[2] y coinciden con los determinados en este trabajo, con valores de -73 °C y 64 °C, respectivamente.

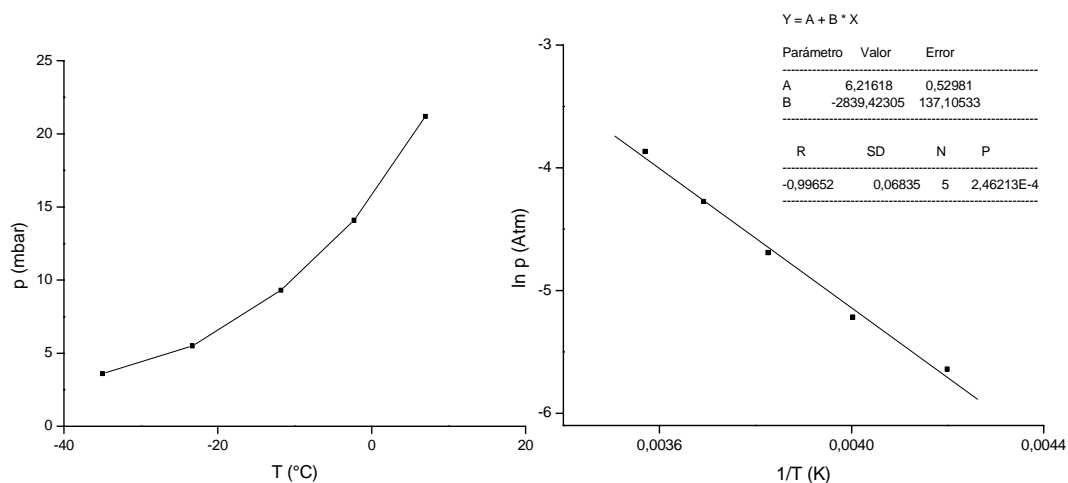


Figura 3.1. Variación de la presión de vapor de FC(O)SCN respecto a la temperatura (izquierda). Gráfica de Clausius-Clapeyron para la presión de vapor del FC(O)SCN (derecha).

Los compuestos FC(O)SCN y FC(O)NCS en estado líquido son inestables cuando se exponen a condiciones ambientales normales, incluso si son mantenidos en vacío. El FC(O)SCN se desproporciona a temperatura ambiente apreciándose claramente la formación de un sólido naranja atribuido a la formación de azufre elemental y polímeros del tipo (SCN)_n. También se detectó la formación de sustancias volátiles, en el proceso de descomposición del FC(O)SCN, tales como sulfuro de carbonilo, OCS, y fluorofosgeno FC(O)F, así como también su isómero de enlace, FC(O)NCS. Debido a esto los compuestos FC(O)SCN y FC(O)NCS deben ser manipulados en recipientes de vidrio refrigerados continuamente evitando en lo posible llevarlos a temperatura ambiente en estado líquido. Por otro lado, los dos compuestos son bastante estables en fase gaseosa, inclusive si son calentados hasta 100 °C, en recipientes de vidrio pyrex secados previamente, debido a que mínimas cantidades de humedad y otras superficies (acero inoxidable) catalizan su descomposición.

Las sustancias deben ser almacenadas en nitrógeno líquido, en ampollas selladas al vacío.

3.3 Espectros de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN de ^{19}F de FC(O)SCN y FC(O)NCS fueron reportados anteriormente.^[2] Los resultados obtenidos en este trabajo son similares a los determinados previamente, ya que se observaron señales singletes a -50,2 y -16,0 ppm, respectivamente. Estos fueron complementados con los espectros RMN de ^{13}C , cuyas mediciones fueron realizadas a -30 °C (FC(O)SCN) y -50 °C (FC(O)NCS) considerando la inestabilidad térmica de las sustancias. Se usaron muestras contenidas en tubos de vidrio de 4 mm de diámetro sellados a la llama y en vacío, estos se colocaron dentro de tubos de RMN de 5 mm de diámetro y se usó como referencia externa CD_3OD . Los espectros de RMN de ^{13}C para los dos compuestos se muestran en la Figura 3.2.

El espectro correspondiente a FC(O)SCN presenta dos señales de multiplicidad 2 (dobletes) debido al acoplamiento de spin entre los núcleos de los átomos de carbono y el de flúor. El desplazamiento químico (δ) y la constante de acoplamiento a un enlace ($^1\text{J}(\text{CF})$) para el carbono carbonílico es de 153,7 ppm y 374,5 Hz, respectivamente, que concuerdan con los observados para compuestos que contienen o poseen el grupo fluorocarbonilo FC(O).^[6-9] La segunda señal observada está relacionada con el carbono del grupo $\text{S-C}\equiv\text{N}$ y presenta valores de $\delta = 104,8$ ppm y $^3\text{J}(\text{CF}) = 6,8$ Hz.

De igual manera, en el espectro RMN de ^{13}C de FC(O)NCS se observan dos señales de multiplicidad 2 (dobletes). En este caso la señal asignada al carbono carbonílico del grupo FC(O) se desplaza a menores campos, en relación a su isómero de enlace, a $\delta = 138,6$ ppm y presenta una constante de acoplamiento de $^1\text{J}(\text{CF}) = 299,1$ Hz. Sin embargo, la señal atribuida al grupo $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ se desplaza a campos mayores a $\delta = 154,7$ ppm, con una constante de acoplamiento a tres enlaces de $^3\text{J}(\text{CF}) = 17,3$ Hz.

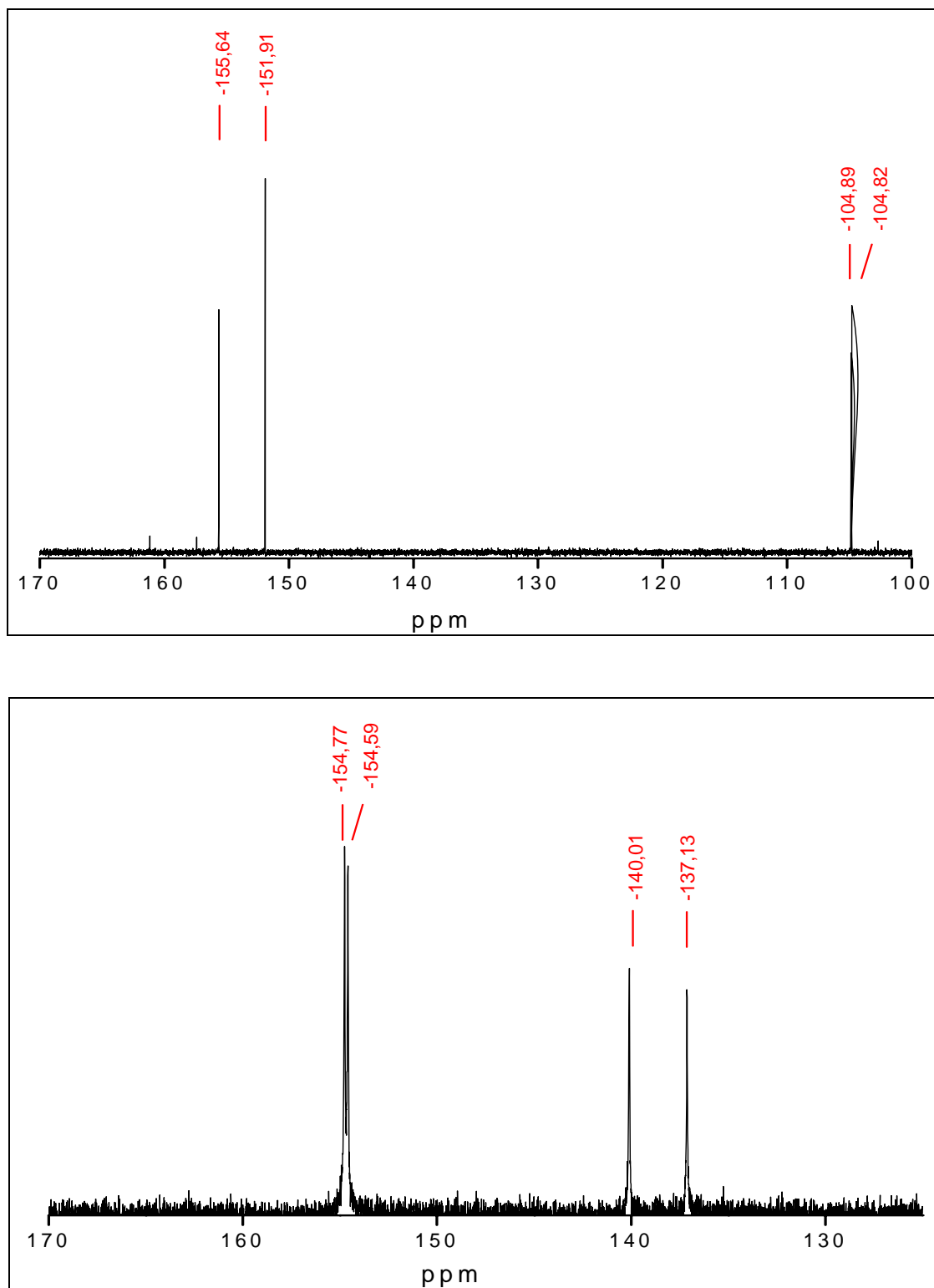


Figura 3.2. Espectro RMN de ^{13}C de FC(O)SCN (trazo superior) y FC(O)NCS (trazo inferior).

3.4 Espectros UV-visible

Los espectros de absorción UV-visible de FC(O)SCN y FC(O)NCS fueron medidos en fase gaseosa, en la región espectral comprendida entre 190 y 700 nm y se presentan en la Figura 3.3. En el espectro correspondiente al FC(O)SCN, se observa una banda de absorción intensa a 198 nm que se asigna a una transición electrónica entre los orbitales del tipo $\pi_{C=O} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ y que coincide con lo observado para moléculas similares.^[10] Por otro lado, el espectro UV-visible de FC(O)NCS presenta una absorción de baja intensidad a 260 nm y se atribuye a la transición electrónica $n_s \rightarrow \pi^*$ del grupo NCS.^[11] Adicionalmente, en este espectro se observa el decaimiento de una banda de absorción intensa con un máximo a longitudes de onda menores que el rango de medición del instrumento (190 nm).

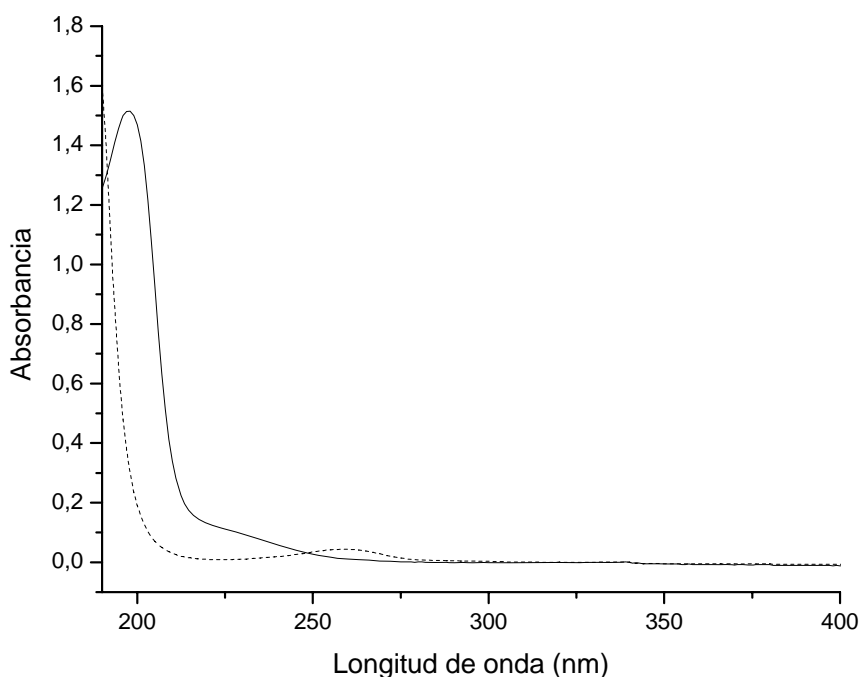


Figura 3.3. Espectro UV-visible de FC(O)SCN (trazo continuo) y FC(O)NCS (trazo entrecortado) en fase gaseosa.

3.5 Estudio teórico químico-cuántico

Las curvas de energía potencial para la rotación interna alrededor de los enlaces C-Z ($Z = S$ y N) de $\text{FC}(\text{O})\text{SCN}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{NCS}$ se presentan en la Figura 3.4. Estas curvas fueron obtenidas por optimizaciones de sus estructuras variando el ángulo diedro $\phi(\text{OC-ZC})$ entre 0° y 180° en pasos sucesivos de 30° .

Para los dos compuestos se obtuvieron curvas similares utilizando los modelos teóricos $\text{MP2}/6\text{-}311\text{+G}(\text{d})$ y $\text{B3LYP}/6\text{-}311\text{+G}(\text{3df})$, en las cuales se puede observar la presencia de dos mínimos de energía a 0° y 180° , que se atribuyen a las conformaciones *syn* y *anti*, respectivamente. Los máximos corresponden a estados de transición en los cuales los ángulos diedros toman valores de 90° (*gauche*).

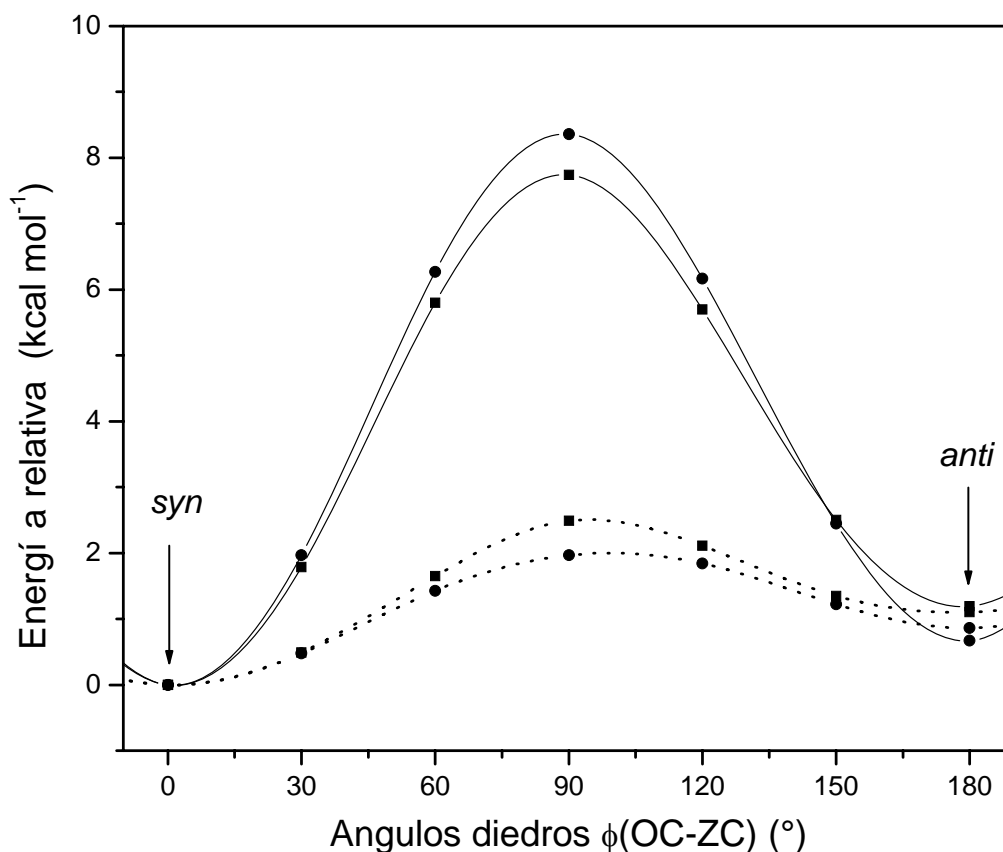


Figura 3.4. Curvas de energía potencial para el $\text{FC}(\text{O})\text{SCN}$ ($Z = S$, trazo continuo) y $\text{FC}(\text{O})\text{NCS}$ ($Z = N$, trazo entrecortado) en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{OC-ZN})$ calculadas con distintos modelos (■ $\text{MP2}/6\text{-}311\text{+G}(\text{d})$ y ● $\text{B3LYP}/6\text{-}311\text{+G}(\text{3df})$).

Posteriormente se optimizaron las estructuras y se calcularon las frecuencias vibracionales para los mínimos determinados, relajando todos los parámetros y utilizando distintos modelos de cálculo. Estos permitieron verificar que los mínimos energéticos corresponden a estructuras estables y obtener las correcciones energéticas vibracionales de punto cero (ZPC). Las diferencias de energías relativas (incluyendo ZPC), así como las diferencias de entalpía y de energía libre de Gibbs entre los conformeros estables de los dos compuestos se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Diferencias energéticas^[a] (kcal mol⁻¹) entre las conformaciones *syn* y *anti* y estado de transición rotacional TS de FC(O)SCN y FC(O)NCS obtenidos a distintos niveles de aproximación teórica.

Método	ΔE°	ΔH°	ΔG°	$\Delta E^\circ(TS)$	$E_{a_{anti \rightarrow syn}}$
FC(O)SCN					
B3LYP/6-31G(d)	0,43	0,43	0,39	7,99	7,56
B3LYP/6-311+G(d)	0,71	0,72	0,65	7,68	6,97
B3LYP/6-311+G(3df)	0,67	0,68	0,62	8,16	7,49
B3LYP/aug-cc-pVTZ	0,71	0,71	0,66	7,96	7,26
MP2/6-31G(d)	1,02	1,02	0,95	8,09	7,08
MP2/6-311+G(d)	1,19	1,20	1,08	7,55	6,36
CCSD(T)/6-311+G(d)	0,99*				
CBS-QB3	0,96	0,96	0,92	7,61	6,65
FC(O)NCS					
B3LYP/6-311+G(d)	0,86	0,90	0,72	1,86	1,00
B3LYP/6-311+G(3df)	0,75	0,77	0,65	1,81	1,06
B3LYP/aug-cc-pVTZ	0,72	0,75	0,62	1,73	1,01
MP2/6-311+G(d)	0,91	0,97	0,67	2,26	1,34
CCSD(T)/6-311+G(d)	1,22*				
CBS-QB3	0,77	0,77	0,65	1,44	0,67

^[a]Valores energéticos relativos a la conformación más estable (*syn*). *ZPC calculado con la aproximación MP2/6-311+G(d).

Todos los cálculos predicen estructuras planas para los dos compuestos (simetría *C_s*). Los valores de energía relativa (ΔE°) entre estos mínimos de energía muestran que la conformación *syn* es la forma más estable en los dos casos y que la diferencia de energía con respecto a la forma *anti* es de 0,99 y 1,22 kcal mol⁻¹ (CCSD(T)/6-311+G(d)), para el FC(O)SCN y FC(O)NCS, respectivamente. Además, considerando el valor de $\Delta G^\circ = G^\circ_{anti} - G^\circ_{syn} = 0,6$ kcal mol⁻¹ calculado con los modelos de mayor nivel (B3LYP/6-311+G(3df), B3LYP/aug-cc-pVTZ) y utilizando la ecuación de Boltzmann (ecuación 2.3) se estima una composición aproximada del 75% del conformero de menor energía (*syn*). En la Figura 3.5 se muestran las formas *syn* y *anti* de FC(O)SCN y

FC(O)NCS conjuntamente con sus estados de transición rotacionales (TS). Adicionalmente los parámetros calculados para estas estructuras se listan en las Tablas 3.2 y 3.3.

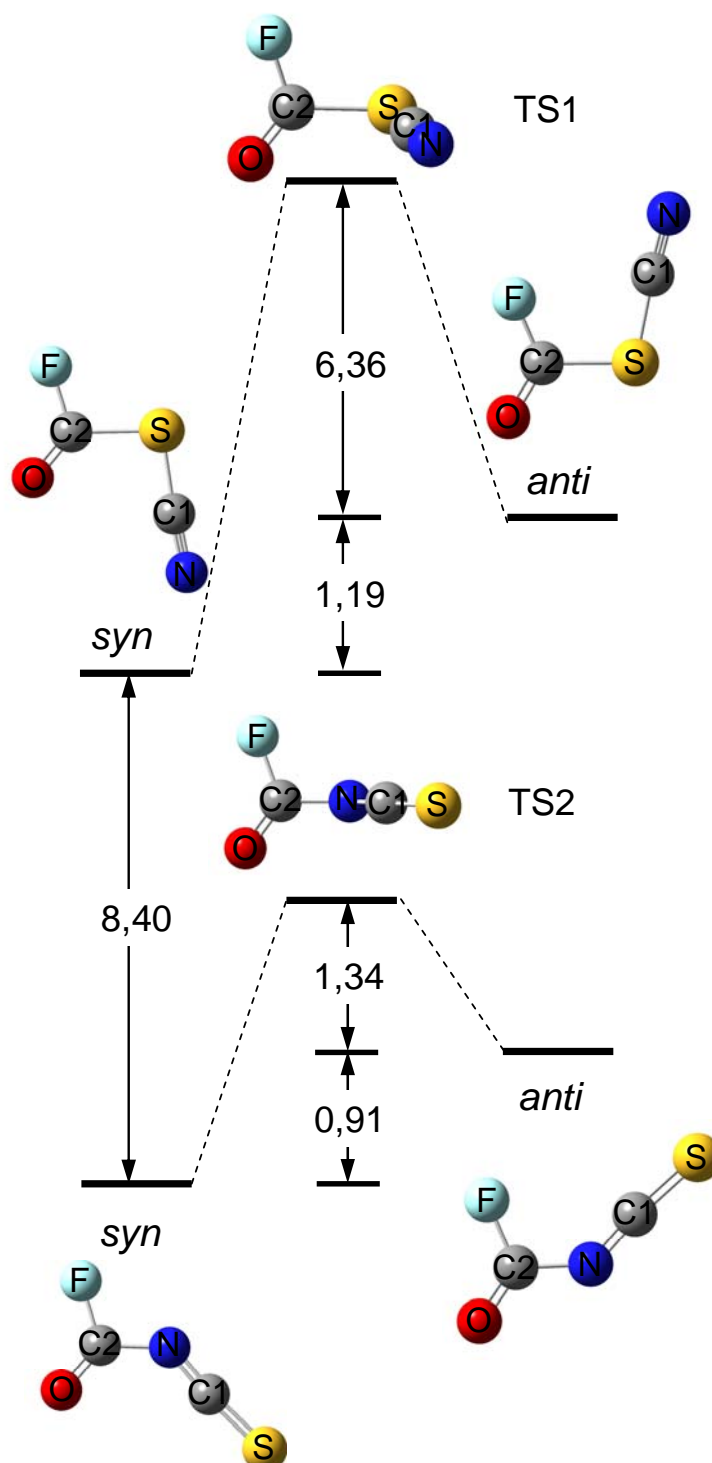


Figura 3.5. Estructuras optimizadas y energías relativas (ΔE°) entre los conformeros *syn* y *anti* y estados de transición rotacionales (TS) para FC(O)SCN y FC(O)NCS calculados con el método MP2/6-311+G(d).

Tabla 3.2. Parámetros estructurales experimentales y calculados para FC(O)SCN.

Parámetro ^[a]	Exp. ^[b,c]		Calc. ^[b,d]				
	X-ray	<i>syn</i>		<i>anti</i>		TS1	
		B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
r(C2-F)	1,340(3)	1,342	1,339	1,328	1,327	1,330	1,328
r(C2-S)	1,795(3)	1,794	1,777	1,792	1,774	1,849	1,824
r(C2-O)	1,177(4)	1,172	1,179	1,177	1,184	1,170	1,179
r(C1-S)	1,708(4)	1,691	1,688	1,692	1,689	1,689	1,688
r(C1-N)	1,136(4)	1,153	1,174	1,154	1,174	1,155	1,175
∠(F-C2-S)	106,9(2)	105,6	105,9	113,9	113,6	110,1	110,1
∠(F-C2-O)	123,6(3)	124,2	124,4	124,4	124,5	123,9	123,9
∠(O-C2-S)	129,5(3)	130,2	129,7	121,8	121,9	126,0	126,0
∠(C2-S-C1)	94,9(2)	99,2	97,3	102,8	101,4	96,6	94,4
∠(S-C1-N)	177,4(3)	174,8	175,7	175,0	175,5	176,4	177,1
φ(O-C2-S-C1)	0,0(1)	0,0	0,0	180,0	180,0	-88,3	-87,9

^[a]Para la identificación de los átomos ver Figura 3.5. ^[b]Longitud de enlaces en Å y ángulos en grados. ^[c]Error, dado entre paréntesis y correspondiente a 3σ del último dígito. ^[d]Base empleada 6-311+G(3df).

Tabla 3.3. Parámetros estructurales experimentales y calculados para FC(O)NCS.

Parámetro ^[a]	Exp. ^[b,c]		Calc. ^[b,e]				
	X-ray ^d	<i>syn</i>		<i>anti</i>		TS2	
		B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
r(C2-F1)	1,329(2)/1,320(2)	1,335	1,337	1,351	1,343	1,342	1,334
r(C2-N1)	1,373(2)/1,366(2)	1,375	1,386	1,371	1,377	1,368	1,379
r(C2-O1)	1,175(2)/1,183(2)	1,184	1,191	1,179	1,184	1,180	1,183
r(C1-S1)	1,541(2)/1,538(2)	1,551	1,551	1,551	1,550	1,557	1,555
r(C1-N1)	1,215(2)/1,220(2)	1,210	1,229	1,210	1,221	1,200	1,213
∠(F1-C2-N1)	109,6(2)/110,7(2)	109,0	108,4	111,0	110,8	110,0	109,5
∠(F1-C2-O1)	121,0(2)/121,0(2)	122,5	122,8	122,1	122,6	122,5	123,2
∠(O1-C2-N1)	129,4(2)/128,2(2)	128,5	128,8	127,0	126,6	127,5	127,2
∠(C2-N1-C1)	130,8(2)/130,9(2)	136,8	131,5	138,8	136,1	147,4	140,6
∠(N1-C1-S1)	173,9(2)/173,8(1)	175,1	174,0	174,7	174,0	176,4	175,4
φ(O1-C2-N1-C1)	-4,6(3)/4,2(2)	0,0	0,0	-179,8	180,0	-98,5	-95,3

^[a]Para la identificación de los átomos ver Figura 3.5. ^[b]Longitud de enlaces en Å y ángulos en grados. ^[c]Error, dado entre paréntesis y correspondiente a 3σ del último dígito. ^[d]Valores para las moléculas no-equivalentes I y II, respectivamente. ^[e]Base empleada 6-311+G(3df).

La presencia de dos estructuras planares y la preferencia de la conformación *syn* sobre la *anti* en ambos compuestos podría explicarse en términos de efectos hiperconjugativos. Los cálculos realizados de Orbitales Naturales de Enlace (NBO)^[12]

revelan la presencia de dos pares libres de electrones en el átomo de azufre del FC(O)SCN, representados como $lp_{\pi}(S)$ (a'') y $lp_{\sigma}(S)$ (a'), los cuales presentan una ocupación de 1,77 y 1,96 electrones, respectivamente. La baja ocupación del par libre $lp_{\pi}(S)$ indica su fuerte capacidad de donante electrónico. Por otro lado, las interacciones orbitales más fuertes son debidas a la donación electrónica del orbital $lp_{\pi}(S)$ (HOMO) a los orbitales antienlazantes $\pi^*(C=O)$ (LUMO) [$lp_{\pi}(S) \rightarrow \pi^*(C=O)$] y $\pi^*(C\equiv N)$ [$lp_{\pi}(S) \rightarrow \pi^*(C\equiv N)$], lo cual es ratificado por la elevada ocupación electrónica de los orbitales antienlazantes $\pi^*(C=O)$ (0,23e) y $\pi^*(C\equiv N)$ (0,10e), lo cual contribuye a la estabilización por resonancia (efecto mesomérico) de la estructura plana del FC(O)SCN.

Estas interacciones contribuyen de manera comparable a las energías de estabilización de las dos formas estables *syn* y *anti*. Sin embargo, la deslocalización del par libre $lp_{\sigma}(S)$ indica una fuerte dependencia conformacional, observándose que el $lp_{\sigma}(S)$ interacciona con el orbital antienlazante $\sigma^*(C=O)$ [$lp_{\sigma}(S) \rightarrow \sigma^*(C=O)$] (efecto anomérico) estabilizando la forma *syn* en 5,59 kcal mol⁻¹, mientras que la correspondiente deslocalización de la forma *anti* se encuentra por debajo del límite inferior energético considerado para el desarrollo de este balance (0,5 kcal mol⁻¹). Por otro lado, la forma *anti* es favorecida a través de la deslocalización $lp_{\sigma}(S) \rightarrow \sigma^*(F-C)$ en 3,71 kcal mol⁻¹, mientras que en este caso la interacción orbital de la conformación *syn* es imperceptible. Considerando solamente las contribuciones electrónicas de los dos pares libres del átomo de azufre, la conformación *syn* es favorecida en 1,48 kcal mol⁻¹. Tendencias similares fueron reportadas para otros compuestos sulfenilcarbonílicos.^[6]

En el caso de FC(O)NCS, los cálculos de NBO predicen la presencia de un par libre de tipo σ en el átomo de nitrógeno, representado por $lp_{\sigma}(N)$. De igual manera, la baja ocupancia electrónica calculada (1,70e) demuestra su alta capacidad donante e interacciona principalmente a través de efecto anomérico con los orbitales antienlazantes $\sigma^*(C=O)$ de la forma *syn* [$lp_{\sigma}(N) \rightarrow \sigma^*(C=O)$] y $\sigma^*(F-C)$ de la forma *anti* [$lp_{\sigma}(N) \rightarrow \sigma^*(F-C)$], estabilizando la conformación *syn* en 1,63 kcal mol⁻¹.

Las principales interacciones orbitales calculadas por el método NBO para las dos conformaciones estables de los isómeros FC(O)SCN y FC(O)NCS se presentan en la Tabla. 3.4. En la Figura 3.6 se representan los orbitales correspondientes a los pares

libres de los átomos de azufre y nitrógeno de los isómeros de FC(O)SCN y FC(O)NCS, respectivamente.

En las curvas de energía potencial (Figura 3.4) se puede apreciar uno de los resultados más interesantes encontrados en este trabajo y que corresponde a las diferentes barreras rotacionales determinadas para los dos compuestos en estudio. Considerando esto se calcularon las energías de activación E_a para la rotación interna del confórmero *anti* al *syn* a partir de las estructuras optimizadas de los estados de transición TS1 y TS2 con distintas aproximaciones teóricas. Las $E_{a_{anti \rightarrow syn}}$ se listan en la Tabla 3.1, donde se puede observar una barrera inusualmente baja, con valores cercanos a 1 kcal mol⁻¹ para el proceso de rotación interna *anti* → *syn* para el FC(O)NCS. Cabe señalar, que para el caso del etano la barrera rotacional experimental, alrededor del enlace C–C, que separa las conformaciones *alternada* y *eclipsada* resultó de 2,875 kcal mol⁻¹.^[13]

Una detallada inspección del correspondiente estado de transición rotacional TS2 de FC(O)NCS calculado con el modelo B3LYP/6-311+G(3df) (Tabla 3.3) revela un marcado incremento del ángulo CNC (147,4°) durante la rotación comparado con los obtenidos para las estructuras de mínima energía *anti* (138,8°, 1,371 Å) y *syn* (136,8°, 1,375 Å). Sin embargo, la variación de la longitud del enlace C2-N1 es muy pequeña (0.007 Å, *syn*) lo que indicaría poca variación del orden de enlace a lo largo de la coordenada de reacción y por ende una barrera de rotación interna de menor magnitud acorde a lo observado. Por otro lado, el derivado tiocianato no podría ganar estabilidad a través de la rehibridación del par libre del átomo de azufre ($lp_\sigma(S)$), por lo que la estructura de transición rotacional TS1 sería desestabilizada por la pérdida de su energía de deslocalización asociada con orbitales antienlazantes del grupo FC(O).

De manera general y considerando el modelo de cálculo MP2/6-311+G(d), el confórmero *syn*-FC(O)NCS es más estable que su isómero constitucional el *syn*-FC(O)SCN en 8,40 kcal mol⁻¹, diferencia que se mantiene incluso si se usan cálculos con altos niveles de efectos de correlación, CCSD(T)/6-311+G(d) ($\Delta E^\circ = 8,54$ kcal mol⁻¹). En concordancia con un cálculo previamente reportado,^[5] el estado de transición TS para la isomerización unimolecular *syn*-FC(O)SCN → *syn*-FC(O)NCS presenta una estructura no-plana de simetría (C_1), con el grupo SCN perpendicular al grupo FC(O).

Los intentos para determinar un estado de transición plano no dieron resultados. La energía relativa calculada a partir del *syn*-FC(O)SCN es de 62,2 kcal mol⁻¹ con la aproximación teórica MP2/6-311+G(d), con lo que al proceso le correspondería una $E_{a_{SCN \rightarrow NCS}}$ de 53,8 kcal mol⁻¹, siendo del mismo orden de magnitud que los valores experimentales y teóricos obtenidos en sistemas similares como el CH₃NC/CH₃CN.^[14]

Por otro lado, los cálculos de frecuencias armónicas realizados sobre las estructuras optimizadas para las formas *syn* y *anti* de FC(O)SCN y FC(O)NCS con distintos niveles de aproximación, no presentaron frecuencias negativas lo que confirma que estas orientaciones geométricas corresponden efectivamente a estructuras estables de estos isómeros de enlace. Los valores de frecuencias e intensidades calculados concuerdan con los determinados experimentalmente y se presentan más adelante. Adicionalmente, el espectro teórico de FC(O)SCN se muestra en la sección 3.7, considerando las poblaciones conformacionales calculadas anteriormente (a 25 °C).

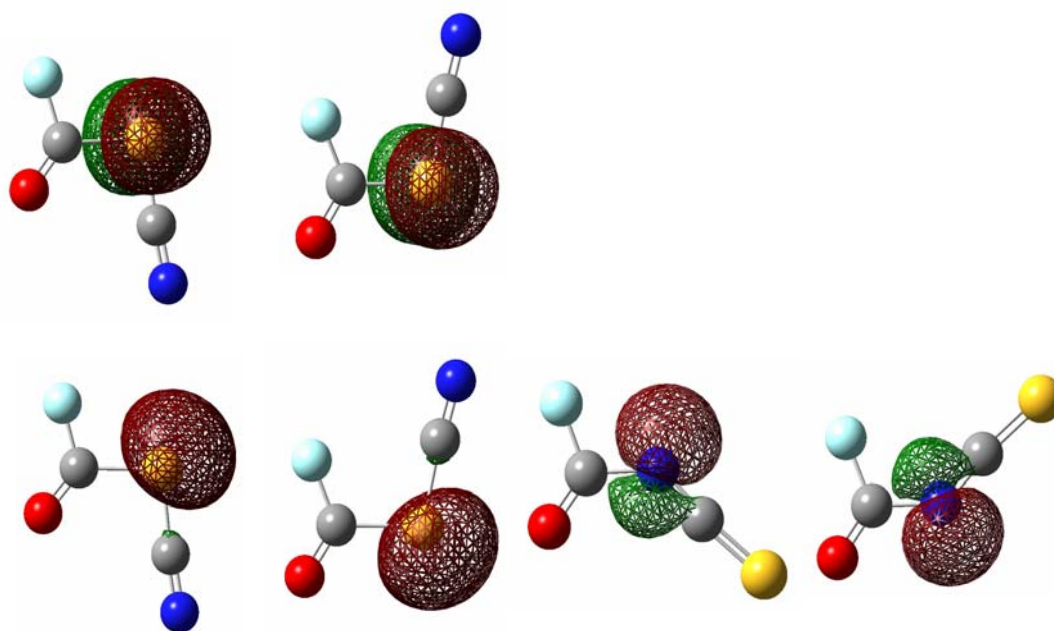


Figura 3.6. Orbitales correspondientes a los pares libres $lp_{\sigma}(S)$ y $lp_{\sigma}(N)$ (estructuras inferiores) y $lp_{\pi}(S)$ (estructuras superiores) de las conformaciones estables *syn* y *anti* de FC(O)SCN y FC(O)NCS.

Tabla 3.4. Energías de estabilización NBO^[a] para interacciones orbitales asociadas con los pares libres de los átomos de azufre y nitrógeno de FC(O)SCN y FC(O)NCS, respectivamente, calculadas con el modelo teórico MP2/6-311+G(d).

Interacciones	<i>syn</i>	<i>anti</i>
FC(O)SCN		
lp _π (S) → π*(C=O)	34,89	34,02
lp _π (S) → π*(C≡N)	36,20	37,47
lp _σ (S) → σ*(C=O)	5,59	-
lp _σ (S) → σ*(F-C)	-	3,71
^[b] ΔE _{anom}		1,88
^[b] ΔE _{mesom}		-0,40
^[b] ΔE _{sum}		1,48
^[b] ΔE ^o		1,19
FC(O)NCS		
lp _σ (N) → σ*(F-C)	8,62	14,43
lp _σ (N) → σ*(C=O)	10,46	3,02
^[b] ΔE _{anom}		1,63
^[b] ΔE ^o		1,10

^[a]Energías de estabilización dadas en kcal mol⁻¹. Se consideraron energías > 0.50 kcal mol⁻¹

^[b]ΔE: diferencia de energía *syn* - *anti*. ΔE_{anom} = interacción anomérica; ΔE_{mesom} = interacción mesomérica; ΔE_{sum} = ΔE_{anom} + ΔE_{mesom}; ΔE_{total} = diferencia de energías electrónicas.

3.6 Estabilidad Conformacional de FC(O)SCN y FC(O)NCS

Los cálculos químico cuánticos estimaron estructuras planas con dos conformaciones estables (*syn* y *anti*) alrededor de los enlaces C-X (X = S, N) para FC(O)SCN y FC(O)NCS en fase gaseosa. Los espectros vibracionales IR en fase gaseosa también son consistentes con la existencia de dos conformaciones en ese estado de agregación. Para determinar experimentalmente las estabilidades relativas de estas conformaciones en equilibrio, se midieron espectros IR de las sustancias en estado gaseoso a distintas temperaturas. Para esto se utilizó una celda de doble compartimiento como la mostrada en la Figura 2. 5. y se midieron los espectros en el intervalo de temperatura entre 8 y 103 °C utilizando 2 cm⁻¹ de resolución que se muestran en la Figura 3.7.

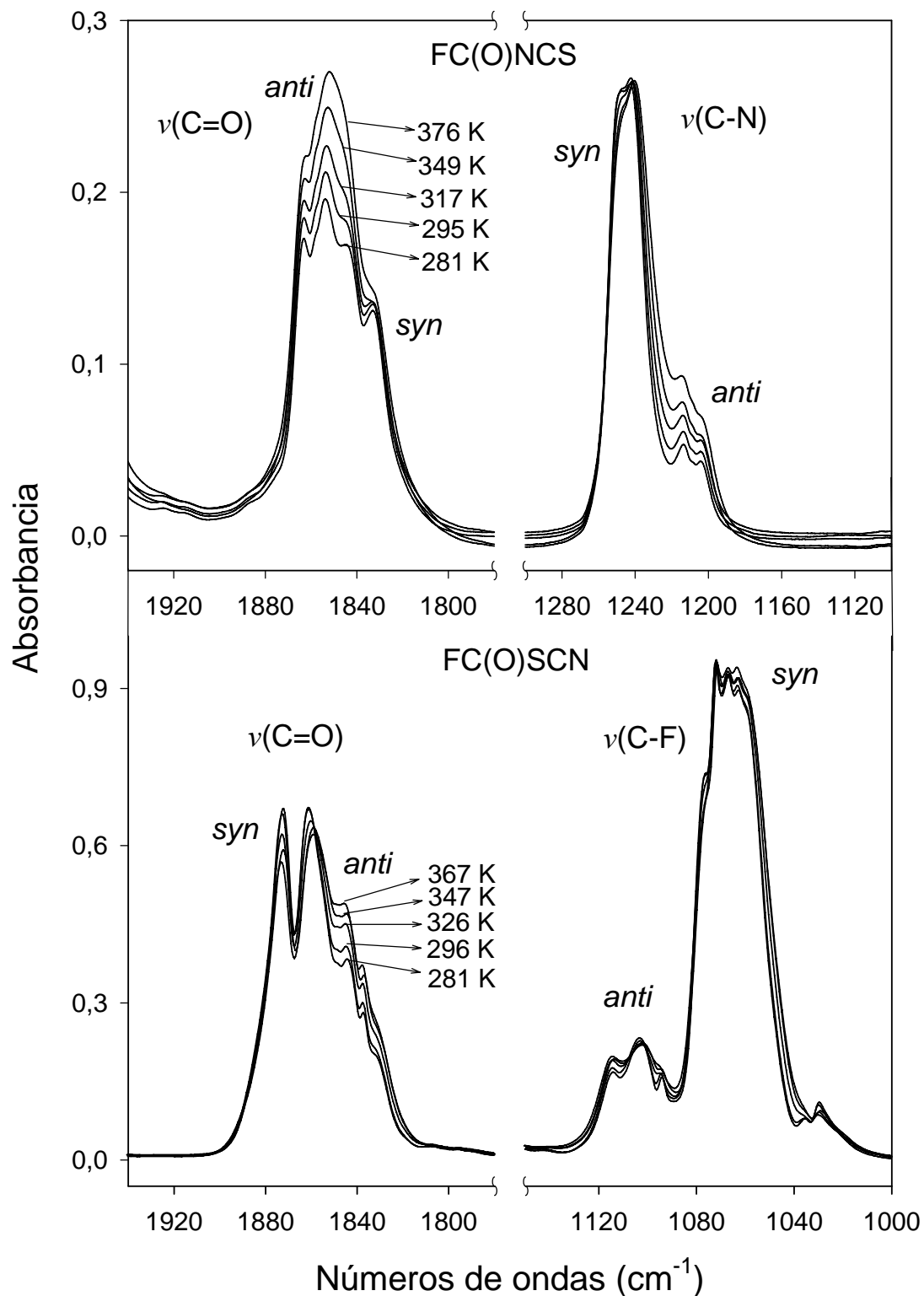


Figura 3.7. Espectros IR de FC(O)SCN (trazo inferior) y FC(O)NCS (trazo superior) mostrando la dependencia de la temperatura en la intensidad del estiramiento C=O y C-F.

Como consecuencia del aumento de la temperatura, los espectros IR de FC(O)SCN mostraron un incremento en la intensidad de las bandas de absorción atribuidas a la forma *anti* (1845 cm^{-1} y 1108 cm^{-1}) lo que indica un aumento de

población para el confórmero de mayor energía. Esto está de acuerdo con la mayor estabilidad de la forma *syn*, en fase gaseosa, predicha por los cálculos químico cuánticos. La diferencia de entalpía experimental ($\Delta H^\circ_{\text{exp}}$) entre los dos confórmeros no pudo ser determinada a partir de estos espectros debido a que las bandas no están lo suficientemente resueltas como para determinar sus áreas. Sin embargo, un valor de $\Delta H^\circ_{\text{exp}} = 0,9 \pm 0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ se obtuvo de los espectros IR de matrices, proceso que será discutido posteriormente.

El equilibrio rotacional de las formas *syn* y *anti* de FC(O)SCN también pudo observarse en la fase líquida. Los espectros Raman del líquido presentan algunas bandas de poca intensidad a 495, 432 y 318 cm^{-1} las cuales son atribuidas a la forma *anti*, de acuerdo a lo predicho por los cálculos químico cuánticos (ver detalles de asignaciones en la siguiente sección). La presencia de las dos conformaciones en este estado de agregación se encuentra posiblemente en las mismas proporciones relativas que en la fase gaseosa, esto por la coincidencia del espectro experimental con el espectro Raman teórico, el cual es calculado para la molécula en estado gaseoso. Adicionalmente, estas bandas desaparecen cuando el FC(O)SCN cristaliza y sólo se observan bandas de absorción en el espectro Raman del sólido correspondientes a la forma *syn*. Esto está de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X ya que el FC(O)SCN cristaliza únicamente en su forma *syn*.

Por otro lado, los cálculos teóricos y resultados previos indican también la existencia de dos conformaciones estables alrededor del enlace C-N de FC(O)NCS en los estados gaseoso y líquido.^[3] La medida de los espectros IR en fase gaseosa a distintas temperaturas indican efectivamente que el confórmero *syn* es más estable que la forma *anti*. De manera similar que para el FC(O)SCN, las bandas de absorción de los dos confórmeros resultan solapadas, por lo cual no fue posible la determinación de la diferencia de entalpía entre las dos formas, ni tampoco a partir de los espectros IR de matrices debido a su baja barrera rotacional (ver sección 3.7). Los resultados de difracción de rayos X mostraron que este compuesto cristaliza únicamente en su forma *syn*.

3.7 Estudio vibracional y conformacional (IR-Raman)

Aunque el compuesto FC(O)SCN fue obtenido anteriormente^[2] sus propiedades vibracionales no han sido reportadas hasta la fecha. En esta sección se llevó a cabo un estudio detallado utilizando las espectroscopias de infrarrojo (gas y matriz de Ar a temperaturas criogénicas) y Raman (líquido y sólido), los cálculos de las frecuencias armónicas (B3LYP/6-311+G(3df)), las distribuciones de energía potencial P.E.D. (Asym40) e información sobre moléculas similares. Además, considerando que los espectros vibracionales permiten la determinación y evaluación de equilibrios rotacionales, se abordó el estudio de las preferencias conformacionales de este compuesto. Para el caso de FC(O)NCS, se reportaron estudios vibracionales^[3, 4] en los cuales se asignaron los espectros infrarrojo (gas) y Raman (líquido), por lo que para esta molécula se complementó el análisis del compuesto mediante espectroscopia infrarroja en matrices de Ar y N₂ a temperaturas criogénicas.

3.7.1 Espectros IR y Raman de FC(O)SCN y FC(O)NCS

El espectro IR de FC(O)SCN en estado gaseoso se compara con el espectro calculado con el modelo B3LYP/6-311+G(3df) en la Figura 3.8, utilizando una composición relativa de *syn* (75%) y *anti* (25%). Los espectros Raman del compuesto en estado líquido y sólido se muestran en la Figura 3.9, conjuntamente con el obtenido mediante cálculos, para la mezcla *syn/anti* en iguales proporciones. La definición de las coordenadas internas de simetría y la distribución de energía potencial vibracional PED se detallan en el Anexo III. Las posiciones e intensidades relativas experimentales de las bandas de absorción son razonablemente bien reproducidas en los espectros calculados de la mezcla de conformeros, lo que confirma las asignaciones propuestas en la Tabla 3.5.

La molécula FC(O)SCN presenta simetría C_s y por lo tanto 9 modos de vibración en el plano (2N-3) de simetría A' y 3 modos vibracionales fuera del plano (N-3, A''), siendo todos ellos activos en infrarrojo y Raman.

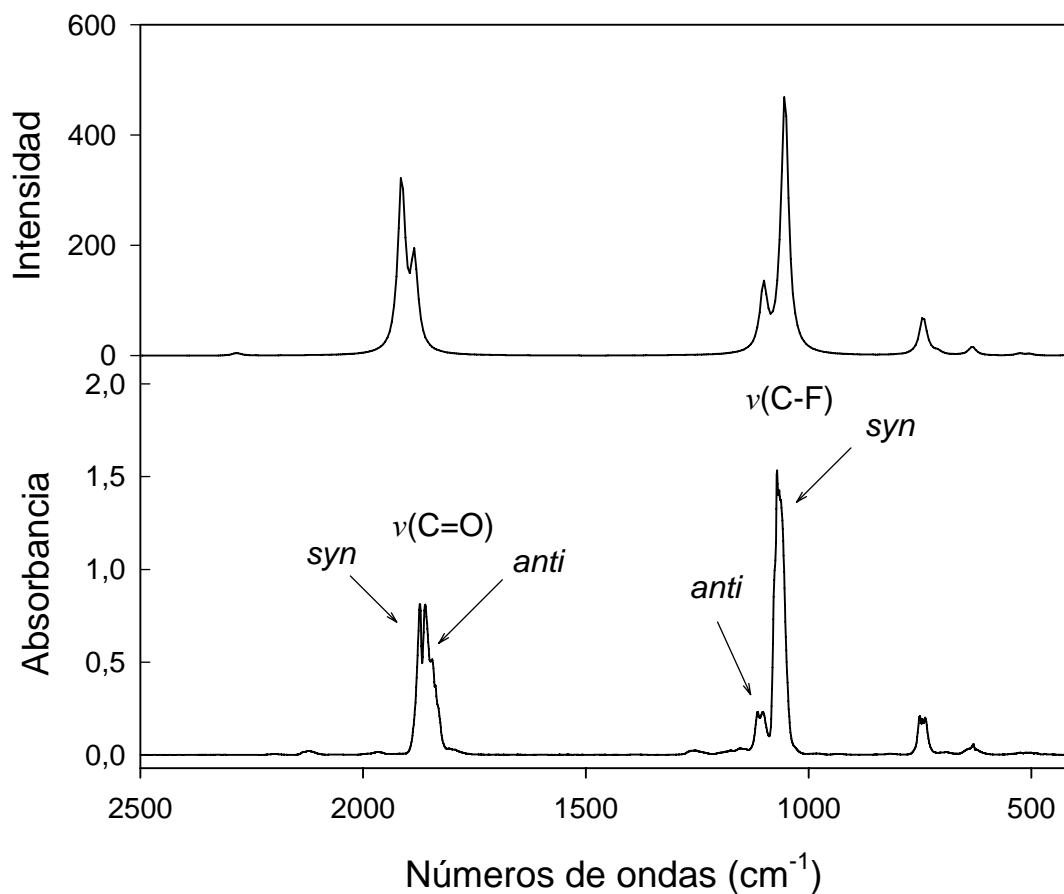


Figura 3.8. Espectros IR de FC(O)SCN en estado gaseoso a 25 °C (2 torr, trazo inferior) y calculado para una mezcla de conformeros *syn* (75%) y *anti* (25%) con el modelo B3LYP/6-311+(3df) (trazo superior). Las bandas del espectro calculado tienen forma Lorentziana con un ancho de banda de 5 cm⁻¹, intensidad en km mol⁻¹ y frecuencias sin factor de escala.

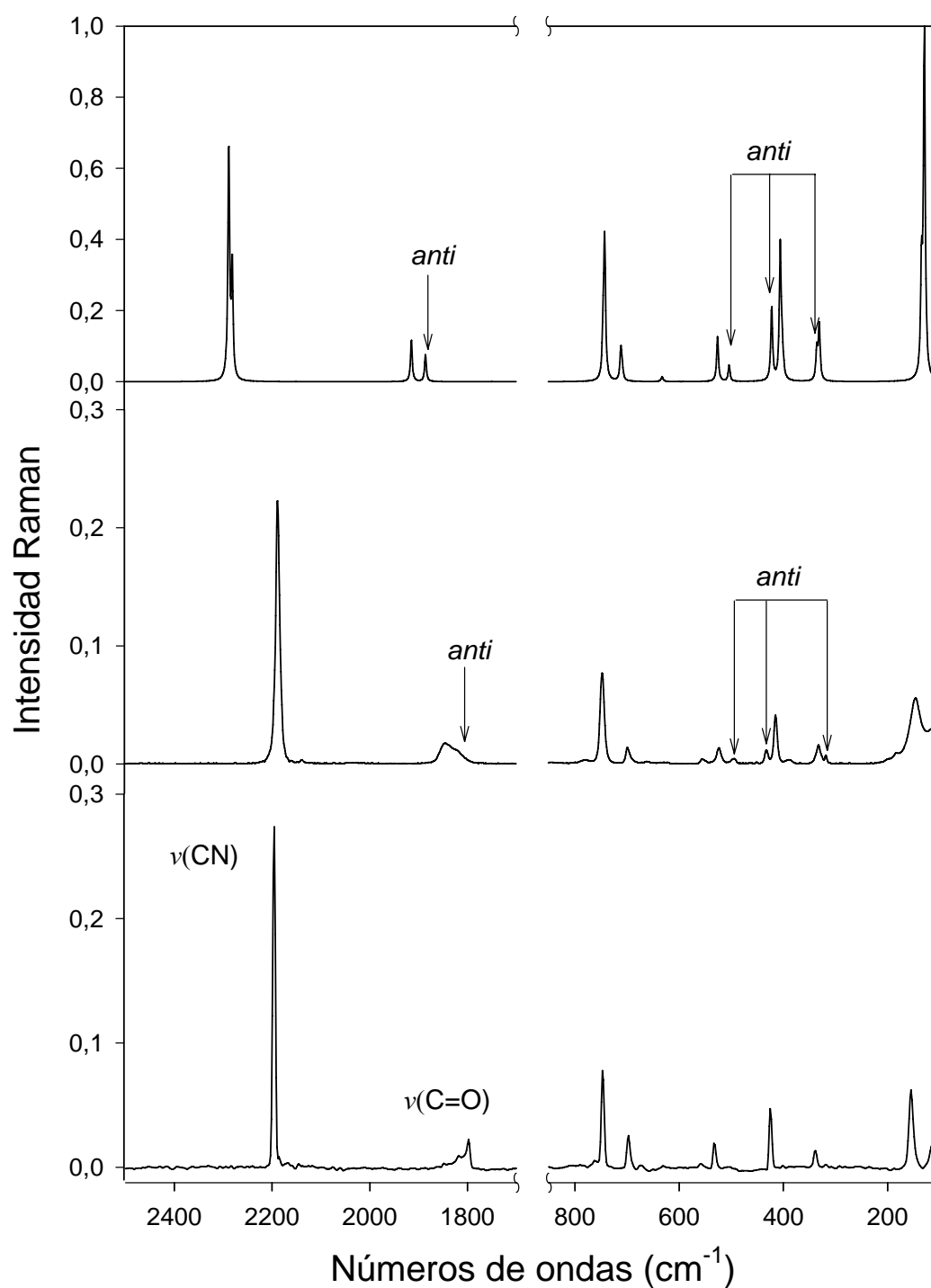


Figura 3.9. Espectros Raman de FC(O)SCN sólido (trazo inferior), líquido a 25 °C (trazo medio) y calculado para una mezcla de conformeros *syn* (75%) y *anti* (25%) con el modelo B3LYP/6-311+(3df) (trazo superior, ancho de banda 4 cm⁻¹).

Una característica distintiva de los tiocianatos es la marcada intensidad del modo de estiramiento C≡N del grupo SCN en el espectro Raman. En este caso, esta banda fue observada a 2187 cm⁻¹ en el espectro Raman del líquido, sin embargo, no se observó en

el espectro IR de la sustancia en fase gaseosa. La asignación de este modo que confirmada también por comparación con otras moléculas que poseen el mismo grupo (2166 cm^{-1} en CCl_3SCN ,^[15] 2172 cm^{-1} en Cl_2FCSCN ^[16] y 2189 cm^{-1} en CF_3SCN ^[17]).

La banda de absorción característica del estiramiento carbonílico, C=O, se observó a 1867 cm^{-1} en el espectro IR del gas. Este modo se asignó al conformero más estable (*syn*) considerando los resultados de los cálculos químico cuánticos y por comparación con otras moléculas. Además, se observa la presencia de un hombro sobre esta banda a 1845 cm^{-1} en el mismo espectro el que es atribuido al estiramiento C=O del conformero menos estable, el *anti*. La diferencia de números de ondas entre los dos conformeros para este modo vibracional es de $\Delta\nu_{\text{C=O}} = 22\text{ cm}^{-1}$ (gas) y 18 cm^{-1} (gas), mientras que el valor calculado es de 28 cm^{-1} usando el modelo B3LYP/6-311+G(3df).

La absorción de poca intensidad a 1065 cm^{-1} y la más intensa a 1108 cm^{-1} en el espectro IR son atribuidas a los estiramientos C-F de las formas *syn* and *anti*, respectivamente, resultando un comportamiento similar al de compuestos relacionados (FC(O)SCI:^[18] a 1054 cm^{-1} (*syn*) y 1104 cm^{-1} (*anti*) y FC(O)SNSO:^[19] a 1072 cm^{-1} (*syn*) y 1113 cm^{-1} (*anti*)). Los corrimientos de los números de ondas ($\Delta\nu_{\text{C-F}}$) son 43 cm^{-1} (gas) y 41 cm^{-1} (matriz Ar) y coinciden cercanamente con el valor estimado, $\Delta\nu_{\text{C-F}} = 48\text{ cm}^{-1}$, usando el modelo B3LYP/6-311+G(3df).

El estiramiento (O)C-S es observado como una banda de intensidad media a 746 cm^{-1} en el espectro Raman del líquido y como una señal débil centrada a 745 cm^{-1} en el espectro IR del gas. El mismo modo vibracional fue reportado a 748 cm^{-1} para FC(O)SCI^[18] y a 761 cm^{-1} para FC(O)SCH₃.^[9] Por otro lado, el estiramiento S-C(N) se asignó a la banda débil ubicada a 697 cm^{-1} en el espectro Raman del líquido.

La banda de baja intensidad a 630 cm^{-1} en el espectro IR del gas fue atribuida al modo vibracional correspondiente a la deformación fuera del plano del grupo C=O del conformero de menor energía (*syn*), por comparación con el mismo en el compuesto precursor FC(O)SCI (628 cm^{-1}).^[18]

Tabla 3.5. Frecuencias experimentales, teóricas (cm⁻¹) y asignación de los modos vibracionales de FC(O)SCN

Modo	Experimental				Calculada ^[c]		Asignación ^[d] (P. E. D.) ^[e] / Simetría
	IR		Raman		<i>syn</i>	<i>anti</i>	
	Gas ^[a]	Matriz Ar ^[b]	Líquido ^[b]	Sólido			
ν_1			2187 (100)	2196	2286 (3)	2279 (5)	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (93) / (A')
ν_2	1867 s, (B), $\Delta\text{PR}=12$ 1845 m, sh	1855,7 (87) 1837,8 (37)	1844 (9)	1798	1913 (306)	1885 (447)	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (90) / (A')
ν_3	1108 w, (B), $\Delta\text{PR}=12$ 1065 vs, (AB)	1099,1 (53) 1058,5 (100)			1053 (466)	1101 (323)	$\nu(\text{C}-\text{F})$ (65) + $\delta(\text{FCO})$ (20) / (A')
ν_4	745 w, (AB), $\Delta\text{PR}=12$	742,9 (27)	746 (36)	747	742 (49)	745 (57)	$\delta(\text{FCO})$ (48) + $\nu(\text{C}(\text{O})-\text{S})$ (35) / (A')
ν_5		695,9 (1)	697 (7)	698	711 (4)	709 (5)	$\nu(\text{S}-\text{C}(\text{N}))$ (85) / (A')
ν_6			495 (3) 524 (7)	532	526 (4)	504 (8)	$\delta(\text{CSC})$ (26) + $\delta(\text{C}(\text{O})-\text{S})$ (24) + $\delta(\text{SCN})$ (17) / (A')
ν_7			415 (19) 432 (5)	425	406 (<1)	422 (<1)	$\nu(\text{C}(\text{O})-\text{S})$ (46) + $\delta(\text{SCN})$ (21) + $\delta(\text{FCO})$ (18) / (A')
ν_8			318 (3) 332 (7)	338	331 (1)	336 (<1)	$\delta(\text{FCS})$ (68) + $\delta(\text{SCN})$ (29) / (A')
ν_9			146 (25)	155	130 (4)	136 (6)	$\delta(\text{CSC})$ (54) + $\delta(\text{SCN})$ (30) / (A')
ν_{10}	630 vw, (C)	629,1 (6)			632 (11)	635 (12)	oop(C=O) (88) / (A'')
ν_{11}					403 (2)	400 (2)	oop(C \equiv N) (93) / (A'')
ν_{12}				114	91 (2)	76 (5)	$\tau(\text{OCSC})$ (91) / (A'')

^[a]m, muy fuerte; f, fuerte; d, débil; md, muy débil; h, hombro. Tipo de contorno de banda entre paréntesis. Separación ΔPR (en cm⁻¹). ^[b]Intensidad relativa entre paréntesis. ^[c]Frecuencias IR calculadas (B3LYP/6-311+G(3df)) en cm⁻¹ e intensidades en km mol⁻¹ entre paréntesis. ^[d] ν , δ , τ y oop, representan modos de estiramiento, deformación, torsión y fuera del plano, respectivamente. ^[e]Contribuciones (%) de la distribución de energía potencial (P.E.D.) están dadas entre paréntesis.

En el espectro IR del gas de FC(O)SCN se puede observar para la absorción del $\nu(\text{C}=\text{O})$ el contorno de banda tipo B y el contorno tipo C esperado para el deformación fuera del plano del grupo FCO y contornos híbridos AB para las absorciones de los estiramientos (O)C-S y C-F.

Considerando los momentos de inercia ($I_A = 114,5 \times 10^{-40}$, $I_B = 385,7 \times 10^{-40}$ e $I_C = 500,2 \times 10^{-40}$ g.cm²) obtenidos para el conformero *syn*-FC(O)SCN a partir de los valores de las constantes rotacionales calculadas con el método B3LYP/6-311++G(3df) la molécula puede ser clasificada como una trompo asimétrico prolado. Los ejes de inercia se interceptan cerca del centro del enlace (O)C-S, los ejes A y B se encuentran en el plano de la molécula y el eje C perpendicular al mismo. Por ende, vibraciones como el estiramiento carbonílico C=O origina el cambio en el momento dipolar en dirección casi paralela al eje B, por lo cual se esperaría una banda con contorno aproximado tipo B, que se observa claramente en el espectro infrarrojo de la sustancia en estado gaseoso (Figura 3.10).

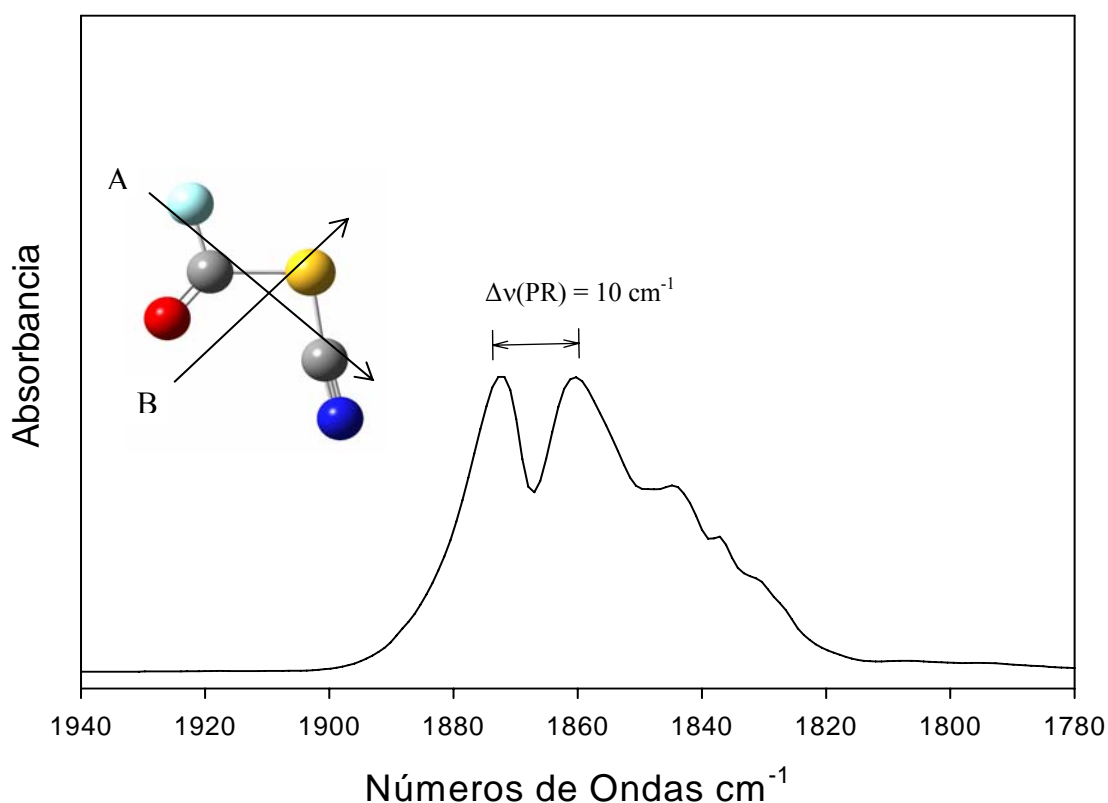


Figura 3.10. Espectro IR de FC(O)SCN (gas) en la región de 1940 a 1780 cm⁻¹ y representación de los ejes principales de inercia del conformero *syn*-FC(O)SCN.

A partir de los momentos de inercia se determinaron las separaciones entre los máximos de absorción de las ramas P y R ($\Delta(\text{PR})$ en cm^{-1}) para bandas paralelas (en relación al eje A, contorno tipo A) y bandas perpendiculares (en relación al eje A, contorno tipo B y C), según el procedimiento reportado en la literatura.^[20, 21] Los valores calculados fueron de $12,0 \text{ cm}^{-1}$ (tipo A), $9,9 \text{ cm}^{-1}$ (tipo B) y $18,0 \text{ cm}^{-1}$ (tipo C), respectivamente. Estos se acercan a las separaciones experimentales medidas para las bandas correspondientes al estiramiento carbonílico ($\Delta(\text{PR}) = 11,6 \text{ cm}^{-1}$, tipo B), estiramiento (O)C-S ($\Delta(\text{PR}) = 12 \text{ cm}^{-1}$, tipo AB) y estiramiento C-F ($\Delta(\text{PR}) = 9 \text{ cm}^{-1}$, tipo AB) lo que confirma la asignación propuesta. Los valores calculados de los momentos de inercia, los parámetros moleculares y las separaciones $\Delta(\text{PR})$ para los dos conformeros estables de FC(O)SCN se resumen en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Momentos principales de inercia ($\text{g}\cdot\text{cm}^2$), parámetros moleculares y separaciones PR (cm^{-1}) calculados los conformeros *syn* y *anti* de FC(O)SCN.

Conformero	I_A $\times 10^{-40}$	I_B $\times 10^{-40}$	I_C $\times 10^{-40}$	K	ρ^*	$\Delta\nu(\text{PR})$ (II, A)	$\Delta\nu(\text{PR})$ (\perp , B)	$\Delta\nu(\text{PR})$ (\perp , C)
<i>syn</i>	114,5	385,7	500,2	-0,824	2,599	12,0	9,9	18,0
<i>anti</i>	121,2	363,2	484,4	-0,777	2,246	12,4	10,2	18,6

II: Bandas paralelas y \perp perpendiculares en relación al eje A

Adicionalmente, con fines comparativos se presentan los parámetros moleculares y separaciones PR calculadas para las dos conformaciones estables del isómero constitucional FC(O)NCS.

Tabla 3.7. Momentos principales de inercia ($\text{g}\cdot\text{cm}^2$), parámetros moleculares y separaciones PR (cm^{-1}) calculados para los conformeros *syn* y *anti* de FC(O)NCS.

Conformero	I_A $\times 10^{-40}$	I_B $\times 10^{-40}$	I_C $\times 10^{-40}$	K	ρ^*	$\Delta\nu(\text{PR})$ (II, A)	$\Delta\nu(\text{PR})$ (\perp , B)	$\Delta\nu(\text{PR})$ (\perp , C)
<i>syn</i>	67,2	604,6	671,8	-0,975	8,103	9,9	8,3	14,9
<i>anti</i>	69,1	575,9	645,0	-0,971	7,441	10,2	8,5	15,2

II: Bandas paralelas y \perp perpendiculares en relación al eje A

3.7.2 Espectros FTIR de FC(O)SCN aislado en matrices de Ar a temperaturas criogénicas.

El espectro infrarrojo de FC(O)SCN aislado en argón sólido (1:4000) a 15 K se muestra en la Figura 3.11. Debido a la agudeza de las bandas de absorción la técnica de aislamiento en matrices es especialmente adecuada para evaluar el equilibrio conformacional observado en el FC(O)SCN, debido a que los espectros IR de las especies aisladas en gases inertes a bajas temperaturas presentan bandas muy agudas.

Las principales absorciones del espectro IR (gas) asignadas a las conformaciones *syn* y *anti* se observan en el espectro de matriz de argón a 1855,7 cm⁻¹ y 1837,8 cm⁻¹ para las bandas correspondientes al estiramiento C=O y a 1058,5 cm⁻¹ y 1099,1 cm⁻¹ para las señales correspondientes al estiramiento C-F de las formas *syn* y *anti*, respectivamente. Además, teniendo en cuenta la variación de las intensidades de las absorciones en los espectros de matrices producida por las diferentes temperaturas de calentamiento de la mezcla antes de realizar el depósito, fue posible obtener la diferencia de entalpía entre los dos conformeros, $\Delta H^{\circ}_{\text{exp}} = H^{\circ}_{\text{anti}} - H^{\circ}_{\text{syn}}$. La determinación de este parámetro termodinámico se realizó por este método, considerando que la barrera de interconversión interna *anti* → *syn* (~ 7 kcal mol⁻¹) es lo suficientemente alta (mayor que el umbral estimado de 3 kcal mol⁻¹) como para evitar la alteración del equilibrio conformacional existente en fase gaseosa durante el proceso de depósito de la mezcla FC(O)SCN/Ar a 15 K.^[22-24]

La dependencia de la temperatura (25 a 205 °C, Figura 3.11) de las absorbancias integradas (K') para las bandas correspondientes a los estiramientos carbonílicos de los conformeros *syn* y *anti* (1855,7/1837,8 cm⁻¹) se muestra en la Figura 3.12. De donde se obtuvo la relación de van't Hoff, $\ln K'(T) = -449,2/T [\text{K}] + 0,2161$, a partir de la cual se determinó una $\Delta H^{\circ}_{\text{exp}}$ de $0,9 \pm 0,2$ kcal mol⁻¹. Este valor experimental concuerda muy bien con los valores obtenidos con diferentes niveles de cálculos (Tabla 3.1).

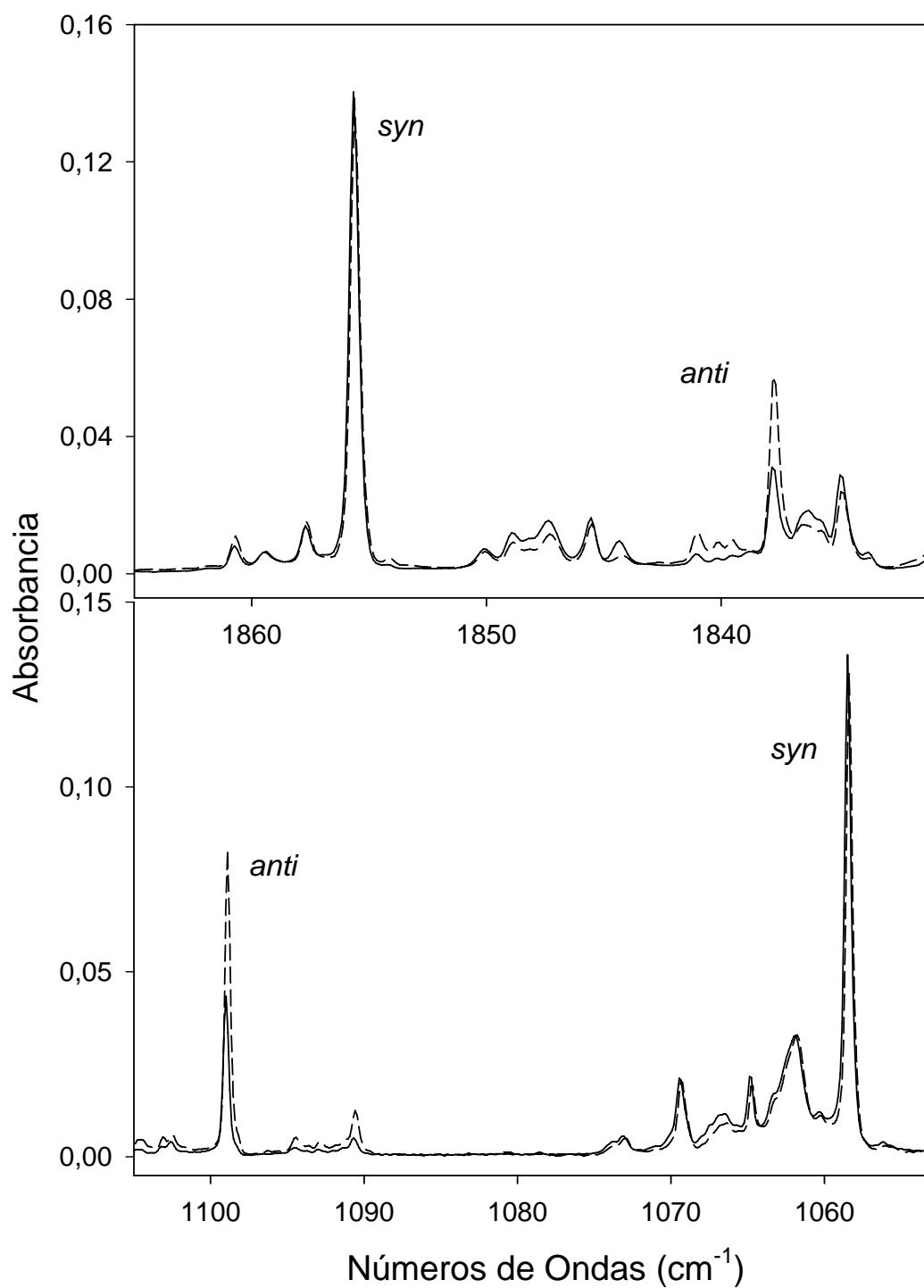


Figura 3.11. Espectros IR de FC(O)SCN aislado en Ar sólido a 15K en las regiones del estiramiento C=O y C-F, depositados a 25 °C (trazo continuo) y a 205 °C (trazo entrecortado).

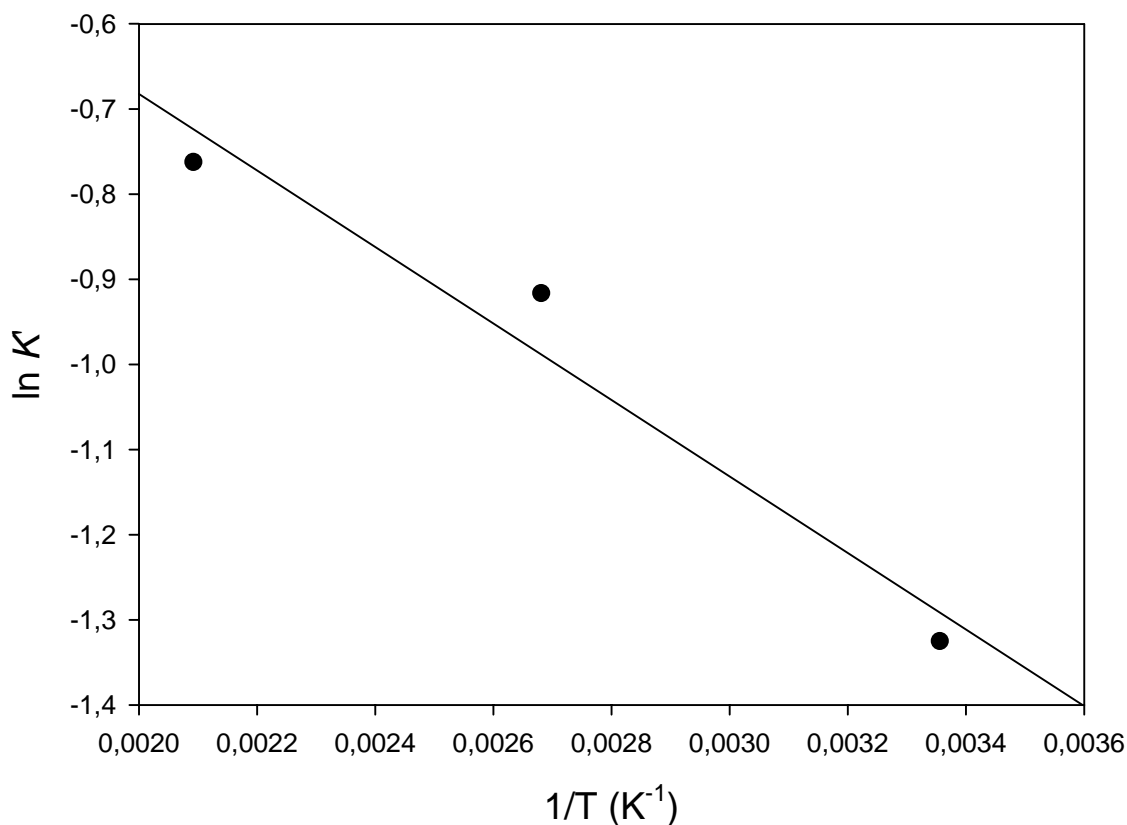


Figura 3.12. Gráfico de van't Hoff obtenido para la interconversión *syn* → *anti* FC(O)SCN.

3.7.3 Espectros FTIR de FC(O)NCS aislado en matrices de Ar y N₂ a temperaturas criogénicas.

En la Figura 3.13, se presentan los espectros IR de FC(O)NCS aislado en argón y nitrógeno sólidos a 12 K junto con el espectro en fase gaseosa. Estos espectros confirman la presencia del equilibrio conformacional *syn* – *anti* en fase gaseosa reportado anteriormente.^[3]

De hecho, los modos de vibración más intensos presentan dos bandas de absorción muy bien resueltas que corresponden a los dos isómeros conformacionales. Las señales más intensas de estos pares de bandas son asignadas a la forma *syn*, debido a su comportamiento similar en los experimentos de templado (*annealing*) y fotólisis descritos posteriormente. Estas bandas se localizan a 1958,9, $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$; 1826,5, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1247,9, $\nu(\text{C}-\text{N})$; 1022,8, $\nu(\text{C}-\text{F})$; y 636,9 cm^{-1} , $\delta\text{FC}(\text{O})$ en el espectro IR en

matriz de argón, mientras que las bandas menos intensas correspondientes a la orientación *anti* se observan a 1962,4, 1844,3, 1215,3, 1012,2 y 614,9 cm^{-1} .

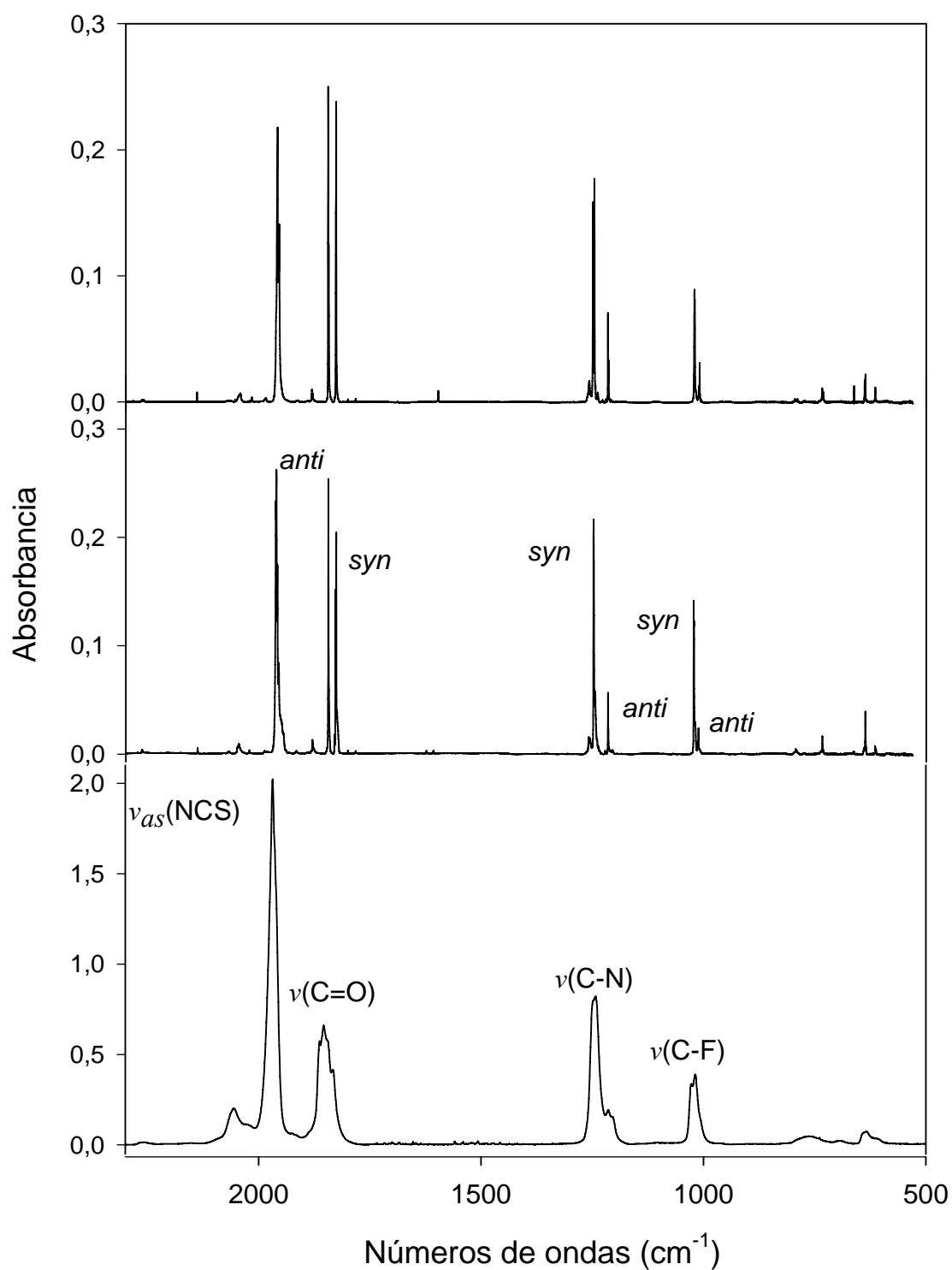


Figura 3.13. Espectros IR de FC(O)NCS en fase gaseosa (trazo inferior) aislado en matrices de argón (trazo medio) y nitrógeno (trazo superior) a 12 K.

En la Tabla 3.8 se presenta las absorciones IR y la asignación reportada previamente para el espectro en fase gaseosa,^[3, 4] junto con las de FC(O)NCS aislado en matrices de Ar y N₂ a baja temperatura. Cabe señalar que el espectro IR del compuesto aislado en nitrógeno sólido es muy similar al aislado en argón, observándose solamente pequeños corrimientos debido a efectos de matriz, los cuales son menores que las diferencias entre las frecuencias del compuesto en estado gaseoso y el aislado en matriz de argón a baja temperatura (Figura 3.13).

Un resultado llamativo observado durante la determinación de los espectros de la sustancia aislada en matriz, es que la relación de intensidades entre las bandas de absorción pertenecientes a las formas *syn* y *anti* no son reproducibles durante las mediciones realizadas, lo cual indicaría que el equilibrio conformacional de la fase gaseosa se ve perturbado durante el depósito. Sin embargo, este efecto no resulta inesperado para equilibrios conformaciones caracterizados por una barrera de energía rotacional muy baja ($< 3 \text{ kcal mol}^{-1}$),^[22] como ocurre en el presente caso donde la barrera de rotación interna calculada entre los conformeros *anti* \rightarrow *syn* es de alrededor de 1 kcal mol^{-1} (Tabla 3.1). La magnitud de esta barrera rotacional no permite “congelar” el equilibrio existente en la fase gaseosa sin alterar la composición del mismo y depende de las condiciones del depósito.

Además, cuando el compuesto aislado en matriz de argón se mantuvo a 15 K, se observó que la intensidad de las bandas asignadas a la forma más estable (*syn*) aumentaron su intensidad con el tiempo (Figura 3.14). Cuando la temperatura de la matriz fue incrementada a 21 K, las bandas asignadas al conformero *anti* no pudieron ser detectadas. Sin embargo, no se observó la conversión *anti* \rightarrow *syn* cuando la matriz fue mantenida a temperaturas inferiores que 12 K (Figura 3.15).

Tabla 3.8. Frecuencias experimentales, teóricas (cm⁻¹) y asignación de los modos vibracionales de FC(O)NCS

Modo	Experimental				Calculada ^[c]		Asignación ^[c,f] / simetría
	IR				<i>syn</i>	<i>anti</i>	
	Gas ^[a,b]	Gas ^[c,b]	Matriz Ar	Matriz N ₂			
ν ₁	2056 d	2027 m	2045,5(4)	2042,0	2044 (1549)	2045 (1390)	2ν ₄
	1969 mf	1969 mf	1962,4	1958,5			ν _{as} (NCS)/A'
			1958,9 (100)				ν ₃ +ν ₆
ν ₂	1854 f	1863 f	1844,3 (23)	1844,7	1865 (503)	1890 (1066)	ν(C=O)/A'
	1837 f	1833 f	1826,5 (23)	1826,7			
ν ₃	1245 f	1242 f	1247,9(37)	1246,1	1261 (570)	1225 (275)	ν(C-N), ν(C-F)/A'
	1213 d	1213 m	1215,3 (5)	1215,7			
	1024 m	1018 m	1022,8(18)	1021,1			
ν ₄	1009 d, h	1012,2(3)		1009,3	1027 (367)	1007 (237)	ν(C-F), ν ₈ (NCS)/A'
	760 md,	774 md	793,4(2)	795,4			
ν ₅	637 md	617 md	636,9(4)	636,8	638 (55)	612 (60)	δ(FCO)/A'
	614 md, h	608 md, h	614,9(1)	614,3			
ν ₇		449 md			475 (2)	458 (1)	δ(NCS)/A'
ν ₈					443 (2)	490 (4)	δ(FCO), ν ₃ (NCS)/A'
ν ₉					94(1)	88 (2)	δ(CNC)/A'
ν ₁₀	760 md	743 md	733,4(2)	733,9	749 (31)	744 (31)	oop(FCO)/A''
ν ₁₁		739 md, h			494 (<1)	489 (<1)	oop(NCS)/A''
					79 (<1)	67 (<1)	τ(OCSC)/A''
ν ₁₂							

^[a]Este trabajo. ^[b]Intensidad de bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil; h, hombro. ^[c]Referencias 3 y 4. ^[d]Sitio de matriz más intenso, intensidades relativas entre paréntesis. ^[e]Frecuencias (cm⁻¹) e intensidades (paréntesis, km mol⁻¹) calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df). ^[f]ν, δ, τ y oop representan modos de estiramiento, deformación, torsión y fuera del plano, respectivamente.

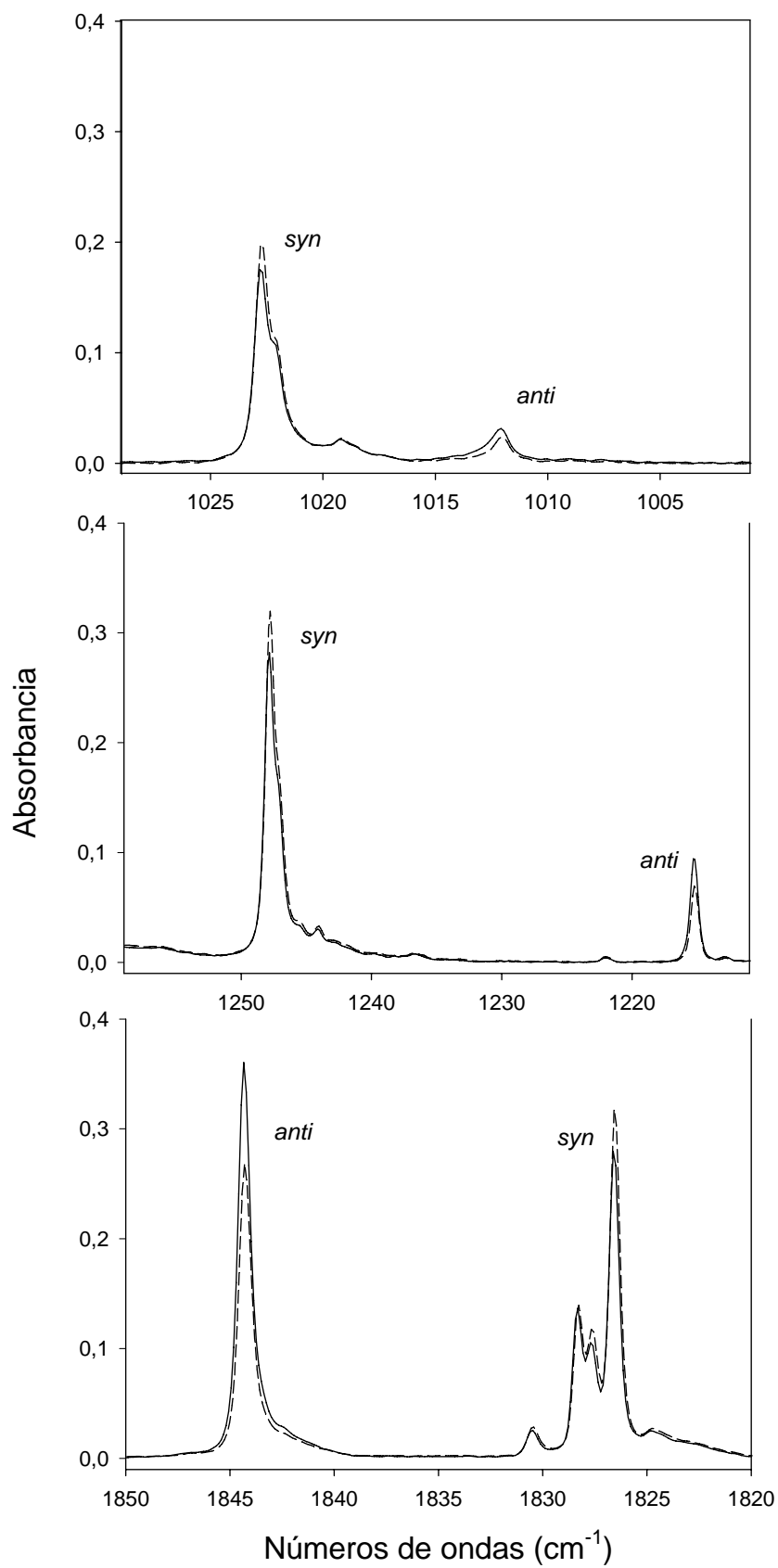


Figura 3.14. Espectros IR de FC(O)NCS aislado en matriz de argón a 15 K determinados a tiempo $t = 0$ min (trazo continuo) y a $t = 9,4$ min (trazo entrecortado).

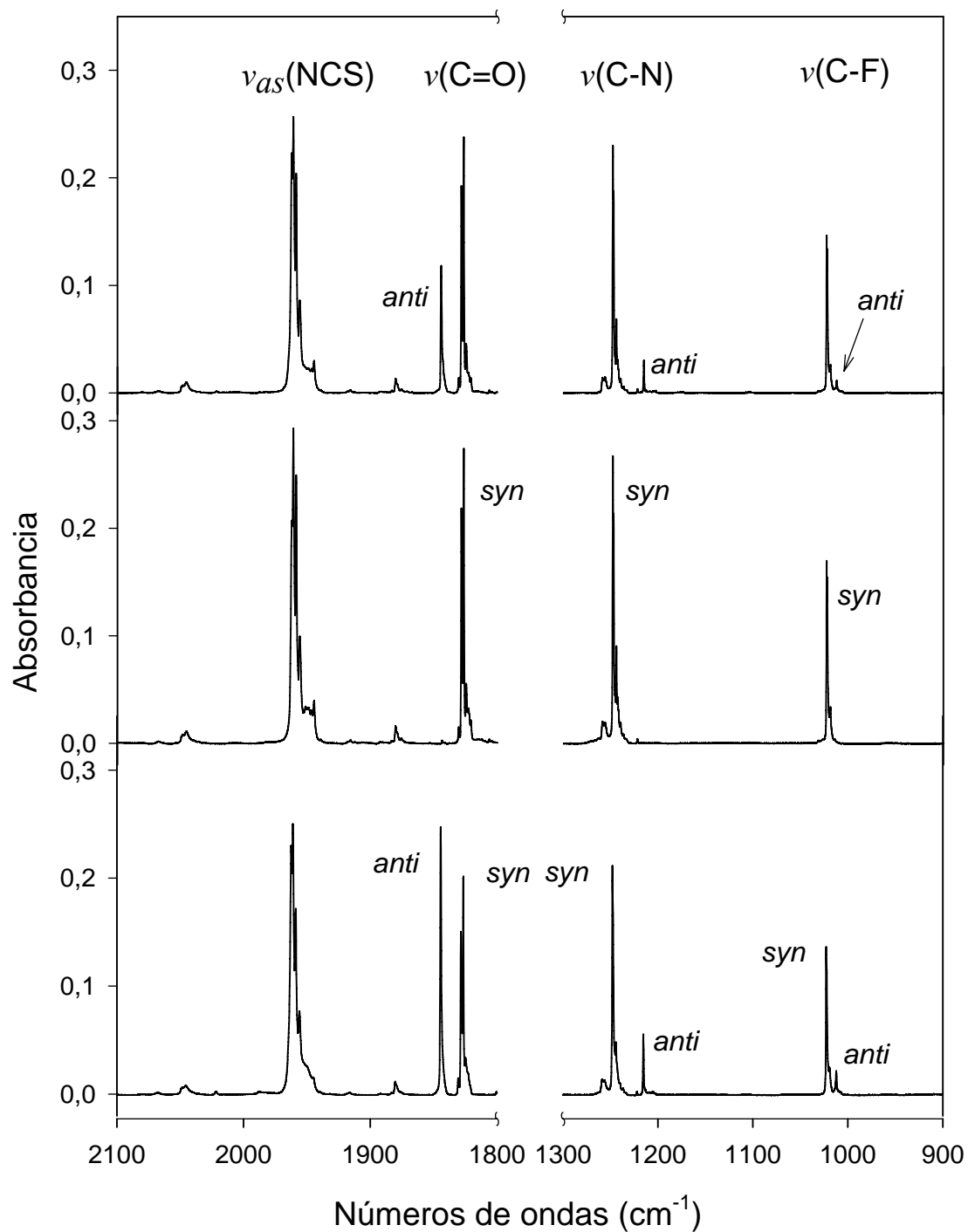


Figura 3.15. Espectros IR de FC(O)NCS aislado en matriz de argón a 8 K (trazo inferior), después del proceso de *annealing* a 21 K (trazo medio) y después de la subsecuente fotólisis usando luz UV-vis ($200 \leq \lambda \leq 800$) durante 5,5 min. (trazo superior).

Estos resultados preliminares sugirieron que el equilibrio conformacional *syn/anti* para el FC(O)NCS resultaría particularmente interesante para estudios cinéticos en el intervalo de temperatura entre 12 a 21 K y en matrices de gases inertes a bajas temperaturas. Para ello se utilizaron matrices de argón y nitrógeno, ya que son lo suficientemente rígidas como para prevenir procesos de difusión y agregación hasta 30 y 35 K, respectivamente.

La conversión del confórmero menos estable *anti* en la forma *syn* empieza a ser evidente alrededor de 14 K y fue registrado a través de las variaciones de las absorciones del estiramiento C=O de los dos confórmeros localizados a 1844,3/1844,7 cm⁻¹ (*anti*) y a 1826,5/1826,7 (*syn*) cm⁻¹ en matrices de Ar y N₂, respectivamente. Los resultados cinéticos obtenidos se resumen en la Tabla 3.9. Las constantes de velocidad, *k*, fueron obtenidas considerando el proceso de decaimiento de las absorciones integradas *I* de la forma *anti* como de primer orden, de acuerdo a una ecuación de tipo $\ln(I_t/I_0) = -k(t)$. Estas constantes de velocidad resultan ligeramente mayores en las determinaciones realizadas en matriz de nitrógeno que en la de argón. Por otro lado, la energía de activación, *E_a*, para la isomerización *anti* → *syn*, fue determinada utilizando la ecuación de Arrhenius derivada de la relación entre la constante de velocidad y la temperatura, $\log k = -E_a/2,303RT + \log A$ (*A* = factor pre-exponencial de Arrhenius), obteniéndose valores de *E_a* = 0,26 ± 0,04 kcal mol⁻¹ en matriz de argón (14,0 a 18,0 K) y de *E_a* = 0,53 ± 0,05 kcal mol⁻¹ en la de nitrógeno (13,5 a 15,5 K).

La dependencia de la interconversión rotacional con la naturaleza de la matriz es probablemente debida a las distintas interacciones de la sustancia con el gas inerte. Es así que la isomerización *anti* → *syn* se produciría más rápido en matrices de nitrógeno, sin embargo la barrera energética determinada es mayor en estas que en las de argón. Este fenómeno podría ser explicado considerando las apreciables diferencias en los factores pre-exponencial de Arrhenius, los cuales resultaron 5 órdenes de magnitud mayores en matriz de nitrógeno ($\log A = 5,1$) que en la de argón ($\log A = 0,3$). El factor pre-exponencial está relacionado con la entropía del sistema y por ende fuertemente influenciado por el tipo de matriz. Además, la movilidad de las moléculas atrapadas depende del tamaño y la estructura de las cavidades que varía con la naturaleza de la matriz. Esta dependencia estaría también avalada por el resultado obtenido al evaluar el factor pre-exponencial de $\log A = 11,2$ determinado para la isomerización *cis* → *trans*

de la metil vinil cetona en matrices de CCl_4 determinada en el rango de temperatura entre 60 – 70 K ($E_a = 17,6 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[25]

Tabla 3.9. Constantes de velocidad (k), tiempos de vida media ($t_{1/2}$) y energía de activación (E_a) para la isomerización rotacional *anti* → *syn* de FC(O)NCS en matrices de argón y nitrógeno.

T(K)	k ($\times 10^{-4}$, s^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	E_a (kcal mol^{-1})
Matriz Ar			
14,0	$1,9 \pm 0,2$	62	} $0,26 \pm 0,04$
14,5	$2,2 \pm 0,3$	51	
15,2	$5,0 \pm 0,2$	23	
16,1	$8,9 \pm 0,5$	13	
18,0	$12,5 \pm 0,6$	9	
Matriz N_2			
13,5	$2,9 \pm 0,1$	39	} $0,53 \pm 0,05$
14,0	$5,2 \pm 0,2$	22	
14,6	$8,7 \pm 0,3$	13	
15,0	$24,2 \pm 1,0$	5	
15,5	$34,9 \pm 2,0$	3	

3.8 Estudio fotoquímico de FC(O)SCN y FC(O)NCS aislados en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas

FC(O)SCN: En la Figura 3.16 se presentan los espectros IR de FC(O)SCN aislado en matriz de argón (~1:1000) antes y después de su irradiación mediante luz UV de 193 nm. En la Tabla 3.10 se recopilan las frecuencias vibracionales y se asignan las bandas de absorción generadas durante la irradiación de las matrices.

Cuando las matrices de FC(O)SCN:Ar a 15 K fueron expuestas a la radiación UV-visible (>280 nm, Filtro Schott) durante 40 minutos, no se observaron cambios en el espectro IR determinado inicialmente. Sin embargo, cuando se irradió la matriz con luz UV-visible de menores longitudes de onda se observó inicialmente incrementos en las intensidades de las bandas de los estiramientos C=O y C-F de la forma *anti* a expensas de las correspondientes a la forma *syn*, lo que implica un proceso de isomerización conformacional (randomización).

Además, cuando las matrices de FC(O)SCN fueron fotolizadas utilizando radiación de un láser de ArF de 193 nm, se observó la disminución de la intensidad de las bandas de absorción IR del compuesto (~ 60% después de 13 min.) y la aparición de bandas nuevas (Figura 3.16). La más intensa localizada a $2146,8\text{ cm}^{-1}$ es asignada a la molécula de CO. El corrimiento en el número de onda medido comparado con el CO puro aislado en matrices de argón ($2138,6\text{ cm}^{-1}$)^[26] y la presencia de varias bandas cercanas a la absorción principal son atribuidos a perturbaciones por la presencia de otras especies formadas en la misma cavidad de la matriz generando complejos moleculares. La segunda banda nueva más intensa, localizada a $2049,6\text{ cm}^{-1}$, podría asignarse a la molécula de sulfuro de carbonilo OCS por comparación con resultados previos.^[27, 28]

Por otro lado, los productos de fotólisis FSCN y FCN podrían formarse como subproductos de la formación de CO y OCS. La generación de la especie FCN se propone por la aparición de una banda a $2315,8\text{ cm}^{-1}$, la que está de acuerdo con el valor reportado para el estiramiento CN (2316 cm^{-1}).^[29] La formación de la molécula de FSCN está respaldada por comparación de los modos vibracionales atribuidos a los estiramientos F-S ($774,9\text{ cm}^{-1}$) y S-C ($688,6\text{ cm}^{-1}$) con los valores calculados (786 y 686 cm^{-1} , respectivamente) y con un reciente reporte experimental tentativo (763 cm^{-1} en matriz de Ar).^[30] Las bandas vibracionales menos intensas de FSCN y FCN no fueron observadas en el espectro IR de matriz.

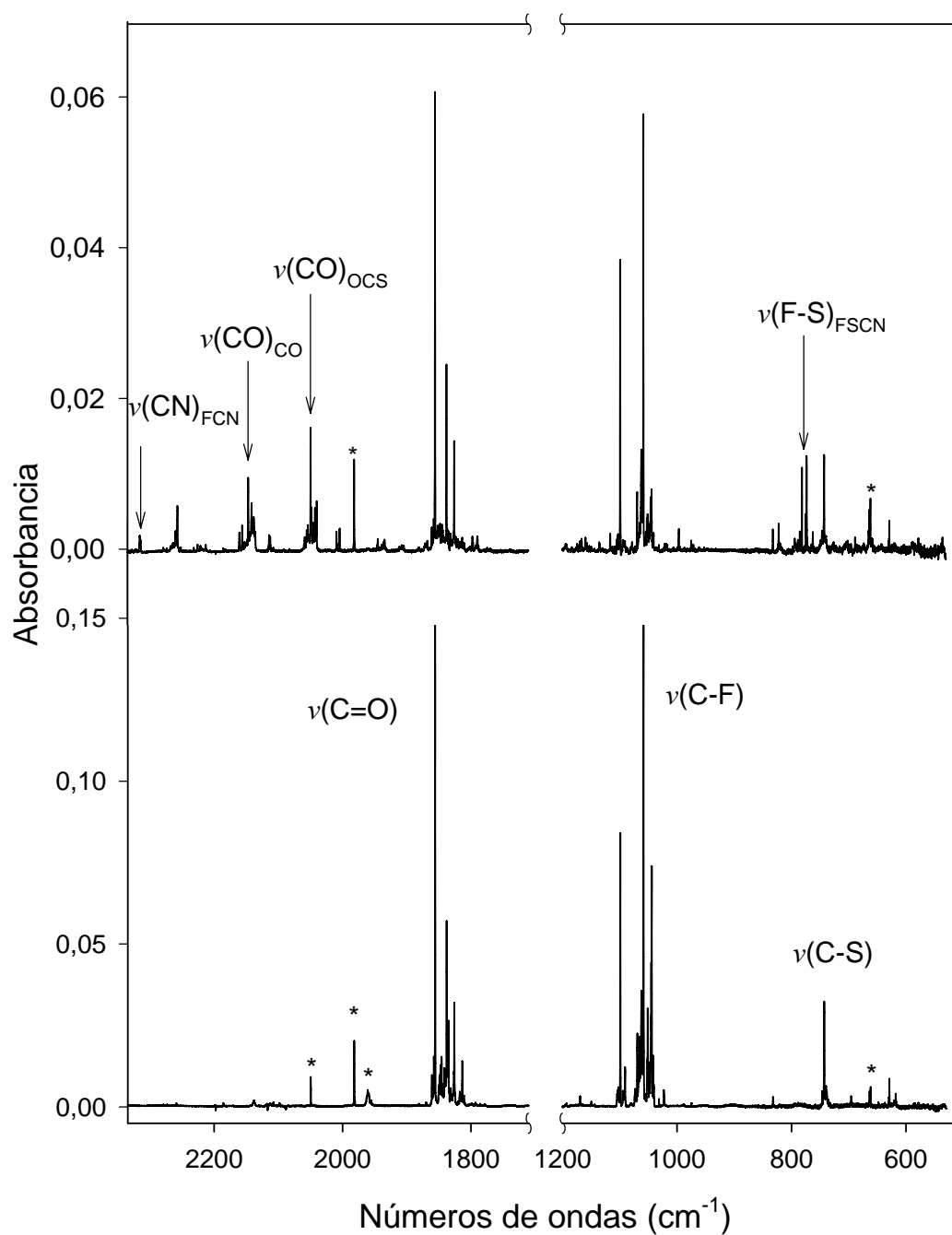


Figura 3.16. Espectros IR de FC(O)SCN aislado en matriz de argón a 15 K (trazo inferior) y después de la fotólisis usando radiación proveniente de un láser de ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$) durante 13 min. (trazo superior). * Representa bandas debidas a impurezas.

Tabla 3.10. Frecuencias vibracionales, intensidades relativas y asignación de las bandas de absorción producidas después de irradiar a FC(O)SCN en matriz de argón a 15 K con la radiación proveniente de un láser de ArF ($\lambda = 193$ nm) durante 13 min.

IR (matriz Ar)		Asignación		Referencia
ν (cm ⁻¹)	I ^[a]	Especie	Modo Vibracional	
2315,8	0,0045 (12)	FCN	$\nu(\text{CN})$	2316 ^[b]
2260,3	0,0137 (20)	-		
2257,3*				
2160,8	0,0388 (100)	CO	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	2138,6 ^[c]
2156,3				
2152,4				
2146,8*				
2141,7				
2138,3				
2135,7	0,0030 (8)	-		
2114,3				
2112,4	0,0369 (95)	OCS	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	2049,6 ^[d]
2058,8				
2055,8				
2053,8				
2049,6*				
2048,7				
2045,5	0,0026 (7)	-		
2042,8				
2040,9	0,0033 (9)	-		
2040,2				
1797,3	0,0025 (6)	-		
1789,5	0,0016 (4)	-		
1706,0	0,0024 (6)	-		
1159,8	0,0066 (17)	FSCN	$\nu(\text{F-S})$	763 ^[e]
822,0				
781,4	0,0129 (33)	FSCN	$\nu(\text{F-S})$	786 (100) ^[e]
774,9				
773,2	0,0013 (3)	FSCN	$\nu(\text{S-C})$	686 (11) ^[e]
688,6				

^[a]Intensidad relativa entre paréntesis ^[b]Ref. 29. ^[c]Ref. 26. ^[d]Ref. 27 y 28. ^[e]Ref. 30. *Sitio de matriz más poblado.

FC(O)NCS: Los espectros IR de FC(O)NCS aislado en matriz de argón (1:4000) antes y después de su irradiación se presentan en la Figura 3.17. Las frecuencias vibracionales y la asignación de las bandas generadas durante la irradiación de las matrices de FC(O)NCS en argón a 12 K se resumen en la Tabla 3.11.

Como se comentó en la sección anterior, cuando se incrementó la temperatura de la matriz hasta 21 K (*annealing*) se observó la conversión conformacional *anti* → *syn*, detectándose en el espectro IR absorciones correspondiente únicamente al conformero *syn*. Este proceso fue revertido mediante el pasaje *syn* → *anti* cuando la matriz fue expuesta a la incidencia de radiación UV-visible de amplio rango sin filtro (Figura 3.15, trazo superior) cuestión que se evidenció por el incremento de intensidad de todas las bandas de absorción del conformero *anti* a expensas de las bandas de la forma *syn*. En este tipo de isomerización fotoquímica, el equilibrio conformacional se alcanza mediante la excitación del compuesto a un nivel electrónico superior y por la subsecuente relajación, decayendo en los dos mínimos energéticos. En este proceso se llegan a poblar formalmente las dos conformaciones estables por igual, si se asume la ortogonalidad entre los estados fundamental y electrónico excitado (intersección cónica).

La fotólisis de FC(O)NCS en matriz de argón realizada con un láser de ArF ($\lambda = 193$ nm) produjo una rápida descomposición de FC(O)NCS (alrededor de 90% en 5 min) junto con la generación de nuevas bandas de absorción en el espectro IR (Figura 3.17). La mayoría de estas bandas mostraron varias señales debidas a sitios de matriz y a interacciones entre las especies formadas en la misma cavidad de matriz (complejos), por lo cual no pudieron ser asignadas concluyentemente. Sin embargo, resulta clara la formación fotolítica de algunas moléculas como el monóxido de carbono CO, debido a que se observó la banda característica a $2138,8\text{ cm}^{-1}$,^[26] y su contraparte la molécula de FSCN a la que se le atribuye la absorción a $774,9\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento, $\nu(\text{F-S})$, más intenso del compuesto.^[30] Las dos bandas nuevas localizadas a $2316,8\text{ cm}^{-1}$ y $1084,8\text{ cm}^{-1}$ fueron tentativamente asignadas a la especie FCN, de acuerdo con los resultados reportados en la literatura.

Un resultado muy interesante fue la conversión fotolítica de isotiocianato de fluorocarbonilo en los dos conformeros estables (*syn* y *anti*) del isómero de enlace termodinámicamente menos estable, el tiocianato de fluoro carbonilo (FC(O)NCS → FC(O)SCN). En el espectro IR se observaron las bandas correspondientes al estiramiento C=O a $1855,7\text{ cm}^{-1}$ (*syn*) y a $1837,8\text{ cm}^{-1}$ (*anti*) y al estiramiento C-F a $1099,0\text{ cm}^{-1}$ (*anti*), mientras la absorción de la forma *syn* ($1058,5\text{ cm}^{-1}$) se encuentra solapada con otra banda nueva generada a $1059,3\text{ cm}^{-1}$ (Figura 3.17).

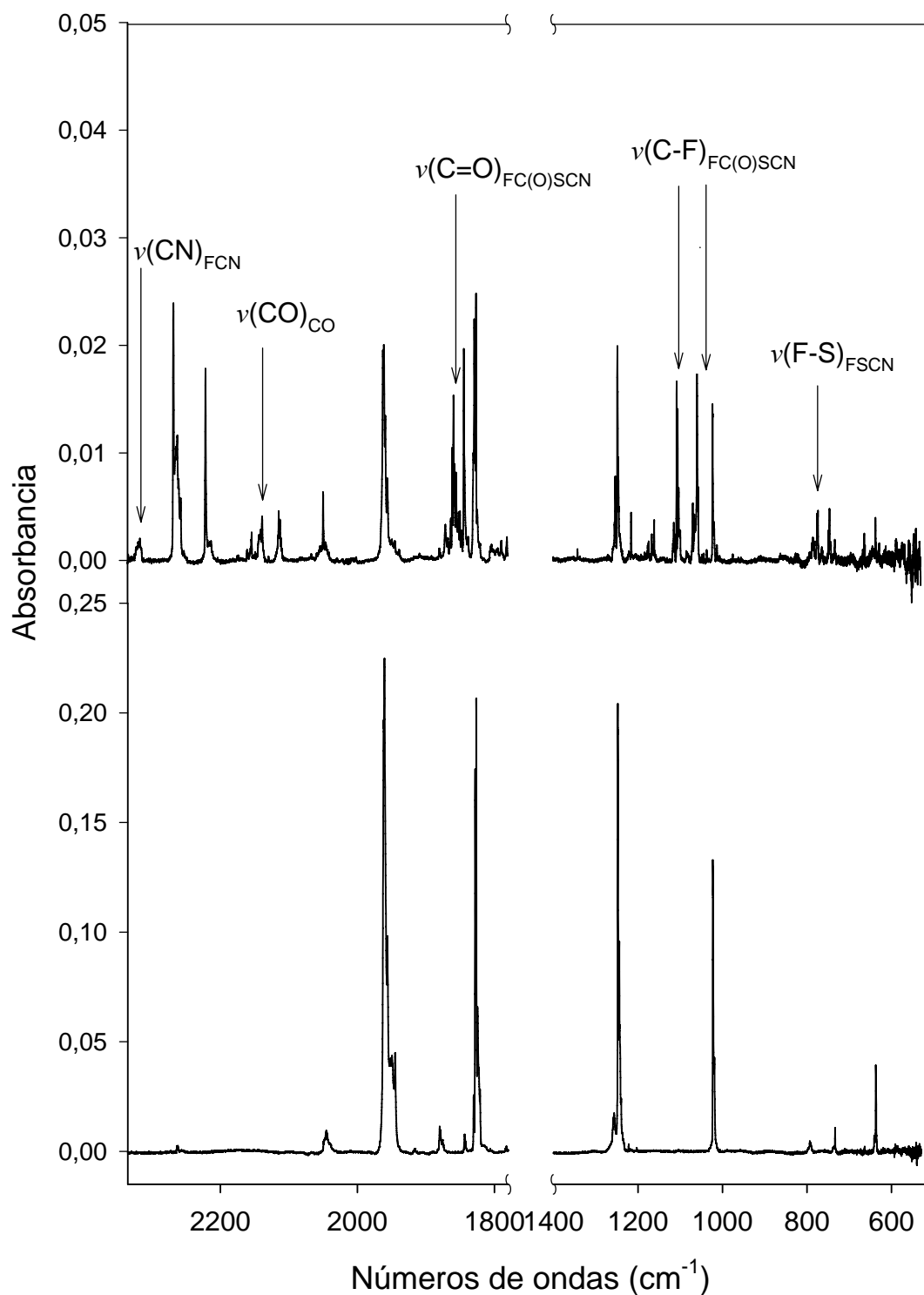


Figura 3.17. Espectros IR de FC(O)NCS aislado en matriz de argón a 12 K (trazo inferior) y después de la fotólisis usando radiación proveniente de un láser de ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$) durante 5 min. (trazo superior).

Tabla 3.11. Frecuencias vibracionales, intensidades relativas y asignación de las bandas de absorción producidas después de irradiar a FC(O)NCS en matriz de argón a 12 K con radiación proveniente de un láser de ArF ($\lambda = 193$ nm) durante 5 min.

IR (Matriz de Ar)		Asignación					
ν (cm ⁻¹)	I ^[a]	Especie	Modo Vibracional	Referencia			
2316,8	0,0114 (10)	FCN	$\nu(\text{CN})$	2316 ^[b]			
2267,9	0,1123 (100)	-					
2221,2	0,0425 (38)	-					
2153,8	0,0044 (4)						
2142,9	0,0187 (17)	CO	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	2137.9 ^[c]			
2140,8							
2138,8*							
2114,3*	0,0177 (16)						
2112,3							
1871,3*	0,0076 (7)	FNCS	$\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$	1875 (341) ^[d]			
1867,4							
1863,3	0,0771 (69)	-					
1861,2							
1859,4*							
1858,3							
1855,7					FC(O)SCN(<i>syn</i>)	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1855.7 ^[e]
1851,8							
1849,8							
1847,9							
1837,8		FC(O)SCN(<i>anti</i>)	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1837.8 ^[e]			
1781,4	0,0033 (3)	FC(NS) ?	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1784 ^[f]			
1472,1	0,0210 (19)	-					
1468,3*							
1166,4	0,0105 (9)	FC(NS) ?	ν (F-C)	1160 ^[f]			
1160,8*							
1116,4	0,0111 (10)	-					
1114,5*							
1112,5							
1107,7*	0,0477 (42)	-		1099.1 ^[e]			
1105,4							
1103,4							
1099,0					FC(O)SCN(<i>anti</i>)	$\nu(\text{F}-\text{C})$	
1084,8*	0,0047 (4)	FCN	$\nu(\text{F}-\text{C})$	1076 ^[b]			
1083,0							
1069,3	0,0828 (73)	-		1058.5 ^[e]			
1065,4							
1064,7							
1059,3*							
=					FC(O)SCN(<i>syn</i>)	$\nu(\text{F}-\text{C})$	
1056,5							
1036,6	0,0016 (2)	FNCS ?	$\nu_{\text{s}}(\text{NCS})$	1005 (93) ^[d]			
774,9	0,0126 (11)	FSCN	$\nu(\text{F}-\text{S})$	763 ^[f]			
773,5				786 (100) ^[f]			
748,6	0,0145 (13)	FC(O)SCN	$\nu(\text{S}-\text{C})$	742.9 ^[e]			
745,9*							
742,9							
628,1	0,0033 (3)	FC(O)SCN	oop(C=O)	629.1 ^[e]			

^[a]Intensidad relativa entre paréntesis. ^[b]Ref. 29. ^[c]Ref. 26. ^[d]Ref. 27 y 28. ^[e]Este trabajo. ^[f]Ref. 30. *Sitio de matriz más poblado.

Los interesantes procesos inducidos por fotólisis y templado (*annealing*) de FC(O)SCN y FC(O)NCS aislados en matrices de argón y nitrógeno, junto con una representación de las energías relativas entre el equilibrio conformacional se resumen en las Figuras 3.18 y 3.19, respectivamente.

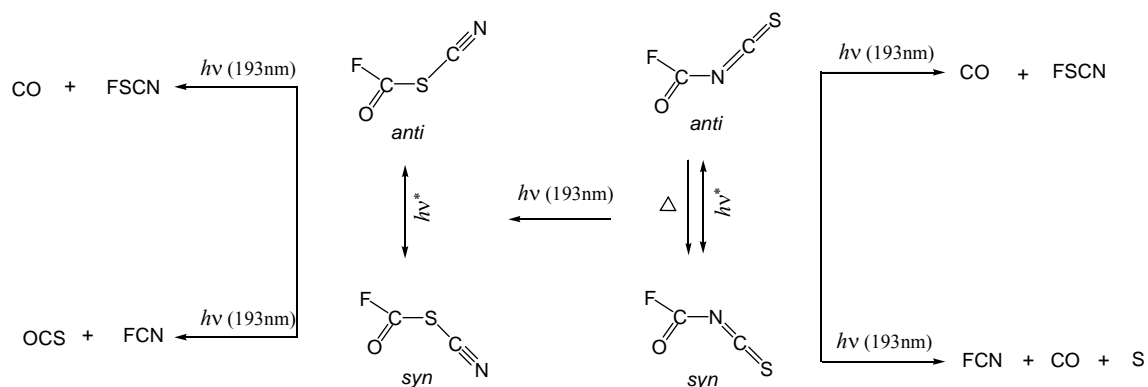


Figura 3.18. Esquema de los principales procesos fotoquímicos ($h\nu$) y de *annealing* (Δ) observados para FC(O)SCN y FC(O)NCS aislados en matrices de argón. *Representa radiación UV-visible de amplio espectro ($200 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$).

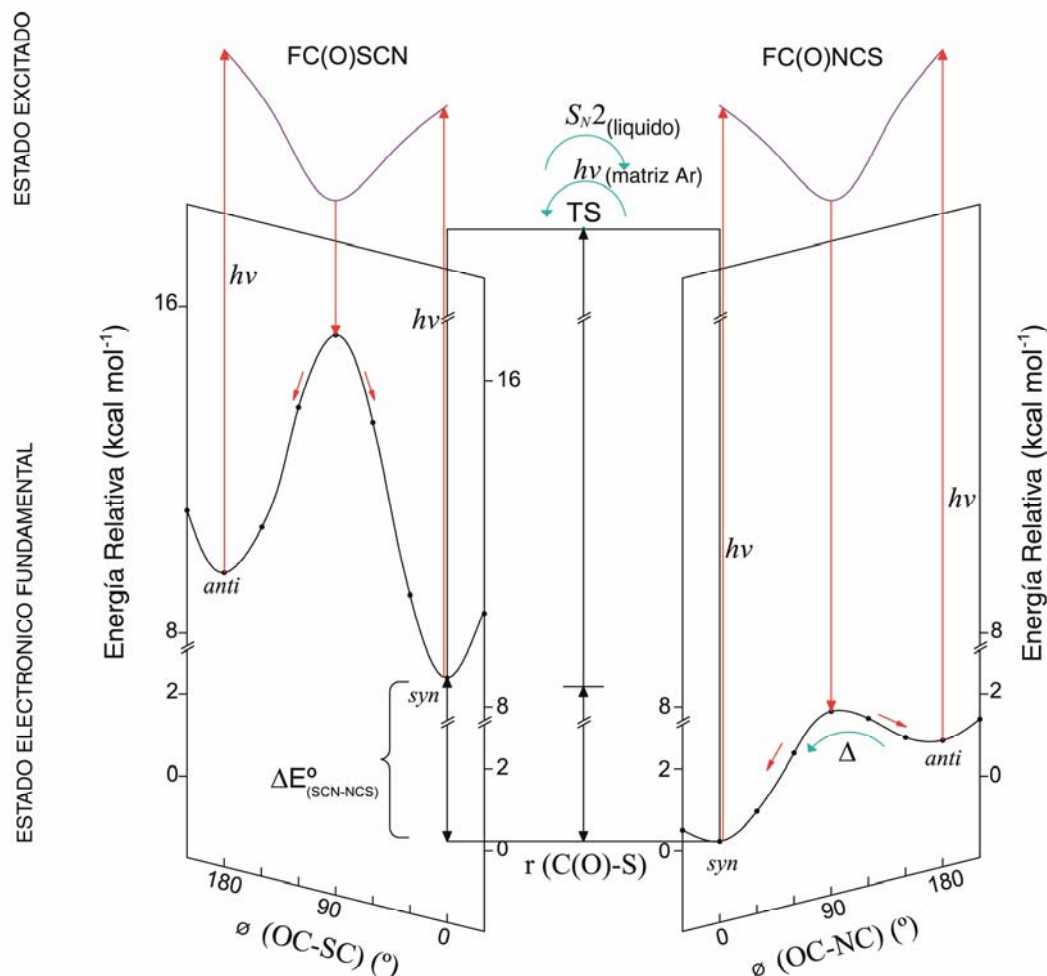


Figura 3.19. Representación de las energías relativas para el sistema FC(O)SCN - FC(O)NCS (estado fundamental y electrónico excitado) junto con los procesos de isomería conformacional y constitucional observados.

3.9 Isomería de enlace entre FC(O)SCN y FC(O)NCS

El compuesto FC(O)SCN es un líquido transparente, altamente inestable a temperatura ambiente que descompone rápidamente, lo que se evidencia por la formación de un sólido color naranja que podría atribuirse a polímeros de tiocianato (SCN)_x. La termo evolución de FC(O)SCN en fase gaseosa fue monitoreada mediante espectroscopia infrarroja en fase gaseosa. El isómero constitucional FC(O)NCS es el producto mayoritariamente observado, lo que concuerda con lo reportado previamente por mediadas de RMN.^[2]

El reordenamiento $\text{FC(O)SCN} \rightarrow \text{FC(O)NCS}$ fue estudiado en la fase gaseosa y líquida. Para los experimentos realizados en fase gaseosa, se colocaron 2 mbar de FC(O)SCN en una celda IR para gases (Figura 2.5) a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). Para registrar el proceso de isomerización, se midieron los espectros IR de la sustancia colocada en la celda en función del tiempo (~ 14 horas). Por otro lado, para los ensayos en fase líquida se condensaron pequeñas cantidades de FC(O)SCN (5mg) en un recipiente provisto de una llave Young (Figura 2.8). El recipiente se mantuvo a 0°C y se midieron espectros IR de las muestras en fase gaseosa en función del tiempo. Se utilizaron muestras nuevas para cada tiempo determinado, en el intervalo de 0 a 270 min. Para la determinación de los parámetros cinéticos el procedimiento fue repetido a 30°C (0 a 120 min.) y a 55°C (0 a 10 min.).

Con el fin de verificar la influencia de los solventes en el proceso de isomerización, se realizaron experimentos similares a 30°C usando disolventes de diferentes constantes dieléctricas (ϵ_r), como sulfolano (0 a 10 min.), acetonitrilo (0 a 60 min.) y tetracloruro de carbono (0 a 15 h).

Considerando que varias de las bandas de absorción correspondientes a los dos isómeros están bien separadas, la cinética de isomerización $\text{SCN} \rightarrow \text{NCS}$ podría evaluarse mediante espectroscopia FTIR dependiente del tiempo en los experimentos descritos anteriormente. De hecho los espectros IR de FC(O)SCN mostraron la aparición de bandas nuevas (1969 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} y 1024 cm^{-1}) que corresponden a la especie FC(O)NCS (Tabla 3.8) las que aumentan su intensidad con el tiempo, mientras que se observa la disminución sistemática de las bandas asignadas al compuesto FC(O)SCN . La disminución dependiente con el tiempo de la absorción IR integrada del estiramiento C-F (1065 cm^{-1}) para el FC(O)SCN fue utilizada para estimar las constantes de velocidad de primer orden (k , en s^{-1}) para el reordenamiento $\text{FC(O)SCN} \rightarrow \text{FC(O)NCS}$. Los valores de las constantes de velocidad evaluadas a 0, 30 y 55°C resultaron en $1,16 \times 10^{-4}$, $8,37 \times 10^{-4}$ y $7,24 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$, respectivamente. El valor de k a 30°C es similar al reportado para la isomerización en tolueno del sistema ampliamente investigado $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{SCN} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2\text{NCS}$ a 80°C (1.9×10^{-4}),^[31] lo cual muestra la velocidad con la que se realiza la isomerización en este sistema fluorado.

Por otro lado, se pudo determinar que la constante de velocidad para el reordenamiento $\text{FC(O)SCN} \rightarrow \text{FC(O)NCS}$ (k) está fuertemente afectada por la naturaleza del solvente utilizado. Cuando la isomerización tuvo lugar en sulfolano a 30 °C ($\epsilon = 44.5$), k resultó ser un orden de magnitud mayor (10^{-3} s^{-1}) que el valor determinado para el líquido puro a la misma temperatura. Mientras que la constante de velocidad estimada para la solución de FC(O)SCN en tetracloruro de carbono ($\epsilon = 2.2$) fue dos ordenes de magnitud menor (10^{-6} s^{-1} , 30 °C) que para el líquido puro. Congruentemente, los espectros IR en fase vapor de la solución de FC(O)SCN en CCl_4 mostraron sólo pequeños cambios, aun después de 15 horas a 30 °C (Figura 3.20).

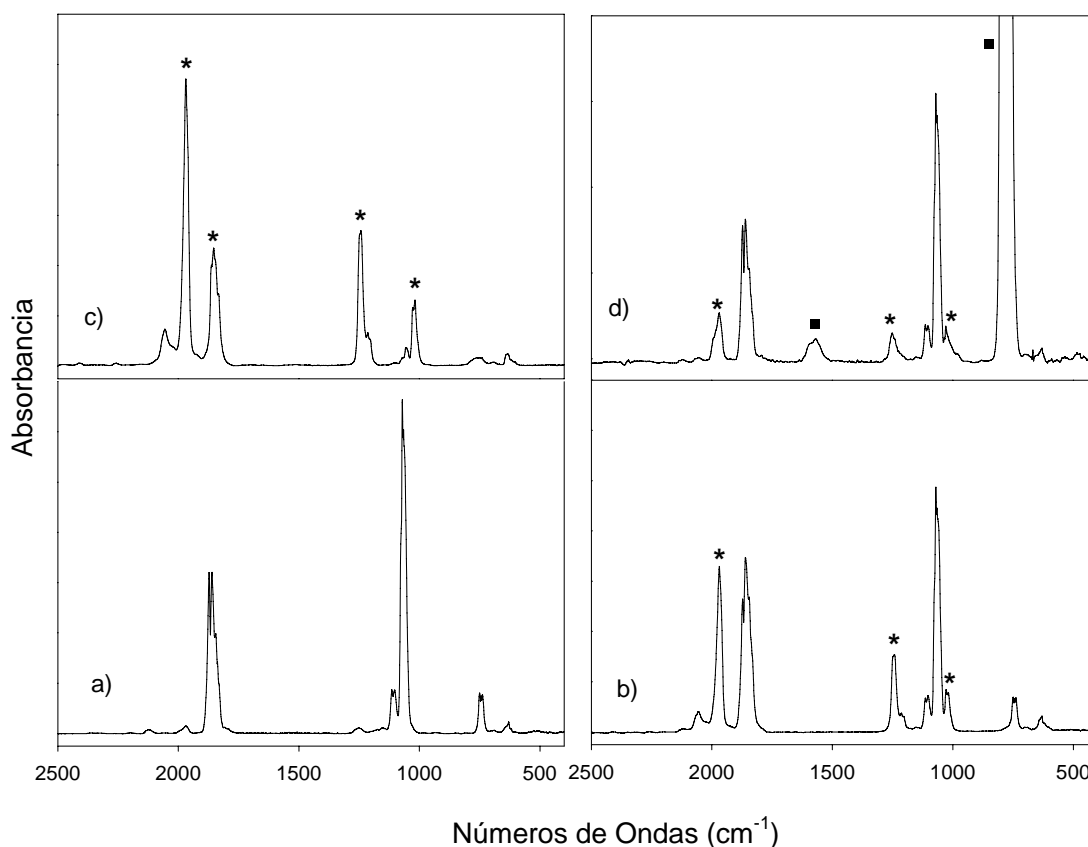


Figura 3.20. Espectros IR (gas) de FC(O)SCN líquido a $t = 0$ (a) y a $t = 10$ min (b) y en solución de sulfolano $t = 10$ min (c) y en CCl_4 $t = 15$ horas (d). Las bandas asociadas con FC(O)NCS y CCl_4 se identifican con * y ■, respectivamente.

Es necesario considerar, que otros caminos de descomposición afectan la exactitud en la determinación de los resultados cinéticos, especialmente aquellos obtenidos en solventes polares a altas temperaturas, sin embargo las constantes de velocidad determinadas utilizando este método (FTIR) permiten verificar la fuerte dependencia del proceso de isomerización con la polaridad del solvente en fase líquida, siendo el mismo cerca a 10^3 veces más rápido en sulfolano que en tetracloruro de carbono.

En los experimentos realizados en fase gaseosa no se observó el proceso de isomerización incluso cuando la muestra fue calentada a 100 °C. Sin embargo, el reordenamiento en estado gaseoso tiene lugar por catálisis en superficie cuando el vapor de la sustancia está en contacto con las paredes de ciertos recipientes de vidrio y acero inoxidable (preparación de matrices, BUW). La dependencia del proceso de isomerización con la naturaleza del solvente y con la catálisis estaría relacionado con un estado de transición polar y con una posible reacción de desplazamiento bimolecular S_N2 .^[32] Este mecanismo es respaldado también por las cargas atómicas calculadas (naturales y de Mulliken) de FC(O)SCN (Tabla 3.12), las cuales predicen un significativo carácter nucleofílico del átomo de nitrógeno terminal (-0.25) del grupo SCN, así como también un fuerte carácter electrofílico para el átomo de carbono carbonílico (+0.74).

Tabla 3.12. Cargas naturales y de (Mulliken) para FC(O)SCN y FC(O)NCS calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df).

	Atomos ^[a,b]					
	F	C2	O	S	C1	N
FC(O)SCN	-0,338 (- 0,285)	+0,742 (+0,866)	-0,494 (-0,522)	+0,308 (+0,012)	+0,033 (+0,760)	-0,251 (-0,831)
FC(O)NCS	-0,334 (-0,322)	+1,003 (+1,292)	-0,527 (-0,628)	+0,172 (-0,035)	+0,241 (+0,587)	-0,555 (-0,895)

^[a]C2 y C1 representan los carbonos de los grupos FC(O) y SCN, respectivamente. ^[b]Las cargas de Mulliken están dadas entre paréntesis.

3.10 Estudio Estructural por Difracción de Rayos X

Los compuestos FC(O)SCN y FC(O)NCS son líquidos a temperatura ambiente, por lo que los cristales fueron obtenidos utilizando la técnica de cristalización *in situ*^[33] a 150 K. El proceso de cristalización y el equipamiento empleado se detallaron en la sección 2.8. En el Anexo II se describe el método de análisis y el refinamiento estructural empleado, junto con las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X. La información cristalográfica completa fue depositada en el Cambridge Crystallographic Data Center y puede ser consultada haciendo referencia a la denominación CCDC-782990 y CCDC-783549 para los compuestos FC(O)SCN y FC(O)NCS, respectivamente.

3.10.1 Estructura Cristalina de FC(O)SCN

El compuesto FC(O)SCN cristaliza en el sistema ortorrómbico (grupo espacial *Pnma*, no.62) con cuatro moléculas por celda unidad. Los parámetros determinados de la celda unidad son $a = 11,407(3) \text{ \AA}$, $b = 5,7551(19) \text{ \AA}$, $c = 5,9750(19) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 90,0^\circ$ y $\gamma = 90,0^\circ$. La estructura molecular obtenida por difracción de rayos X se muestra en la Figura 3.21 y el empaquetamiento cristalino en la Figura 3.22. Además, los principales parámetros geométricos derivados del refinamiento de la estructura con los predichos por los cálculos químico cuánticos se presentan en la Tabla 3.2.

La estructura molecular presenta simetría C_s con un ángulo diedro $\phi(\text{O-C2-S-C1}) = 0.0^\circ$ y sin distorsiones fuera del plano entre los átomos de F y O, por lo que se concluye que el FC(O)SCN adopta únicamente la estructura *syn* en fase cristalina (Figura 3.21). Las moléculas están ordenadas en capas con el esqueleto molecular paralelo al plano cristalográfico *ac* y separadas entre ellas por una distancia de $\sim 2.85 \text{ \AA}$. Las capas están formadas por filas alternadas de moléculas que se diferencian porque el grupo SCN se orienta en direcciones opuestas ((Figura 3.22).

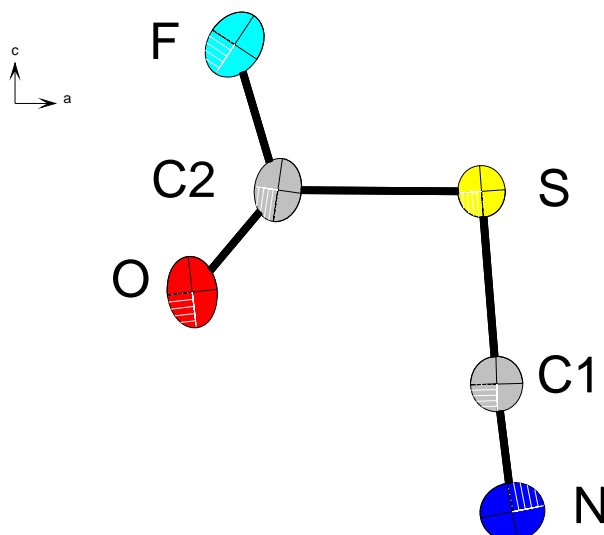


Figura 3.21. Estructura molecular de FC(O)SCN determinada por difracción de rayos X a bajas temperaturas.

Dicho arreglo molecular estabiliza las capas moleculares mediante interacciones intermoleculares entre los átomos de azufre con los de nitrógeno de los grupos SCN de moléculas de la misma fila y con los átomos de oxígeno de moléculas de filas vecinas. Las distancias no enlazantes entre $S-C\equiv N \cdots S-C\equiv N$ (paralelo al eje c) y $C=O \cdots S-C\equiv N$ (perpendicular al eje c) son 3,156 Å y 3,165 Å, respectivamente. Las mismas que resultan menores que la suma de los radios de van der Waals entre los átomos de azufre y nitrógeno (3,35 Å) y entre azufre y oxígeno (3,32 Å).^[34]

Los parámetros estructurales determinados por difracción de rayos X son bien reproducidos por los cálculos químicos cuánticos (Tabla 3.2). Las distancias de enlace se reproducen mejor con el modelo B3LYP/6-311+G(3df) que con el MP2/6-311+G(3df) y mostraron una desviación máxima de 0,02 Å en la sobreestimación del enlace $C\equiv N$. Por otro lado, la desviación en los ángulos es considerablemente alta, pero menor cuando se utilizó el método MP2/6-311+G(3df), el que sobreestimó en 2.4° el valor del ángulo C2SC1 y predijo un valor menor para el ángulo SC1N en 1.7°. Sin embargo, estas diferencias son en principio razonables considerando que para los cálculos de optimización estructural se asume el estado gaseoso, en donde no se toman en cuenta las interacciones intermoleculares observadas en la red cristalina. Adicionalmente, los parámetros estructurales obtenidos por difracción de rayos X en

moléculas que contienen los grupos FC(O) y SCN como el FC(O)SCl^[8] y CH₂ClSCN^[35] muestran valores similares a los obtenidos para el FC(O)SCN.

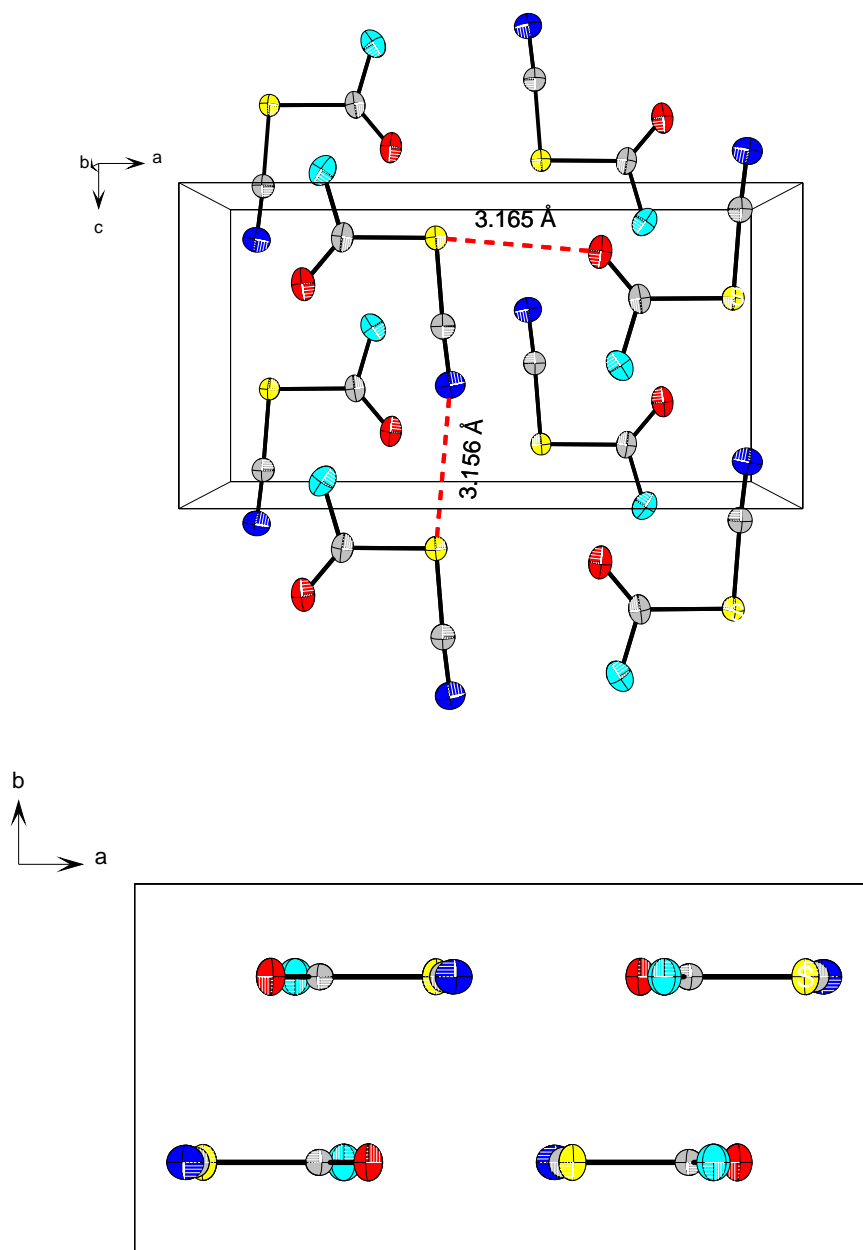


Figura 3.22. Proyección central de la celda unitaria de FC(O)SCN a lo largo del eje cristalográfico b (gráfico superior) y proyección paralela a lo largo del eje cristalográfico c (gráfico inferior).

3.10.2 Estructura Cristalina de FC(O)NCS

El FC(O)NCS cristaliza también en el mismo sistema ortorrómbico pero en el grupo espacial $Pca2_1$, no.29 con ocho moléculas por celda unidad. Los parámetros de la celda unidad son $a = 14,784(2)\text{Å}$, $b = 3,9255(6)\text{Å}$, $c = 13,918(2)\text{Å}$, $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 90,0^\circ$ y $\gamma = 90,0^\circ$. En la Figura 3.23 se muestran las dos estructuras cristalográficamente no equivalentes (I y II) observadas en la celda unidad y la representación del empaquetamiento cristalino en la Figura 3.24. Los principales parámetros geométricos derivados del refinamiento de la estructura y los derivados de los cálculos químico cuánticos se presentan en la Tabla 3.3.

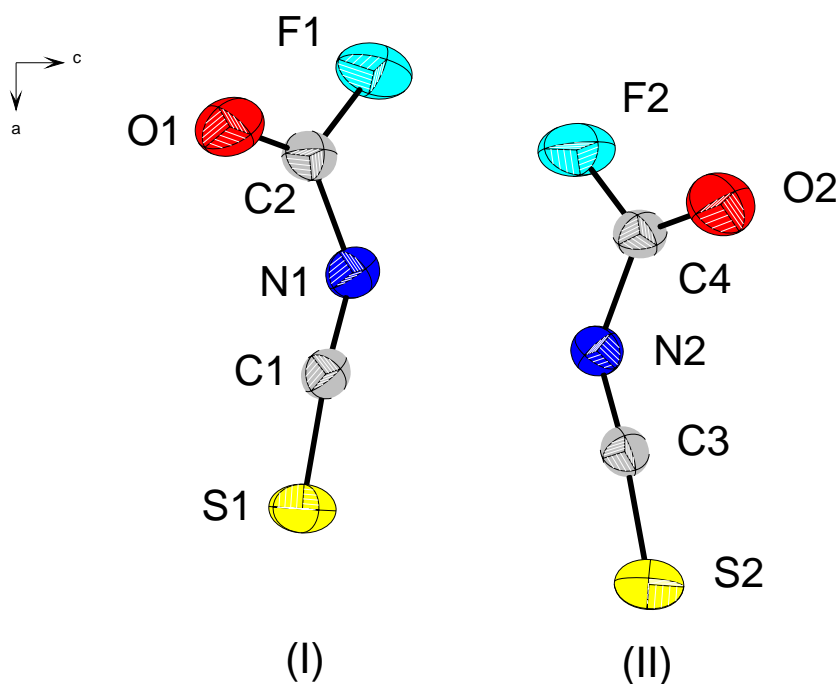


Figura 3.23. Estructura de las moléculas cristalográficamente no equivalentes de FC(O)NCS determinadas por difracción de rayos X a bajas temperaturas.

Como en el caso de FC(O)SCN, solamente se observó el conformero más estable (*syn*) para el FC(O)NCS en estado cristalino. Sin embargo, la estructura del *syn*-FC(O)NCS resulta ligeramente distorsionada de la simetría C_s , con ángulos diedros $\phi(\text{O1-C2-N1-C1}) = -4,6(3)^\circ$ y $\phi(\text{O2-C4-N2-C3}) = 4,2(3)^\circ$. Las moléculas están dispuestas en capas alternadas de las dos formas no equivalentes a lo largo del plano cristalográfico *ab*. Cada uno de ellas interacciona con tres moléculas no equivalentes

ubicadas en las capas vecinas, a través de distancias no enlazantes entre el átomo de oxígeno y el átomo de carbono del grupo NCS, O1·····C3 y O2·····C1, de 3,156 Å y 3,101 Å, respectivamente. Además, el átomo de fluor de la molécula no equivalente II interacciona con el carbono carbonílico de la molécula I C2·····F2 a una distancia no enlazante de 3,141 Å. Todas estas son menores a la suma de los radios de van der Waals para átomos de oxígeno y carbono (3,22 Å) y para fluor y carbono (3,17 Å) (Figura 3.24).

Estas interacciones electrostáticas debidas al efecto del empaquetamiento cristalino, junto a las pequeñas energías requeridas para la deformación del ángulo diedro $\phi(\text{O-C-N-C})$ (Figura 3.1) podrían ser responsables de la simetría C_s distorsionada observada para este compuesto.

Aunque, los parámetros estructurales son bien reproducidos por cálculos teóricos (Tabla 3.3), el método B3LYP/6-311+G(3df) predice mejor las distancias de enlace, determinándose un error máximo de 0,01 Å en la sobreestimación de las distancias en los enlaces C1-S1 y C2-F1. Por otro lado, el modelo MP2/6-311+(3df) reproduce mejor los ángulos, especialmente el ángulo C2-N1-C1, el cual resulta sólo 0,6° mayor que el valor experimental (131°), en contraste con los modelos CBS-QB3 y B3LYP/6-311+G(3df), los cuales sobreestiman este valor en 5.2° y 5.9°, respectivamente. Además, todos los cálculos predicen una simetría C_s y el ángulo de torsión de $\phi(\text{O1-C2-N1-C1}) = 0.0^\circ$ para el conformero *syn*, el cual difiere del valor experimental por 4.6° y 4.2°. Sin embargo, estas desviaciones son aceptables dado que como se anticipó previamente los parámetros se determinan en diferentes estados de agregación.

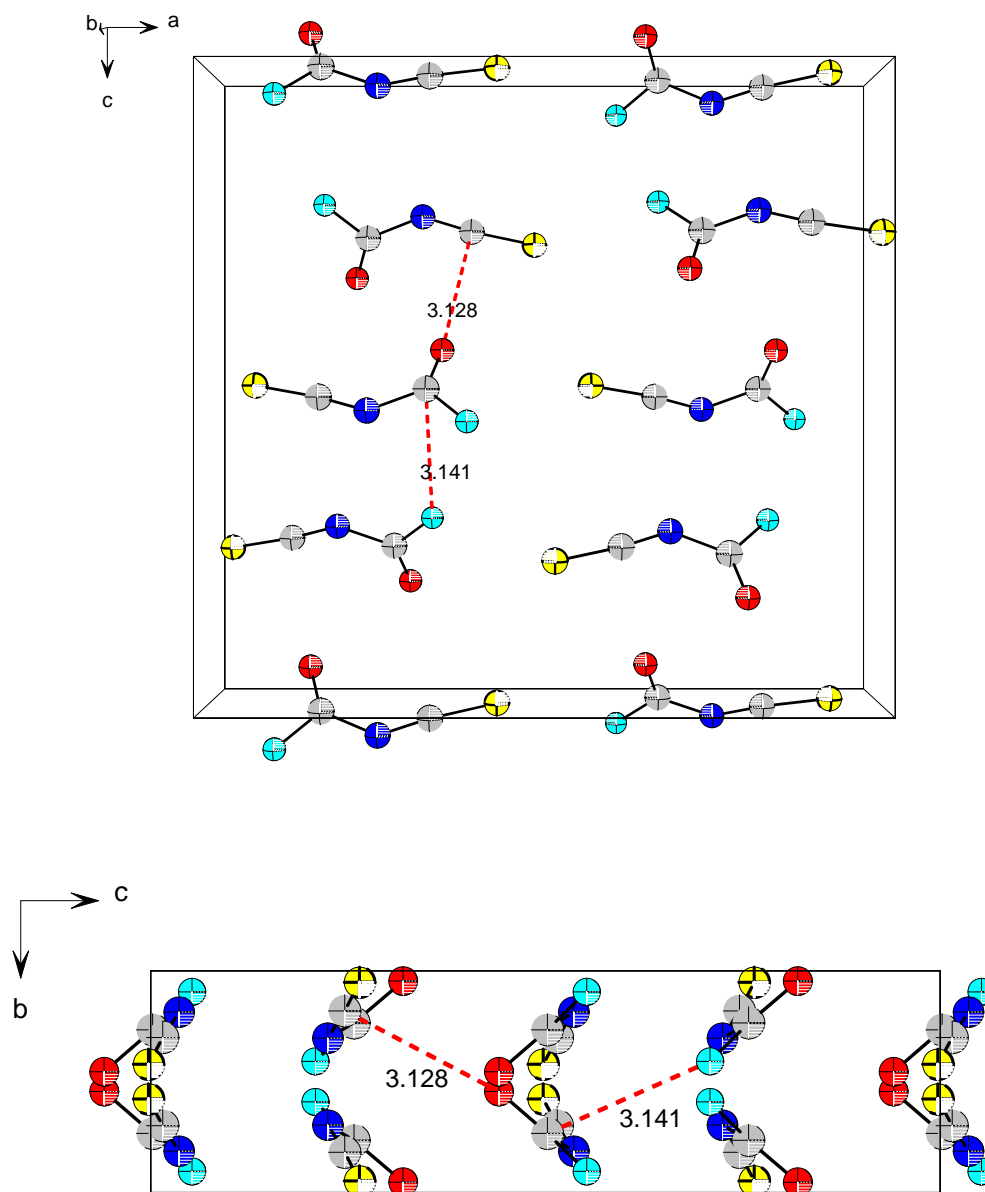


Figura 3.22. Proyección central de la celda unitaria de FC(O)NCS a lo largo del eje cristalográfico *b* (gráfico superior) y proyección paralela a lo largo del eje cristalográfico *a* (gráfico inferior).

3.11 Conclusiones

En este capítulo se presentó la síntesis, caracterización espectroscópica y estructural de los compuestos fluorocarbonílicos pseudohalogenados, FC(O)SCN y FC(O)NCS. Se determinó que estos dos isómeros constitucionales existen en equilibrio

como dos conformaciones estables *syn/anti* en las fases gaseosa y líquida, de acuerdo al análisis de sus espectros vibracionales (IR-Raman).

La preferencia de la forma *syn* observada en los dos compuestos estudiados esta de acuerdo con el efecto anomérico generalizado, considerando principalmente interacciones donador-aceptor asociadas con los pares electrónicos libres de los átomos de azufre y nitrógeno, respectivamente. Sin embargo, los resultados de difracción de rayos X a bajas temperaturas y de la espectroscopía Raman en estado sólido demostraron solamente la existencia del conformero más estable (*syn*) en el estado sólido de los dos compuestos pseudohalogenados.

La diferencia de entalpía entre las dos formas *syn – anti* de FC(O)SCN, $\Delta H^{\circ}_{\text{exp}} = 0,9 \pm 0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, determinada por “congelamiento” del equilibrio conformacional de la fase gaseosa (dependiente de la temperatura), en matrices de argón a 15 K es reproducida por los valores derivados de la química teórica. Además, la irradiación con luz UV-vis de FC(O)SCN en condiciones de matriz produjo la variación del equilibrio conformacional a través del proceso de randomización (*syn* \leftrightarrow *anti*).

Una rápida interconversión *anti* \rightarrow *syn* fue observada en el caso de FC(O)NCS aislado en matrices de argón y nitrógeno en el intervalo de 13 – 21 K. Las constantes de velocidad evaluadas para la rotación interna alrededor del enlace C-N en Ar y N₂ sólidos, mostraron una notoria dependencia de la naturaleza de la matriz con las interacciones entre el compuesto y su entorno. A partir de la dependencia de la constante de velocidad del proceso con la temperatura se determinó la energía de activación para el reordenamiento *anti* \rightarrow *syn* de FC(O)NCS de $E_a = 0,26 \pm 0,04 \text{ kcal mol}^{-1}$ para las matrices de argón (14,0 – 18,0 K) y $E_a = 0,53 \pm 0,05 \text{ kcal mol}^{-1}$ para las matrices de nitrógeno (13,5 – 15,5 K). Además, el proceso pudo ser revertido mediante exposición con radiación UV-visible del compuesto aislado en matriz de argón a 12 K.

El tiocianato de fluorocarbonilo es inestable a temperatura ambiente e isomeriza a isotiocianato de fluorocarbonilo, FC(O)SCN \rightarrow FC(O)NCS. La constante de velocidad del proceso depende fuertemente de la naturaleza del solvente, lo cual sugiere que estaría involucrada una reacción de desplazamiento bimolecular (S_N2), a través de un

estado de transición polarizado. Por otro lado, la isomerización constitucional fue revertida, FC(O)NCS \rightarrow FC(O)SCN, a través de un proceso fotolítico en condiciones de matriz, utilizando radiación de 193 nm (láser ArF). Paralelamente, otras vías de evolución fotoquímica fueron detectadas en los procesos de fotólisis de los dos isómeros constitucionales, en los cuales se determinó la formación de especies como CO, OCS, FCN y FSCN.

El compuesto FC(O)SCN en estado cristalino adopta una simetría molecular C_s , al igual que su isómero constitucional FC(O)NCS, sin embargo en este último se observó una ligera distorsión de la simetría molecular C_s , lo cual se atribuye a la pequeña barrera de rotación interna alrededor del enlace C-N y a las interacciones intermoleculares determinadas en la red cristalina.

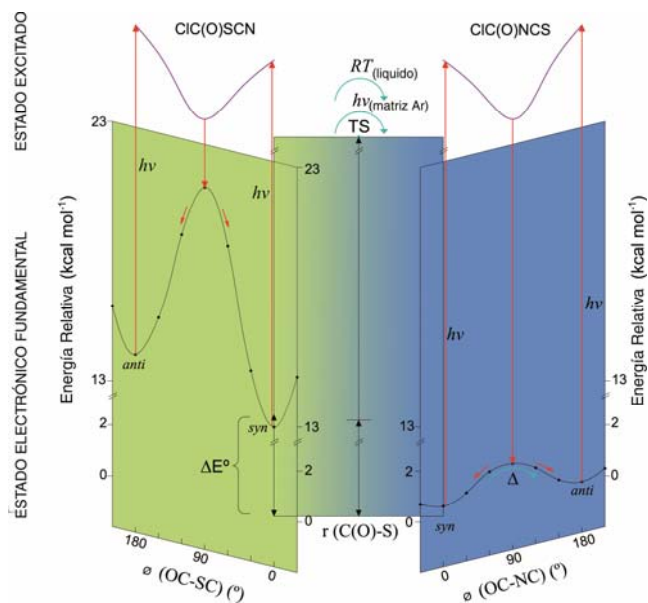
3.12 Referencias

- [1] A. Haas, H. Reinke, *Angew. Chem.* **1967**, 6, 705.
- [2] A. Haas, H. Reinke, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2718.
- [3] N. L. Campbell, C. J. Gillis, D. Klapstein, W. M. Nau, W. J. Balfour, S. G. Fougere, *Spectrochim. Acta* **1994**, 51A, 787.
- [4] H. Y. Xiao, Y. Xue, X. J. Xu, D. Q. Xie, G. S. Yan, *Acta Chim. Sin.* **2000**, 58, 414
- [5] A. H. Jubert, A. H. Villar, E. A. Castro, *J. Mol. Struct.* **1986**, 135, 15.
- [6] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1064.
- [7] C. O. Della Védova, *J. Raman Spectrosc.* **1989**, 20, 729.
- [8] R. M. Romano, C. O. Della Védova, R. Boese, *J. Mol. Struct.* **1999**, 513, 101.
- [9] C. O. Della Védova, *J. Raman Spectrosc.* **1989**, 20, 483.
- [10] C. O. Della Védova, A. Haas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 145.
- [11] D. Klapstein, W. M. Nau, *Spectrochim. Acta* **1994**, 50A, 307.
- [12] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [13] Etano.
- [14] D. H. Liskow, C. F. Bender, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5178.
- [15] S. E. Ulic, F. Di Napoli, A. Hermann, H. G. Mack, C. O. Della Védova, *J. Raman Spectrosc.* **2000**, 31, 909.
- [16] E. M. Coyanis, R. E. Rubio, K. I. Gobbato, H. G. Mack, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **1995**, 344, 45.
- [17] A. Ben Altabef, E. H. Cutin, C. O. Della Védova, *J. Raman Spectrosc.* **1991**, 22, 297.
- [18] C. O. Della Védova, E. L. Varetti, P. J. Aymonino, *Can. J. Spectrosc.* **1982**, 28, 107.
- [19] R. M. Romano, C. O. Della Védova, R. Boese, *J. Mol. Struct.* **1999**, 513, 79.
- [20] W. A. Seth Paul, G. Dijkstra, *Spectrochim. Acta.* **1967**, 23, 2861.
- [21] W. A. Seth-Paul, *J. Mol. Struct.* **1969**, 3, 403.

- [22] M. Bodenbinder, S. E. Ulic, H. Willner, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6441.
- [23] A. A. El-Bindary, P. Klaeboe, C. J. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 73.
- [24] G. O. Braathen, A. Gatial, P. Klaeboe, C. J. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 67.
- [25] R. Pong, T. D. Goldfarb, A. Krantz, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1978**, *82*, 9.
- [26] H. Dubost, *Chem. Phys.* **1976**, *12*, 139.
- [27] F. D. Verderame, E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 43.
- [28] V. I. Lang, J. S. Winn, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5270.
- [29] J. Jacobs, H. Willner, G. Pawelke, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5793.
- [30] T. Pasinszki, G. Bzásó, M. Krebsz, G. Tarczay, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9458.
- [31] M. Kotani, Y. Shigetomi, M. Imada, M. Oki, M. Nagaoka, *Heteroatom Chem.* **1997**, *8*, 35.
- [32] P. A. S. Smith, D. W. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3076.
- [33] D. Brodalla, R. D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, *J. Appl. Cryst* **1985**, *18*, 316.
- [34] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [35] L. R. Pirani, M. F. Erben, R. Boese, C. O. Della Védova, Manuscrito en preparación.

CAPITULO 4

Tio e Isotiocianato de Clorocarbonilo ClC(O)SCN – ClC(O)NCS



4. Tio e Isotiocianato de Clorocarbonilo: CIC(O)SCN – CIC(O)NCS

Como se comentó en el capítulo anterior, la generación (aunque sin aislamiento) del FC(O)SCN fue reportada por Haas y Reinke en 1967.^[1] En este mismo reporte se comentó que el derivado clorado, el tiocianato de clorocarbonilo CIC(O)SCN, no pudo ser obtenido y se advirtió de reacciones explosivas en los intentos de síntesis. Sin embargo, el mismo autor mejora el procedimiento y dos años más tarde informa el aislamiento de la molécula y reporta sus espectros de masas e infrarrojo.^[2] Posteriormente no se registran otros estudios sobre esta interesante molécula, por lo que en el presente trabajo de tesis se lleva a cabo su caracterización utilizando las espectroscopias IR (gas, matriz de Ar), Raman (líquido, sólido), UV (Gas) y RMN (¹³C) en combinación con cálculos químico cuánticos. Además, considerando la isomería de enlace observada para su derivado fluorado, se estudió este proceso en fase gaseosa y líquida mediante espectroscopía vibracional (IR y Raman). Por otro lado, teniendo en cuenta las bandas de absorción molecular en su espectro UV, se realizó un estudio fotoquímico del compuesto aislado en matrices de argón a baja temperatura, utilizando radiación UV-vis. Además la existencia de dos conformaciones estables permitió la evaluación de la diferencia de entalpía entre ellas, mediante la determinación de los espectros IR medidos a diferentes temperaturas.

La obtención del isómero de enlace, el isotiocianato de clorocarbonilo CIC(O)NCS, fue reportada en 1981 por Bunnenberg^[3] conjuntamente con sus espectros IR (líquido), UV (en hexano), masas y RMN (¹³C). En 1995, fue caracterizado vibracionalmente a partir de sus espectros IR y Raman,^[4] estudio del cual se derivó que este compuesto presentaría dos conformaciones estables alrededor del enlace C–N (*syn* y *anti*). Posteriormente, la asignación de los modos fundamentales de vibración fue refinada a partir de las distribuciones de energía potencial vibracional para los dos confórmeros.^[5] Considerando la información disponible, se abordó el estudio de esta molécula con la finalidad de complementar el análisis vibracional existente y evaluar el comportamiento termodinámico y fotolítico del compuesto aislado en matrices de argón a bajas temperaturas.

4.1 Síntesis

El **tiocianato de clorocarbonilo**, **CIC(O)SCN**, fue sintetizado mediante la reacción entre el cloruro de clorocarbonilsulfenilo, **CIC(O)SCL**, y cianuro de plata, **AgCN**, (ecuación 4.1) siguiendo el método propuesto en la literatura,^[2] con ciertas modificaciones en el procedimiento.



Para esto, se colocaron 3,3 g de **AgCN** en una trampa de reacción la que se conectó a una línea de vacío para secar el **AgCN** a 50°C durante 2 horas. Luego se condensó en la misma trampa 1,0 g de **CIC(O)SCL**, se homogeneizó la mezcla y se colocó la trampa en un baño de etanol enfriado a -10°C. Se dejó reaccionar durante 18 horas y la temperatura final del baño alcanzada fue de aproximadamente 10°C.

Una vez completado el tiempo de reacción, se condensaron los compuestos volátiles generados en otra trampa, los cuales se destilaron fraccionadamente a presión reducida. Para esto se mantuvieron las trampas de destilación a -50, -90 y -196 °C. El **CIC(O)SCN** quedó retenido en la primera trampa (-50 °C, sólido blanco) junto con una pequeña cantidad de **CIC(O)SCL** (líquido). Para eliminar este reactivo se conectó la trampa de -50 °C a una enfriada a -196 °C y se realizó vacío dinámico hasta observar únicamente la presencia del sólido blanco. El rendimiento de la reacción de aproximadamente 30% puede ser mejorado si el **CIC(O)SCL** remanente se recicla nuevamente y se repite la reacción.

El **isotiocianato de clorocarbonilo**, **CIC(O)NCS**, fue sintetizado según el método reportado en la literatura,^[3] también con algunas modificaciones. El método original propone la reacción entre el tiocianato de amonio, **NH₄SCN**, y cloruro de oxálilo, **CIC(O)C(O)Cl**, usando **SO₂** como solvente. Como producto de esta reacción se obtiene isotiocianato de clorooxálilo **CIC(O)C(O)NCS**, el mismo que se decarbonila posteriormente a 85 °C, para dar el **CIC(O)NCS**. En el procedimiento de síntesis modificado, se utilizó tiocianato de plata **AgSCN** y la reacción fue realizada en ausencia de solvente (ecuaciones. 4.2 y 4.3).



Se colocaron 1,3 g de AgSCN (8 mmoles) en una trampa de reacción, los que se secaron a 50 °C durante 2 horas. Posteriormente se condensó en esta trampa 1,0 g de CIC(O)C(O)Cl (8 mmoles), el cual fue previamente purificado en vacío por el método de destilación trampa- trampa. La mezcla homogenizada se dejó reaccionar a 0 °C durante 15 horas. A continuación se llevó la trampa a temperatura ambiente, se agregó rápidamente 0,1 g de carbón activado seco, se enfrió a -196 °C y se evacuó en la línea de vacío. La trampa se calentó a 80 °C durante 6 horas para producir la decarbonilación.

Los productos de reacción fueron separados por el método de destilación a presión reducida, para lo cual se mantuvieron las trampas de la línea de vacío a -45, -100 y -196 °C. El CIC(O)NCS quedó retenido en la trampa de -45 °C con una pequeña cantidad de CIC(O)C(O)Cl (ligeramente más volátil). Los productos de la trampa a -45 °C fueron destilados nuevamente, utilizando temperaturas de -33, -90 y -196 °C, quedando el CIC(O)NCS puro en la primera trampa (-33 °C). El rendimiento de la reacción fue de aproximadamente 80%.

El curso de las reacciones fue seguido mediante espectroscopia infrarroja en fase gaseosa. La descripción de las características y/o síntesis de los reactivos se informan en el Anexo I.

4.2 Propiedades físicas

CIC(O)SCN y CIC(O)NCS son líquidos transparentes a temperatura ambiente con olor característico a sustancias azufradas. El CIC(O)SCN funde a -6 °C y la presión de vapor es de 8 mbar a 15 °C, no se pudo determinar la curva de presión de vapor de este compuesto debido a su rápida descomposición producida por los incrementos continuos de temperatura. Por otro lado, su isómero de enlace, el CIC(O)NCS, funde a -89 °C,^[3] y la curva de presión de vapor de este compuesto se presenta en la Figura 4.1. En el intervalo de temperatura de -54 °C - 20 °C, la presión de vapor de CIC(O)NCS se

describe según la ecuación $\ln p = -4649,8 (1/T) + 11,99$ (p [Atm], T [K]), la cual permitió calcular el punto de ebullición normal extrapolado de $114,8\text{ }^\circ\text{C}$.

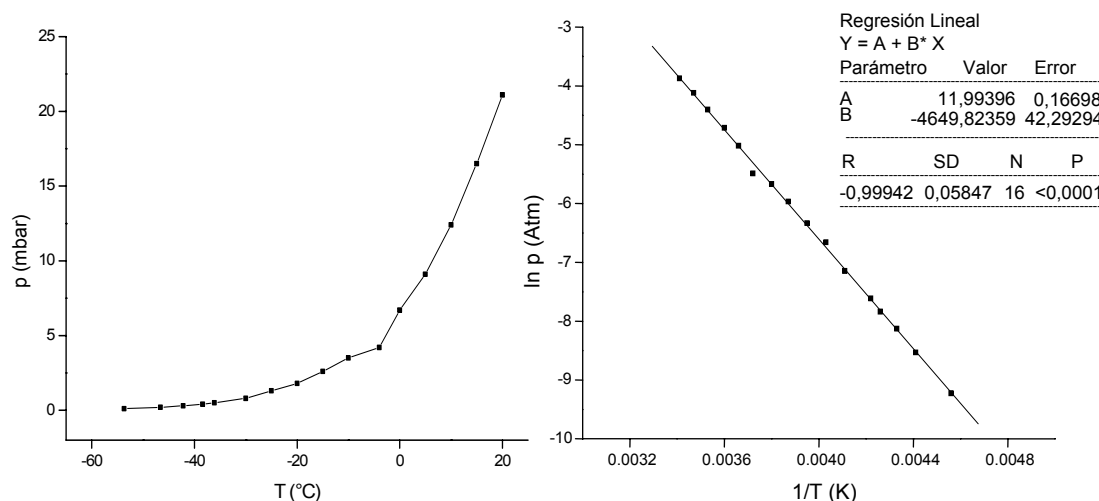


Figura 4.1. Variación de la presión de vapor de CIC(O)NCS con la temperatura (izquierda). Gráfica de Clausius-Clapeyron para la presión de vapor del CIC(O)NCS (derecha).

CIC(O)SCN y CIC(O)NCS en estado líquido son sensibles si son expuestos a condiciones ambientales normales, descomponiendo a temperatura ambiente, incluso en vacío. El CIC(O)SCN en pocos minutos se desproporciona, apreciándose claramente la formación de un sólido naranja atribuido a la segregación de azufre elemental y a la formación de polímeros del tipo $(\text{SCN})_n$. En el proceso de descomposición del CIC(O)SCN también fue detectada la formación de sustancias volátiles tales como sulfuro de carbonilo, OCS, y fosgeno $\text{C}(\text{O})\text{Cl}_2$, así como también, la evolución a otros compuestos tales como CIC(O)NCS y posiblemente SCNC(O)SCN. Debido a esto el CIC(O)SCN y CIC(O)NCS deberían ser manipulados en recipientes de vidrio, refrigerados continuamente y evitando en lo posible llevarlos a temperatura ambiente. Por otro lado, los dos compuestos son bastante estables en fase gaseosa, inclusive si son calentados a $100\text{ }^\circ\text{C}$, siempre que se usen recipientes de vidrio pyrex perfectamente secos, debido a que imperceptibles cantidades de humedad y el uso de otros materiales (acero inoxidable) catalizan su descomposición.

Las sustancias deben ser almacenadas en ampollas de vidrio selladas al vacío en nitrógeno líquido.

4.3 Espectros de resonancia magnética nuclear

La medida de los espectros de RMN de ^{13}C de ClC(O)SCN y ClC(O)NCS fueron realizados a baja temperatura ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$), considerando su inestabilidad. Para esto se usaron muestras de las sustancias contenidas en tubos de vidrio de 4 mm de diámetro sellados a la llama y en vacío, los que se colocaron dentro de tubos de RMN de 5 mm de diámetro y usando como referencia CD_3OD .

El espectro de RMN de ^{13}C determinado para ClC(O)SCN se muestra en la Figura 4.2, el mismo presentó dos señales de multiplicidad 1 (singletes), con desplazamientos químicos a 158,9 ppm y 105,6 ppm asignados a los carbonos de los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$, respectivamente. Adicionalmente se observa una señal a menor desplazamiento que la asignada al carbono del grupo SCN, la cual corresponde a una impureza producto de la descomposición del ClC(O)SCN durante la manipulación de la sustancia previa a la medida. Para el ClC(O)NCS se reportaron los valores de desplazamientos químicos de 140,5 ppm y 154,2 ppm para los grupos carbonilo e isotiocianato $\text{N}=\text{C}=\text{S}$,^[3] respectivamente, los cuales coincidieron con los obtenidos en este trabajo.

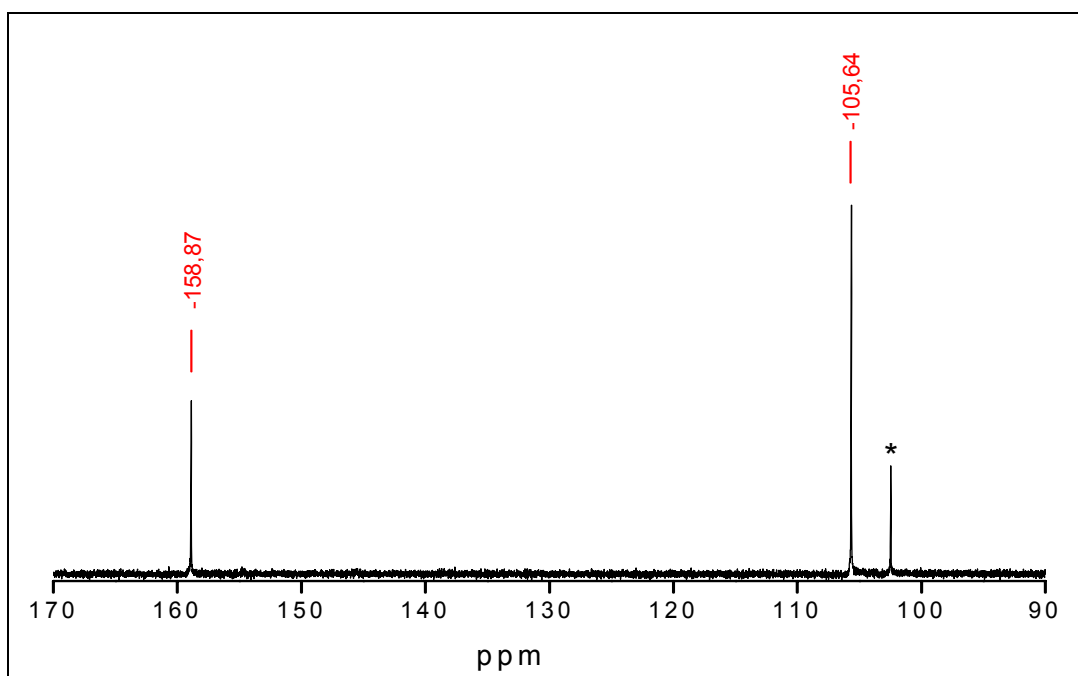


Figura 4.2. Espectro RMN de ^{13}C de ClC(O)SCN. *Impureza

4.4 Espectros UV-visible

Los espectros de absorción UV-visible de ClC(O)SCN y ClC(O)NCS medidos en fase gaseosa, en la región espectral comprendida entre los 190 y 700 nm se presentan en la Figura 4.3. En el espectro de ClC(O)SCN se observa una banda de absorción de mediana intensidad a 218 nm. A partir de 206 nm y hacia menores longitudes de onda, se observa una absorción de mayor intensidad cuyo máximo se localizaría por debajo de 190 nm. La absorción que aparece a mayores longitudes de onda (218 nm), correspondería a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del grupo SCN, mientras que la probable banda ubicada por debajo del rango espectral medido ($\lambda < 190$ nm) sería debida a la transición de mayor energía $\pi_{\text{C=O}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$. Por otro lado, un espectro de absorción molecular similar se observa para el caso del ClC(O)NCS , pero desplazado hacia el rojo. La banda intensa con absorción máxima a 197 nm se atribuye a la transición electrónica $\pi_{\text{C=O}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$. La banda de absorción poco intensa cuyo máximo se encuentra a 262 nm, se atribuye a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del grupo NCS, por comparación con sus equivalentes oxigenados, los isocianatos, que presentan espectros similares.^[6]

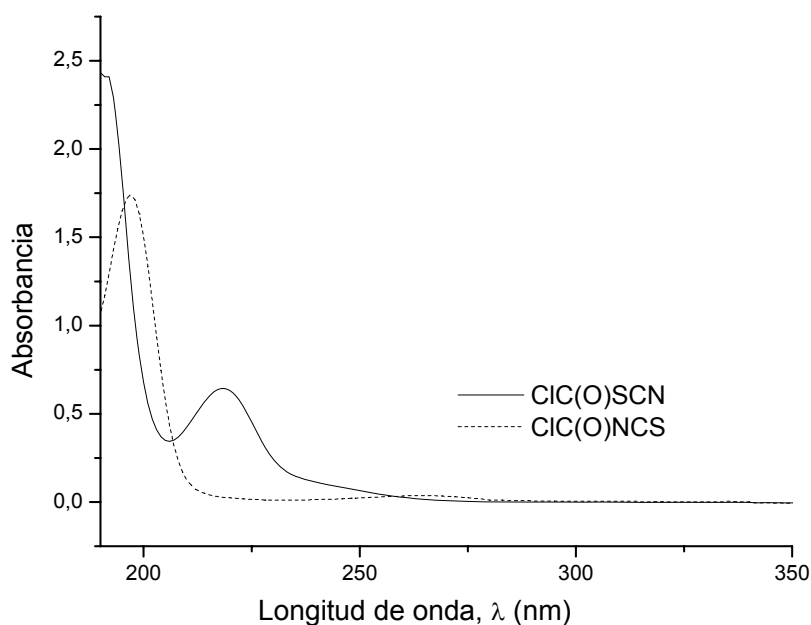


Figura 4.3. Espectro UV-visible de ClC(O)SCN (1 mbar, trazo continuo) y ClC(O)NCS (0,1 mbar, trazo entrecortado) en fase gaseosa.

4.5 Estudio teórico químico-cuántico

Con el fin de determinar las preferencias conformacionales de las moléculas de CIC(O)SCN y de CIC(O)NCS, se obtuvieron las curvas de energía potencial variando los ángulos diedros $\phi(\text{OC-ZC})$ ($Z = \text{S}$ o N) cada 30° , entre 0 y 180° (Figura 4.4). Curvas similares resultaron para cada molécula utilizando distintos niveles de cálculo, HF/6-31G(g), MP2/6-311+G(d) y B3LYP/6-311+G(3df), en las cuales para los dos compuestos se observan dos mínimos globales que corresponden a las orientaciones *syn* ($\phi(\text{OC-ZC})=0^\circ$) y *anti* ($\phi(\text{OC-ZC})=180^\circ$). Los máximos equivalen a estados de transición en los cuales los ángulos diedros toman valores de 90° (*gauche*).

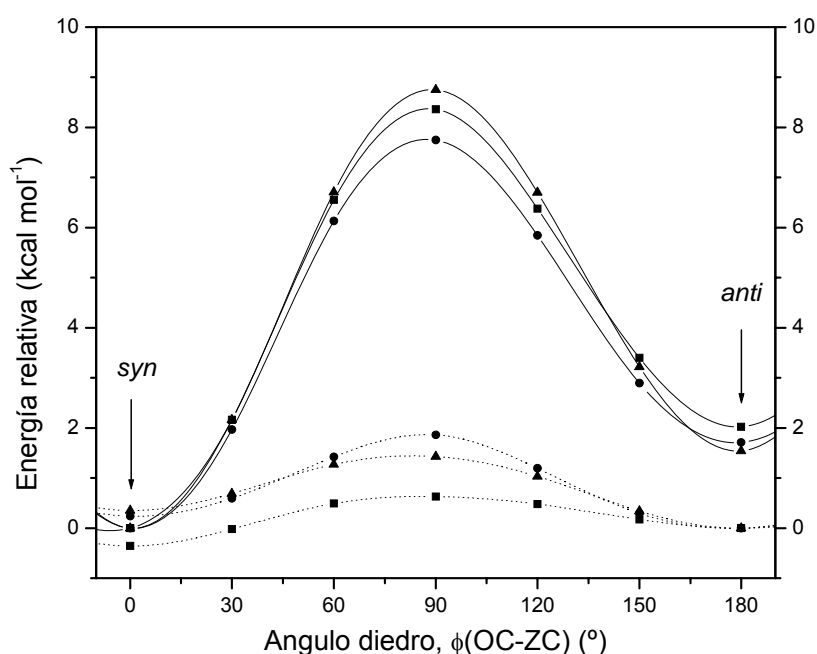


Figura 4.4. Curvas de energía potencial para el CIC(O)SCN (trazo continuo) y CIC(O)NCS (trazo entrecortado) en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{OC-ZC})$ ($Z = \text{S}, \text{N}$) obtenidas a distintos niveles de cálculo (■ HF/6-31G(d), ● MP2/6-311+G(d) y ▲ B3LYP/6-311+G(3df)).

Se realizaron los cálculos de optimización geométrica a distintas aproximaciones teóricas utilizando las estructuras de las formas estables *syn* y *anti* como parámetros geométricos de entrada, cuyos resultados se listan en la Tabla 4.1. Todos los cálculos predicen estructuras planas para los dos compuestos (simetría C_s). Los valores de energía relativa entre estos mínimos energéticos muestran que la conformación *syn* es la forma más estable para el CIC(O)SCN y que la diferencia de energía con respecto a la

forma *anti* es de $1,69 \text{ kcal mol}^{-1}$ (MP2/6-311+G(d)). Lo contrario sucede con el isómero de enlace CIC(O)NCS, para el cual la conformación más estable es la *anti*, y la diferencia de energía con respecto a la forma *syn* es de aproximadamente $0,26 \text{ kcal mol}^{-1}$ para el mismo nivel de cálculo. Las estructuras optimizadas y las energías relativas de los conformeros rotacionales determinados para el CIC(O)SCN y CIC(O)NCS se muestran en la Figura 4.5.

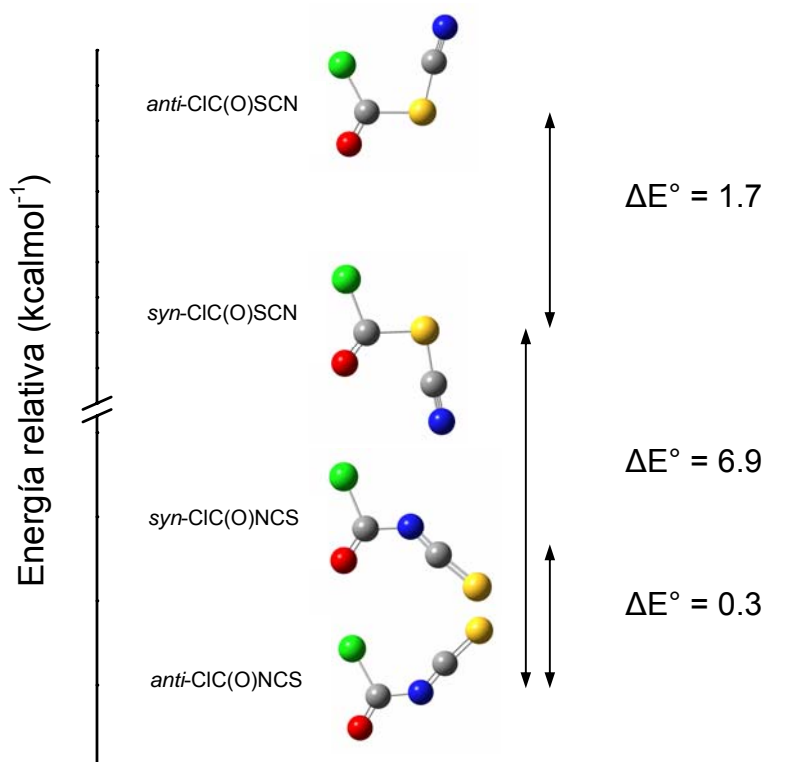


Figura 4.5. Estructuras optimizadas y energías relativas entre los conformeros *syn* y *anti* del CIC(O)SCN y CIC(O)NCS calculadas con el método MP2/6-311+G(d).

A partir de los valores de energía libre de Gibbs calculados, $\Delta G^\circ = G^\circ_{anti} - G^\circ_{syn} = 1,59 \text{ kcal mol}^{-1}$ (MP2/6-311+G(d)) y utilizando la ecuación de Boltzmann (ecuación 2.3) se estima para el CIC(O)SCN una población aproximada de 94% de la forma *syn* y 6% de la forma de mayor energía *anti* a 25 °C. Para el caso de CIC(O)NCS ($\Delta G^\circ = G^\circ_{syn} - G^\circ_{anti} = 0,30 \text{ kcal mol}^{-1}$) se espera una distribución poblacional de 63% de la forma *anti* y 37% de la conformación de mayor energía *syn* a 25 °C. Estos valores están de acuerdo con la menor proporción a esperada temperatura ambiente para la forma menos estable (*anti*-CIC(O)SCN (7%) y *syn*-CIC(O)NCS (37%)), la que aumenta a 16% y 42%, respectivamente, si el equilibrio conformacional es calculado a 200°C. Estos

valores de distribución poblacionales estarían próximos a los determinados experimentalmente a partir de los espectros IR de los compuestos aislados en matrices de Ar (sección 4.6) calentados a distintas temperaturas antes de depósito.

Tabla 4.1. Diferencias energéticas (kcal mol^{-1}) entre las conformaciones *syn* y *anti* y estado de transición rotacional TS de CIC(O)SCN y CIC(O)NCS obtenidas a distintos niveles de aproximación teórica y relativos a la conformación más estable (*syn*-CIC(O)SCN y *anti*-CIC(O)NCS).

Modelo	ΔE°	ΔH°	ΔG°	$\Delta E^\circ(\text{TS})$	$E_{a_{anti \text{ al } syn}}$
CIC(O)SCN					
HF/6-31G(d)	1,99	1,99	1,87	8,19	6,20
HF/6-311+G(d)	1,94	1,95	1,80	7,80	5,86
HF/6-311+G(3df)	1,75	1,74	1,65	8,36	6,61
B3LYP/6-31G(d)	1,56	1,55	1,53	8,38	6,82
B3LYP/6-311+G(d)	1,53	1,52	1,48	7,94	6,41
B3LYP/6-311+G(3df)	1,55	1,52	1,52	8,57	7,02
B3LYP/aug-cc-pVTZ	1,67	1,64	1,64	8,47	6,80
MP2/6-31G(d)	2,01	2,01	1,93	8,44	6,43
MP2/6-311+G(d)	1,69	1,69	1,59	7,58	5,89
CBS-QB3	1,44	1,44	1,43	8,04	6,60
CIC(O)NCS					$E_{a_{syn \text{ al } anti}}$
HF/6-31G(d)	-0,33	-0,35	-0,17	0,61	0,93
HF/6-311+G(d)	-0,12	-0,13	0,00	0,60	0,72
HF/6-311+G(3df)	0,21	0,22	0,22	0,82	0,61
B3LYP/6-31G(d)	0,14	0,13	0,18	1,39	1,25
B3LYP/6-311+G(d)	0,19	0,19	0,19	1,24	1,05
B3LYP/6-311+G(3df)	0,35	0,36	0,35	1,34	0,99
B3LYP/aug-cc-pVTZ	0,45	0,46	0,43	1,36	0,91
MP2/6-31G(d)	0,07	0,06	0,13	1,64	1,58
MP2/6-311+G(d)	0,26	0,27	0,30	1,73	1,47
CBS-QB3	0,52	0,52	0,52	1,08	0,57

Por otro lado, los cálculos de frecuencias armónicas realizados sobre las estructuras optimizadas para las formas *syn* y *anti* de los compuestos CIC(O)SCN y

CIC(O)NCS con distintos niveles de cálculos, no presentaron frecuencias negativas, lo que confirma que estas orientaciones geométricas efectivamente son estructuras estables. Los valores de frecuencias e intensidades calculadas concuerdan con los valores determinados experimentalmente y se presentan en la Tabla 4.2. Los espectros calculados para los dos compuestos se muestran en la sección 4.6.2 y 4.6.4, considerando las poblaciones conformacionales calculadas anteriormente (a 25 °C).

4.6 Estudio vibracional y conformacional (IR-Raman)

Como se mencionó anteriormente, el compuesto CIC(O)SCN fue obtenido previamente por Haas y Reinke,^[2] quienes informaron valores de algunas frecuencias de absorción IR en fase gaseosa. Sin embargo hasta la fecha no se ha reportado ningún estudio vibracional respecto a este compuesto, ni tampoco en relación a la presencia del equilibrio conformacional, por lo cual en esta sección se aborda un estudio detallado, utilizando la espectroscopia infrarroja (gas y matrices de Ar y N₂ a temperaturas criogénicas) y Raman (líquido y sólido). Los cálculos de las frecuencias armónicas (B3LYP/6-311+G(3df)), las distribuciones de energía potencial P.E.D. (Asym40) y de información sobre moléculas similares permitió la asignación de los modos normales de vibración. Para el caso del CIC(O)NCS existen estudios vibracionales previos,^[4] en los cuales se asignaron los espectros de infrarrojo (gas) y Raman (líquido) del compuesto y se reportó el equilibrio conformacional *syn/anti* en fase gaseosa, por lo que para esta molécula se complementó este análisis mediante espectroscopia infrarroja del compuesto aislado en matrices de Ar y N₂, a temperaturas criogénicas.

4.6.1 Espectros IR y Raman de CIC(O)SCN

Los espectros IR (gas) y Raman (líquido) para el CIC(O)SCN se muestran en la Figura 4.6. Los números de ondas (cm⁻¹) e intensidades, experimentales y teóricas, se presentan en la Tabla 4.2. La definición de las coordenadas internas de simetría y la distribución de energía potencial vibracional, PED, se detallan en el Anexo III.

Los cálculos químico cuánticos para el CIC(O)SCN predicen una estructura plana (simetría C_s) y por lo tanto $3N - 6 = 12$ modos fundamentales de vibración, $2N -$

3 = 9 de simetría A' (en el plano) y N – 3 = 3 de simetría A'' (fuera del plano), todos activos en infrarrojo y Raman.

Como característica distintiva de compuestos tiocianato, el estiramiento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ aparece en la zona cercana a 2200 cm^{-1} y es asignado a la banda más intensa del espectro Raman (líquido) a 2182 cm^{-1} , la cual no fue observada en el espectro infrarrojo del gas. Este mismo modo vibracional aparece a frecuencias muy cercanas en moléculas que contienen el grupo SCN en su estructura (2166 cm^{-1} , CCl_3SCN ;[7] 2172 cm^{-1} , CCl_2FSCN [8] y 2189 cm^{-1} , CF_3SCN [9]). En el espectro infrarrojo (gas) se observa una banda de absorción intensa centrada en 1819 cm^{-1} , la cual es asignada al estiramiento carbonílico $\nu(\text{C}=\text{O})$. Además, en este mismo espectro la absorción más intensa centrada en 819 cm^{-1} se asigna al estiramiento antisimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-S})$ del conformero más estable (*syn*), teniendo en cuenta la posición de la banda y los cálculos teóricos. Además, se observa una banda de menor intensidad a 878 cm^{-1} , la cual es atribuida a $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-S})$ del conformero de mayor energía (*anti*). La diferencia de frecuencias ($\Delta\nu$) entre los dos conformeros es de 59 cm^{-1} y está de acuerdo con el valor calculado de $\Delta\nu = 52\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP/6-311+G(3df)). Así mismo, la diferencia de frecuencias calculadas para el estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$, correspondiente a los dos conformeros es de $\Delta\nu = 36\text{ cm}^{-1}$, el cual se corresponde con el valor experimental de $\Delta\nu = 39\text{ cm}^{-1}$, si se atribuye al conformero *anti* el hombro sobre la banda observado a 1780 cm^{-1} en el espectro IR (gas). Los estiramientos $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-S})$ en el compuesto precursor de similar estructura, CIC(O)SCl .^[10] aparecen a 1809 cm^{-1} y 818 cm^{-1} , respectivamente.

Los cálculos teóricos predicen intensidades infrarrojas débiles para el caso de los estiramientos $\nu(\text{S-C})$ y $\nu(\text{C-S})$ y una intensidad Raman media para el $\nu(\text{C-S})$, lo cual coincide con las intensidades de las bandas asignadas a estos modos vibracionales a 680 cm^{-1} y 590 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del gas y a 687 cm^{-1} y 594 cm^{-1} en el espectro Raman del líquido, respectivamente. La banda débil observada a 590 cm^{-1} en el espectro infrarrojo (gas) se atribuye a la deformación fuera del plano, $\text{oop}(\text{CO})$, que es el único modo de simetría A'' observado, ya que los cálculos teóricos predicen intensidades muy bajas para los modos $\text{oop}(\text{CN})$ y $\tau(\text{OCSC})$ y una frecuencia de 76 cm^{-1} , fuera del rango de medida, para el último modo.

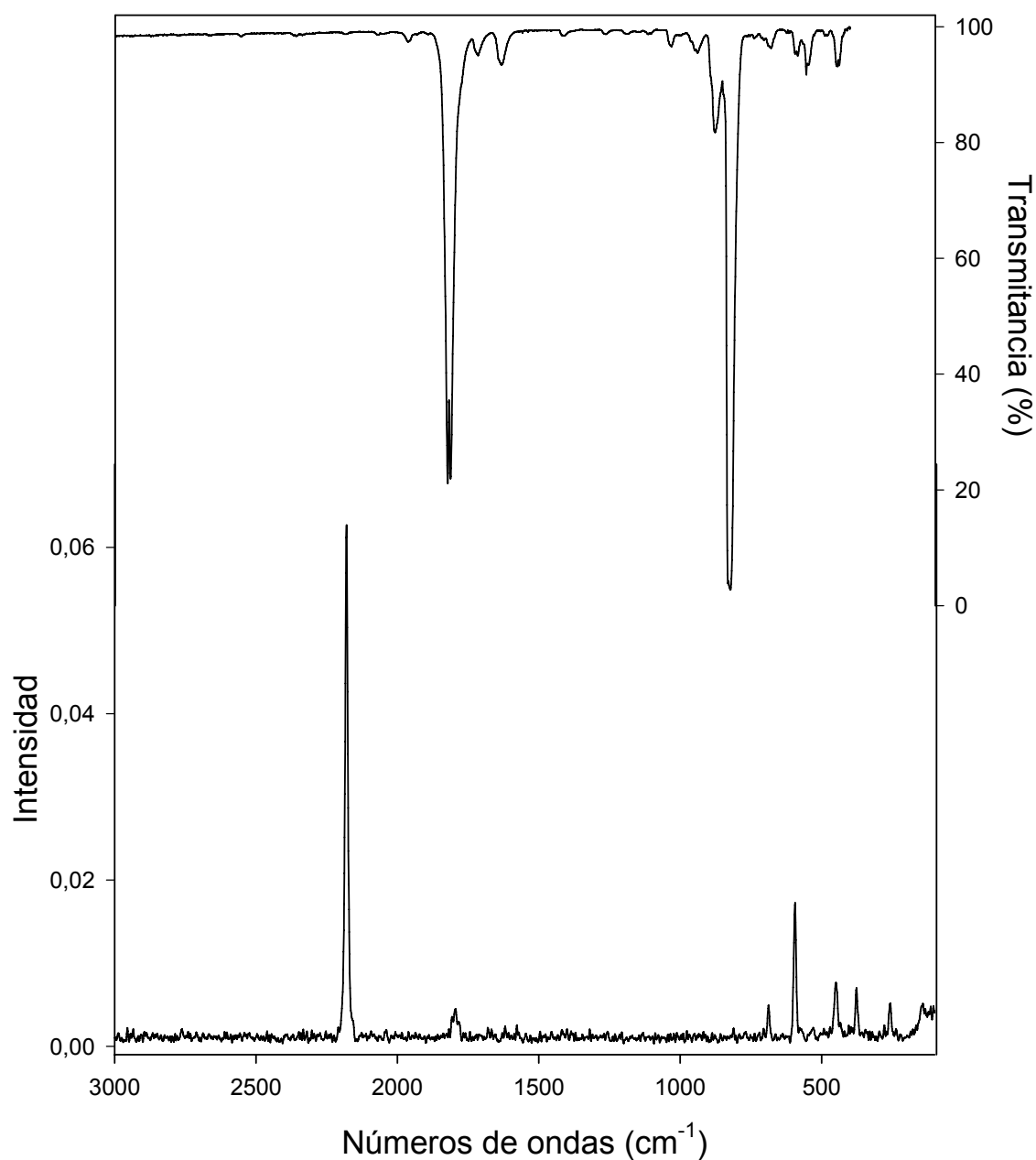


Figura 4.6. Espectros vibracionales de ClC(O)SCN a 25 °C. Espectro FTIR del compuesto en estado gaseoso contenido en una celda de 20 cm de longitud con ventanas de Si, 1mbar de presión y 2.0 cm^{-1} de resolución (trazo superior). Espectro Raman del líquido contenido en un tubo de vidrio de 4 mm de diámetro medido con 300mW de potencia (trazo inferior).

Tabla 4.2. Frecuencias experimentales, teóricas (cm^{-1}) y asignación de los modos vibracionales de CIC(O)SCN

Modo	Experimental				Calculado ^[c]		Asignación ^[d] (P.E.D.) ^[e] / Simetría
	IR		Raman		<i>syn</i>	<i>anti</i>	
	Gas ^[a]	Matriz Ar ^[b]	Líquido ^[b]	Sólido			
ν_1			2182 (100)	2183	2279 (3)	2272 (4)	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (93) / (A')
ν_2	1819 (f), (B), $\Delta\text{PR}=10$ 1780 (md)	1807,7 (43) 1776,4 (0,5) 1765,9 (0,3)	1796 (5)	1778	1865 (265)	1829 (377)	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (93) / (A')
	1716 (md)	1710,4 (0,3)					$2\nu_2$
	1633 (md)	1620,0 (0,9)					
	1033 (md)	1035,3 (0,3)					
	940 (md)						
		889,1 (0,9) 880,2 (0,3)					
ν_3	878 (d) 819 (mf) (A), $\Delta\text{PR}=9$	868,1 (3,6) 820,8 (100,0) 815,0 (12,2)			801 (452)	853 (326)	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$ (30) / (A'), $\nu(\text{C}(\text{O})-\text{S})$ (23) / (A') ó $\nu_{\text{as}}(\text{Cl}-\text{C}-\text{S})$ / (A')
ν_4	680 (md)	684,2 (0,4)	687 (6)	692	700 (4)	707 (13)	$\nu(\text{S}-\text{C}(\text{N}))$ (85) / (A')
ν_5		591,8 (0,5)	594 (26)	598	589 (2)	565 (3)	$\nu(\text{C}(\text{O})-\text{S})$ (43), $\nu(\text{Cl}-\text{C})$ (19), $\delta(\text{CSC})$ (17) / (A')
ν_6	556 (md)	554,4 (0,7)			560 (3)	522 (10)	oop(CO) (84), $\tau(\text{OCSC})$ (16) / (A'')
ν_7	443 (md)	444,4 (1,0)	449 (10)	453	443 (13)	452 (17)	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$ (51), $\delta(\text{CICO})$ (19), $\delta(\text{SCN})$ (17) / (A')
ν_8					404 (2)	402 (2)	oop(CN) (94) / (A'')
ν_9			377 (9)		373 (0)	393 (0)	$\delta(\text{SCN})$ (36), $\nu(\text{C}(\text{O})-\text{S})$ (27), $\delta(\text{CICO})$ (18) / (A')
ν_{10}			257 (7)		254 (1)	279 (2)	$\delta(\text{CICS})$ (60) / (A')
ν_{11}			141 (6)		120 (3)	128 (5)	$\delta(\text{CSC})$ (51), $\delta(\text{SCN})$ (26), $\delta(\text{CICS})$ (19) / (A')
ν_{12}					76 (2)	68 (5)	$\tau(\text{OCSC})$ (90) / (A'')

^[a] mf, muy fuerte; f, fuerte; d, débil; md, muy débil; h, hombro. Tipo de contorno de banda entre paréntesis. Separación ΔPR (en cm^{-1}). ^[b] Intensidad relativa entre paréntesis.

^[c] Frecuencias IR calculadas (B3LYP/6-311+G(3df)) en cm^{-1} e intensidades en km mol^{-1} entre paréntesis. ^[d] ν , δ , τ y oop, representan modos de estiramiento, deformación, torsión y fuera del plano, respectivamente. ^[e] Contribuciones (%) de la distribución de energía potencial (P.E.D.) están dadas entre paréntesis.

Por otro lado, es interesante notar la presencia de una banda poco intensa ubicada a 1633 cm^{-1} (IR gas), la cual es asignada al primer sobretono ($2\nu_3$) del estiramiento $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-S})$, lo que sugiere la posibilidad de una interacción por resonancia de Fermi con el estiramiento C=O . Una situación similar fue reportada para el caso de ClC(O)SCl , en el cual el mencionado sobretono se observó a 1621 cm^{-1} .^[10] La corrección de los números de ondas de los modos en resonancia fue realizada mediante la ecuación propuesta en la literatura (ecuación 4.4),^[11] donde ν_a y ν_b son los números de ondas de las bandas con intensidades respectivas I_a e I_b y los valores de ν° resultan ser los números de ondas de las vibraciones no perturbadas. De esta manera, el estiramiento $\nu(\text{C=O})$ y el sobretono ($2\nu_3$) no perturbados se estiman en 1810 cm^{-1} y 1642 cm^{-1} , respectivamente.

$$(4.4) \quad \nu_{\pm}^{\circ} = \frac{(\nu_a + \nu_b)}{2} \pm \frac{(\nu_a - \nu_b)}{2} \left(\frac{I_a - I_b}{I_a + I_b} \right)$$

En la Figura 4. 7 se presenta una ampliación del espectro IR del ClC(O)SCN en fase gaseosa en la zona carbonílica y la representación de los ejes principales de inercia para el conformero más estable (*syn*). La observación detallada del espectro IR muestra la presencia de contornos de bandas perpendiculares tipo B para el $\nu(\text{C=O})$, tipo C para el deformación fuera del plano *oop*(ClCO) y a paralela tipo A en el modo $\nu_{\text{as}}(\text{C-Cl-S})$. A partir de los momentos principales de inercia ($I_A = 118,1 \times 10^{-40}$, $I_B = 581,3 \times 10^{-40}$ e $I_C = 699,4 \times 10^{-40}\text{ g.cm}^2$) evaluados para la forma *syn* y considerando los valores de las constantes rotacionales calculadas con el método B3LYP/6-311++G(3df), se clasifica el compuesto como trompo cuasi simétrico prolado. Los ejes principales de inercia se intersecan cerca del centro del enlace C(O)-S , los ejes A y B se encuentran en el plano y el eje C se dispone perpendicular a este. Por ende, el estiramiento carbonílico C=O con una distribución de energía potencial cercana al 100 % hacia la coordenada normal correspondiente, genera un cambio en el momento dipolar en dirección casi paralelo al eje B, por lo cual se esperaría una banda con contorno aproximado tipo B (aunque formalmente banda tipo perpendicular), situación que se confirma claramente en el espectro infrarrojo de la sustancia en estado gaseoso. (Figura 4.7).

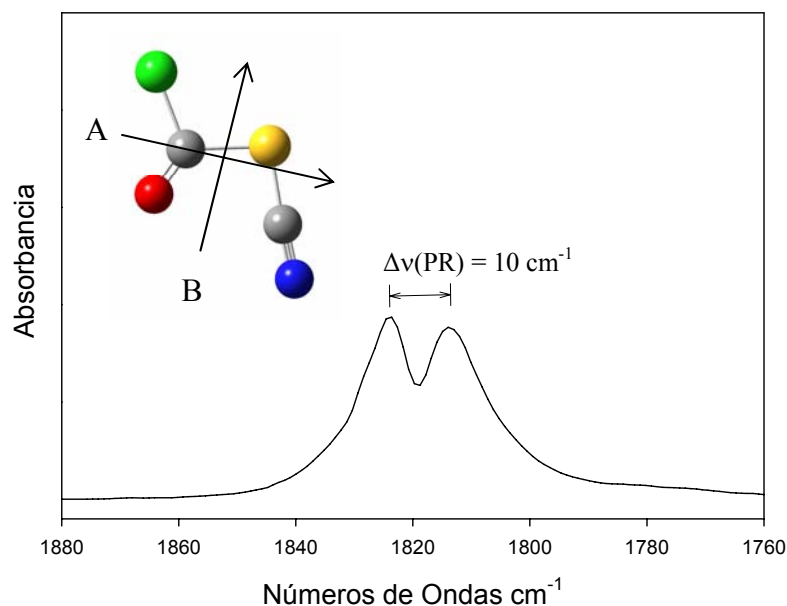


Figura 4. 7. Espectro IR de CIC(O)SCN (gas) en la región de 1880 a 1760 cm^{-1} y representación de los ejes principales de inercia para el *syn*-CIC(O)SCN.

A partir de los momentos de inercia se determinaron las separaciones entre las ramas P y R ($\Delta(\text{PR})$ en cm^{-1}) para bandas paralelas (contorno tipo A), bandas perpendiculares (contorno tipo B y C) y bandas híbridas, según el procedimiento reportado en la literatura.^[12] Los valores obtenidos fueron de $9,9 \text{ cm}^{-1}$ (tipo A), $8,3 \text{ cm}^{-1}$ (tipo B) y $14,9 \text{ cm}^{-1}$ (tipo C), respectivamente. Los cuales concuerdan con las separaciones experimentales de las bandas correspondientes al estiramiento carbonílico ($\Delta(\text{PR}) = 10 \text{ cm}^{-1}$, tipo B) y estiramiento antisimétrico C-Cl-S ($\Delta(\text{PR}) = 9 \text{ cm}^{-1}$, tipo A), situación que confirma la asignación realizada. Los valores calculados de los momentos de inercia, los parámetros moleculares y las separaciones $\Delta(\text{PR})$ para los dos conformeros estables de CIC(O)SCN se resumen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Momentos principales de inercia ($\text{g}\cdot\text{cm}^2$), parámetros moleculares y separaciones PR (cm^{-1}) calculados para CIC(O)SCN.

Confórmero	I_A	I_B	I_C	K	ρ^*	$\Delta\nu(\text{PR})$	$\Delta\nu(\text{PR})$	$\Delta\nu(\text{PR})$
	$\times 10^{-40}$	$\times 10^{-40}$	$\times 10^{-40}$			(II, A)	(\perp , B)	(\perp , C)
<i>syn</i>	118,1	581,3	699,4	-0,917	4,092	9,9	8,3	14,9
<i>anti</i>	221,5	395,3	616,8	-0,372	1,143	12,0	9,3	18,1

II: Bandas paralelas y \perp perpendiculares en relación al eje A

4.6.2 Espectros FTIR de CIC(O)SCN aislado en matrices de Ar a temperaturas criogénicas.

Según lo comentado anteriormente, los espectros IR de CIC(O)SCN en fase gaseosa sugieren la existencia del compuesto en sus dos conformaciones estables, *syn* y *anti*. Sin embargo, el estiramiento C=O del conformero *anti* no se observa como una banda bien resuelta y se asignó a un hombro observado en la absorción principal, por su coincidencia con la separación entre ambos modos predicha por los cálculos químico-cuánticos. En estos casos es especialmente útil el análisis por espectroscopia IR del compuesto aislado en matrices de gases inertes a bajas temperaturas, debido a que se puede congelar el equilibrio conformacional de la fase gaseosa (si se cumplen ciertas condiciones)^[13]. Además, los espectros IR obtenidos en estas condiciones generan bandas de absorción muy agudas, lo que facilita la identificación y asignación de los modos vibracionales de los conformeros. La determinación de parámetros termodinámicos permite también evaluar la estabilidad del equilibrio conformacional y en ciertos casos su proporción relativa.

Para ello se prepararon diluciones de CIC(O)SCN en argón (1:1000) por el método de mezcla directa y se depositó por el método de pulsos, sobre la ventana enfriada a 16 K. Los espectros IR de CIC(O)SCN (gas, aislado en Ar sólido y calculado) se muestran en la Figura 4.8. Los números de ondas (cm^{-1}) e intensidades de los espectros se presentaron en la Tabla 4.2.

En el espectro IR de la sustancia aislada en argón sólido, se observan dos bandas intensas a $1807,7 \text{ cm}^{-1}$ y $820,8 \text{ cm}^{-1}$ las que inmediatamente pueden ser asignadas a los estiramientos $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{Cl}-\text{C}-\text{S})$ de la forma predominante (*syn*), respectivamente. Adicionalmente, se observa un par de bandas de poca intensidad a $1776,4 \text{ cm}^{-1}$ y $868,1 \text{ cm}^{-1}$, las que se atribuyen a los correspondientes modos vibracionales de la forma *anti*. La diferencia de frecuencias ($\Delta\nu$) entre las bandas asignadas a las dos conformaciones es de $\Delta\nu = 31,3 \text{ cm}^{-1}$ para el $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\Delta\nu = 47,3 \text{ cm}^{-1}$ para el $\nu_{\text{as}}(\text{Cl}-\text{C}-\text{S})$, valores próximos a los teóricos de 36 cm^{-1} y 52 cm^{-1} , respectivamente (B3LYP/6-311+G(3df)). Con el fin de verificar que las bandas de menor intensidad, asignadas a la conformación menos favorecida (*anti*), no corresponden a sitios de matriz, se midieron los espectros IR de matrices calentando la mezcla antes del depósito a temperaturas de 103°C y 210

°C. Para ello se hizo circular lentamente una corriente de argón ($\sim 2 \text{ mmol h}^{-1}$) sobre la sustancia contenida en una trampa enfriada a $\sim -65 \text{ °C}$ y la mezcla así formada pasó a través del dispositivo de pirolisis acoplado a la entrada de la matriz (ver detalles en capítulo 2).

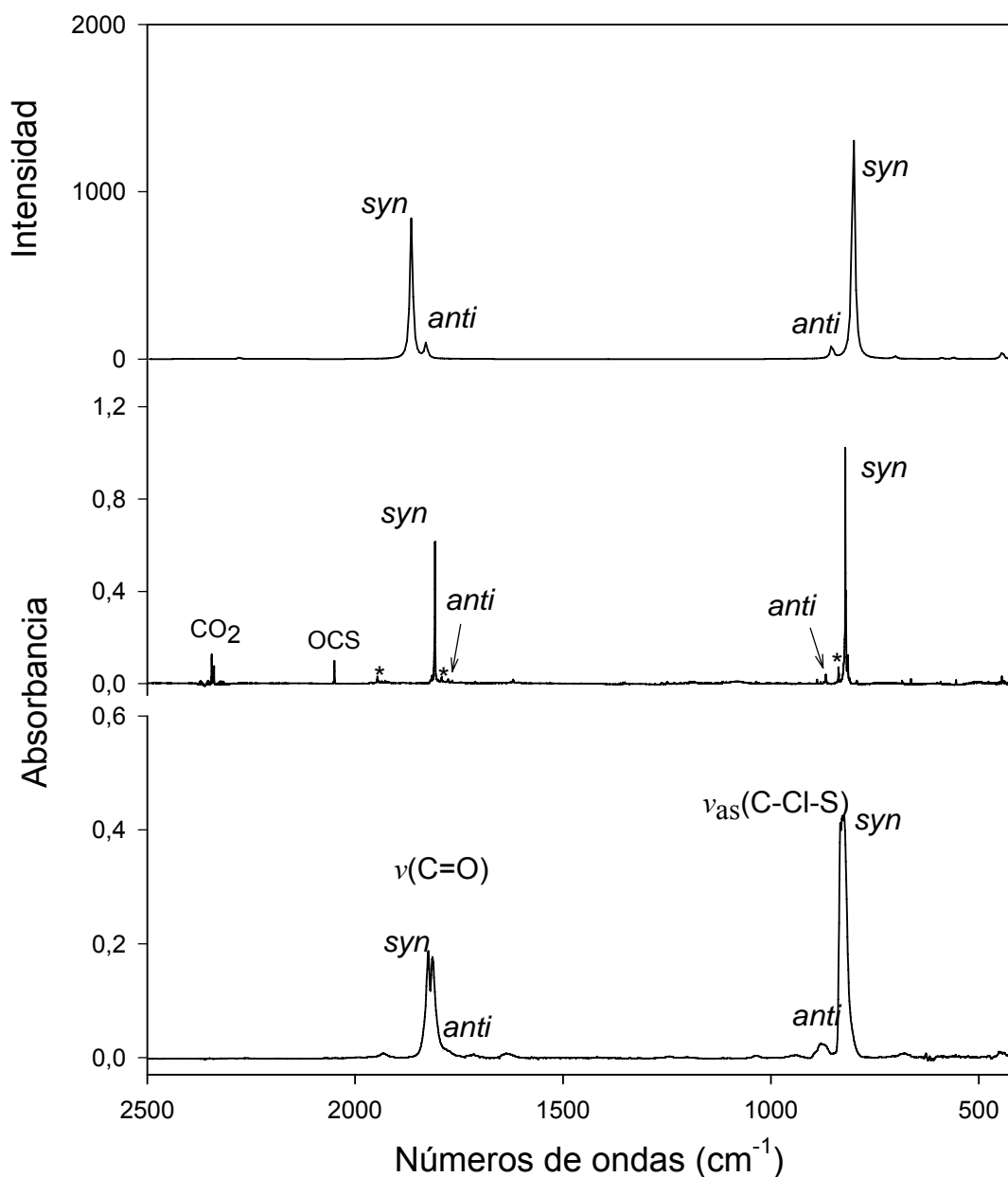


Figura 4.8. Espectros IR de CIC(O)SCN: gas (trazo inferior), aislado en argón sólido, 1:1000, a 16 K (trazo medio) y estimado para una composición del 93% de la forma *syn* y 7% de la forma *anti* (B3LYP/6-311+G(3df), trazo superior). Las bandas del espectro calculado tienen forma Lorentziana con un ancho de banda de 5 cm^{-1} , intensidad en km mol^{-1} y frecuencias sin factor de escala. *Representan bandas correspondientes a impurezas $\text{C}(\text{O})\text{Cl}_2$ y $\text{CIC}(\text{O})\text{NCS}$.

A causa del aumento en la temperatura, se produjo el incremento esperado en la intensidad relativa de las bandas de absorción asignadas a los estiramientos $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{Cl}-\text{C}-\text{S})$ del conformero *anti* con respecto a las de la forma predominante *syn* (Figura 4.9). Esta evidencia experimental confirma que las conformaciones *syn* y *anti* de $\text{ClC}(\text{O})\text{SCN}$ están en equilibrio en la fase gaseosa.

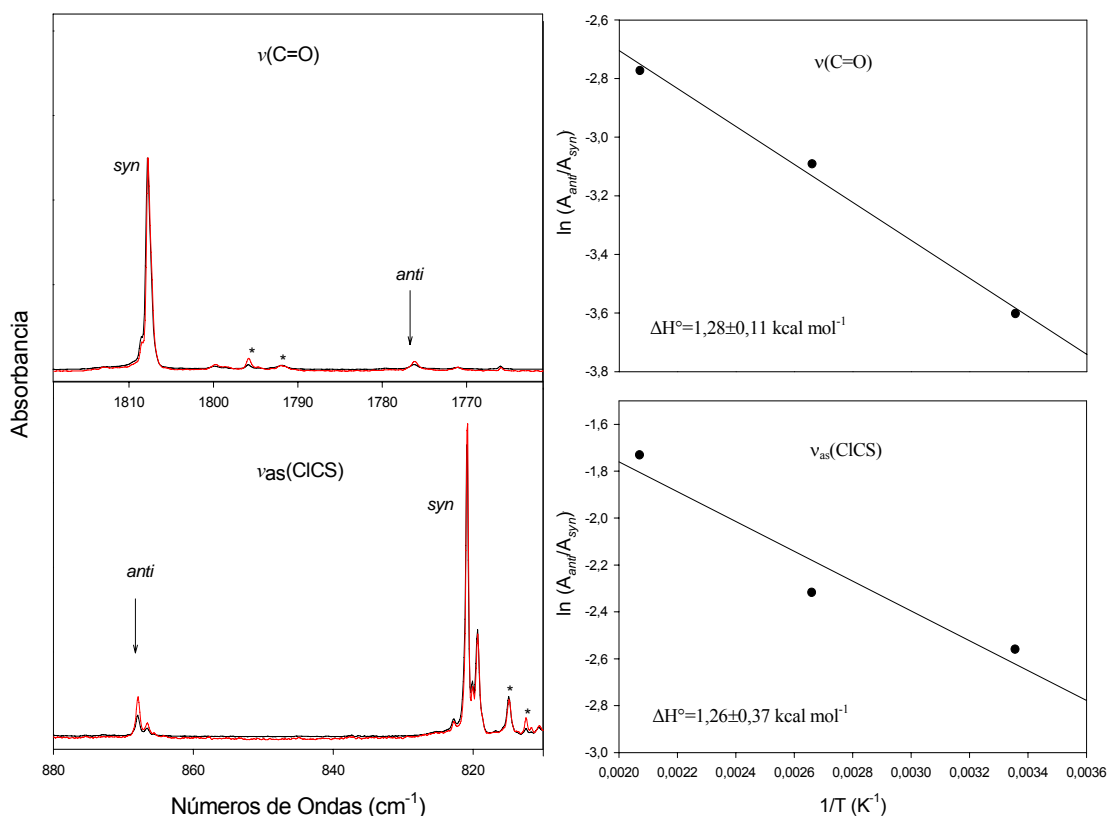


Figura 4.9. Espectro IR de $\text{ClC}(\text{O})\text{SCN}$ aislado en Ar sólido a 16K en la región del $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{ClCS})$ (izquierda), depositados a 25 °C (trazo negro) y a 210 °C (trazo rojo). Gráficos de van't Hoff (derecha) derivado de las medidas de pirólisis. *Representa bandas debidas a impurezas.

Para calcular el valor experimental de la diferencia de entalpía entre ambos conformeros ($\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{anti}} - H^\circ_{\text{syn}}$) se integraron las áreas de las bandas de los espectros IR para las diferentes temperaturas de depósito de la dilución $\text{ClC}(\text{O})\text{SCN}:\text{Ar}$. En la Figura 4.9 se muestran los gráficos de van't Hoff correspondientes al estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{Cl}-\text{C}-\text{S})$ para ambos conformeros. El valor de ΔH° , que se obtiene de la pendiente de la recta que ajusta los puntos, es similar en los dos casos, sin embargo el valor con menor incertidumbre es el que se deriva de las bandas del estiramiento $\text{C}=\text{O}$ ($\Delta H^\circ = 1,28 \pm 0,11 \text{ kcal mol}^{-1}$). Si se utiliza la diferencia de entropía

entre ambos confórmeros, $\Delta S^\circ = 0,36 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, calculada al nivel de aproximación MP2/6-311+G(d), se obtiene una diferencia de energía libre de Gibbs para ambos confórmeros, ΔG° , de $1,18 \text{ kcal mol}^{-1}$, valor cercano a los derivados de los cálculos químico-cuánticos (Tabla 4.1).

4.6.3 Espectros IR y Raman de CIC(O)NCS

En términos generales existe buena correlación entre los modos vibracionales reportados anteriormente^[4, 5] y los resultados obtenidos para el CIC(O)NCS. Sin embargo, se determinaron algunas diferencias en los números de ondas y asignaciones por lo que, se incluye una descripción general de los principales modos vibracionales. Las frecuencias IR y Raman obtenidas en este trabajo se muestran en la Tabla 4.4, así como también las frecuencias armónicas determinadas a mayores niveles de cálculo que las reportadas previamente.

En el espectro IR (gas) de CIC(O)NCS la absorción más intensa se observa centrada a 1963 cm^{-1} , la que corresponde al estiramiento antisimétrico característico del grupo NCS, $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$, el que es casi imperceptible en el espectro Raman del líquido. A 1804 cm^{-1} aparece una banda de absorción intensa junto con un hombro a 1769 cm^{-1} , los cuales corresponderían a los estiramientos carbonílicos, $\nu(\text{CO})$, del confórmero más estable *anti* y del *syn*, respectivamente. La diferencia entre los números de ondas para el $\nu(\text{CO})$ entre los dos rotámeros es de 35 cm^{-1} , en acuerdo con el valor calculado de 36 cm^{-1} (B3LYP/6-311G(3df)). En el espectro Raman (líquido), el $\nu(\text{CO})$ se observa como una banda intensa, desplazada ligeramente a menores frecuencias y que muestra también un hombro de absorción, lo que indicaría que el equilibrio conformacional entre la forma *anti* y *syn* se mantiene también en la fase líquida.

Otro de los modos vibracionales característicos de los isotiocianatos carbonílicos es el estiramiento C(O)–N. En este caso se lo atribuye a la banda de intensidad media centrada a 1150 cm^{-1} y al hombro a 1163 cm^{-1} en el espectro IR (gas) correspondientes a las formas *anti* y *syn*, respectivamente. La diferencia entre los números de ondas asignados a los dos confórmeros (13 cm^{-1}) coincide con el valor de 11 cm^{-1} estimado por los cálculos de frecuencias (B3LYP/6-311G(3df)).

Tabla 4.4. Frecuencias IR experimentales, teóricas (cm⁻¹) y asignación de los modos vibracionales de ClC(O)NCS

Modo	Experimental			Calculado ^[e]		Asignación ^{[c],[f]} / Simetría
	Gas ^{[a],[b]}	Gas ^[c]	Matriz A ^[d]	syn	anti	
	2826 md	2816,8	(<1)	2817,8		
	2560 md	2540,7	(1,3)	2551,6		2ν ₃
	2285 md	2302,7	(1,9)	2302,7		ν ₃ + ν ₄
	2037 d	1965,0	(11,7)			
		1961,4				
ν ₁	1963 mf	1946,3 * S1	(100)	1950,6*	2047 (1581)	ν _{as} (NCS) / A'
		1936,3 S2	(23,9)			
	1804 f	1931,9	(56)	1791,1	1848 (809)	ν(C=O) / A'
ν ₂	1769 h	1793,1 S2	(4,9)	1760,9		
		1791,9 * S1	(4,0)			
	1725 md	1757,4	(4,0)	1726,5	1812 (397)	2ν ₄
	1667 md	1726,8 ³⁵ Cl	(<1)	1667,5		
		1665,2 ³⁷ Cl	(7,3)	1667,5		
ν ₃	1163 h	1158,8	(7,3)	1158,0	1199 (398)	ν(C-N), ν _s (NCS) / A'
	1150 m	1156,8 * S1	(15,4)	1156,9*	1188 (190)	
	947 md	1144,2 S2	(1,4)	953,1		
		953,3	(24,2)			
ν ₄	862 m	872,9 ³⁵ Cl	(8,1)	868,3*	863 (357)	ν _{as} (ClCN) / A'
		871,4 ³⁷ Cl	(8,1)			
		861,2 ³⁵ Cl	(<1)			
		859,5 ³⁷ Cl	(2,2)			
ν ₅	835 m	830,7 ³⁵ Cl	(8,1)	830,9 ³⁵ Cl	830 (580)	ν _s (ClCN) / A'
		829,6 ³⁷ Cl	(<1)	829,7 ³⁷ Cl	713 (111)	δ(NCS) / A'
	714 d	722,2	(2,2)	599,8	575 (42)	δ(NCS) / A'
		594,8 ³⁵ Cl		596,1	526 (39)	δ(NCS) / A'
		592,6 ³⁷ Cl				δ(NCS), ν(CIC) / A'
ν ₆	516				500 (4)	ν(CIC), δ(CICO) / A'
	502				454 (4)	δ(CICO) / A'
ν ₇	439				310 (<1)	δ(CNC) / A'
	402				80 (<1)	δ(CNC) / A'
ν ₈	379				653 (12)	oop(CICO) / A''
	321				488 (<1)	oop(NCS) / A''
ν ₉	644	642,5	(1,4)	644,0	69 (1)	τ (OCSC) / A''
ν ₁₀	643 d, C					
ν ₁₁	471					
ν ₁₂						

^[a]Este trabajo. ^[b]Intensidad de bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil; h, hombro. ^[c]Ref. 4 y 5. ^[d]Sitio de matriz más intenso, intensidades relativas en paréntesis. ^[e]Frecuencias (cm⁻¹) e intensidades entre paréntesis (km mol⁻¹) calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df). ^[f]ν, δ, τ y oop representan modos de estiramiento, deformación, torsión y fuera del plano, respectivamente.

Además, los compuestos que contienen el grupo CIC(O)-ZY se caracterizan por presentar un modo de intensidad variable (media hasta muy fuerte) en el intervalo de 800 a 900 cm^{-1} en el espectro IR (gas), que se lo define generalmente como el estiramiento antisimétrico del grupo CICZ. Para el caso del CIC(O)NCS, este modo se observa desdoblado en dos señales a 862 y 835 cm^{-1} , las que se atribuyen a las conformaciones *anti* y *syn*, respectivamente ($\Delta v_{\text{exp}} = 27$ y $\Delta v_{\text{teórico}} = 33$). En el espectro Raman se observan también absorciones para las dos conformaciones, pero con intensidades es muy bajas. Este modo vibracional, $v_{\text{as}}(\text{Cl-C-X})$, fue observado en el espectro IR (gas) del isómero de enlace CIC(O)SCN a 878 cm^{-1} (*anti*) y 819 cm^{-1} (*syn*) y a 818 cm^{-1} (*syn*) en el compuesto precursor CIC(O)SCI^[10]. Por otro lado, el estiramiento simétrico del grupo Cl-C-N en el CIC(O)NCS se atribuye a las absorciones de baja intensidad a 714 cm^{-1} y 599 cm^{-1} para las formas *syn* y *anti*, respectivamente. La diferencia entre los números de ondas del modo $v_{\text{s}}(\text{Cl-C-N})$ asignado a las dos conformaciones es de 115 cm^{-1} , valor que resulta cercano al teórico de 138 cm^{-1} (B3LYP/6-311G(3df)). Además, las intensidades Raman calculadas predicen que el $v_{\text{s}}(\text{Cl-C-N})$ en el conformero *anti* sean mucho más intensas que las del *syn*, lo que coincide con lo observado en el espectro del compuesto.

El modo vibracional correspondiente a la deformación fuera del plano del grupo CIC(O), $\text{oop}(\text{CICO})$, se observa a 643 cm^{-1} en el espectro IR del gas y presenta el esperado contorno de banda tipo C, lo que concuerda con la estructura plana asumida para esta molécula. La deformación (A') del grupo NCS aparece como una banda muy débil centrada a 516 cm^{-1} en el espectro IR (gas) y como dos bandas de intensidad media en el espectro Raman del líquido a 525 cm^{-1} (*anti*) y 500 cm^{-1} (*syn*), frecuencias que coinciden con los valores teóricos de 526 y 500 cm^{-1} (B3LYP/6-311G(3df)), respectivamente. En el espectro Raman de CIC(O)NCS el estiramiento Cl-C, $v(\text{Cl-C})$, se atribuye a la banda de intensidad media a 436 cm^{-1} que correspondería al conformero *anti*, ya que debido a la menor proporción y a la intensidad Raman calculada para la forma *syn*, este modo sería imperceptible incluso en Raman. Las absorciones débiles localizadas a 379 cm^{-1} y 320 cm^{-1} se atribuyen a la deformación (A') del grupo CICO de los conformeros *anti* y *syn*, respectivamente ($\Delta v_{\text{exp}} = 59$ y $\Delta v_{\text{teórico}} = 68$).

Como se comentó anteriormente, una característica interesante de los compuestos que contienen el grupo ClC(O)-ZY es que sus espectros IR^[14] evidencian el primer sobretono del modo $\nu_{as}(\text{Cl-C-X})$. La significativa intensidad de este sobretono se explica como consecuencia de la posible resonancia de Fermi producida entre este modo y el estiramiento carbonílico localizado en la misma región. Esta particularidad se reportó para el compuesto precursor ClC(O)SCl y se observó también para el isómero de enlace ClC(O)SCN. En el espectro IR (gas) de ClC(O)NCS se observan dos señales débiles a 1725 cm^{-1} y a 1667 cm^{-1} , la primera de estas absorciones fue correctamente asignada previamente al primer sobretono del ν_4 , pero la segunda absorción se atribuyó a una combinación de los modos $\nu_4 + \nu_6$.^[4] Sin embargo, sería más adecuado asignarla al primer sobretono del modo ν_4 correspondiente al confórmero menos estable *syn*. En estos casos es conveniente corregir los números de ondas de las bandas en resonancia (ver sección 4.6.1), de manera que los estiramientos $\nu(\text{C=O})$ y sobretono ($2\nu_4$) no perturbados para la conformación más estable *anti* se estiman en 1800 cm^{-1} y 1728 cm^{-1} , respectivamente. Para el caso del isómero *syn* no se realizó este cálculo, debido a que no se pudo determinar la intensidad del $\nu(\text{C=O})$ por tratarse de una banda débil no resuelta.

En la Figura 4. 10 se presenta el espectro IR del ClC(O)NCS en fase gaseosa de la zona carbonílica y la representación de los ejes principales de inercia para el confórmero más estable (*anti*). Considerando los momentos de inercia ($I_A = 151,3 \times 10^{-40}$, $I_B = 648,1 \times 10^{-40}$ e $I_C = 799,5 \times 10^{-40}\text{ g.cm}^2$), obtenido a partir de los valores de las constantes rotacionales calculadas con el método B3LYP/6-311++G(3df), el confórmero *anti* de ClC(O)NCS se ubica en el grupo de moléculas proladas cuasi simétricas. En este caso, los ejes de inercia se intersecan cerca del átomo nitrógeno, quedando los ejes A y B en el plano y el eje C perpendicular a este. El estiramiento carbonílico de la forma *anti* generaría un cambio en el momento dipolar entre los ejes A y B, por lo cual se esperaría una banda tipo híbrida AB, en lugar de la banda perpendicular tipo B que suele observarse para la conformación *syn* y que fue comentada anteriormente para la orientación más estable del isómero de enlace, el *syn*-ClC(O)SCN (Figura 4.4). Lo que se confirma claramente en el espectro infrarrojo de la sustancia en estado gaseoso. (Figura 4.10).

A partir de los momentos de inercia se determinaron las separaciones entre las ramas P y R ($\Delta(\text{PR})$ en cm^{-1}) para bandas paralelas (contorno tipo A) y bandas perpendiculares (contorno tipo B y C), según el procedimiento reportado en la literatura.^[12] Los valores obtenidos para la conformación preferencial (*anti*) fueron de 9,3 (tipo A), 7,8 (tipo B) y 14,0 (tipo C), los que concuerdan con las separaciones experimentales correspondientes al $\nu(\text{C}=\text{O})$ ($\Delta(\text{PR}) = 9 \text{ cm}^{-1}$, tipo híbrido AB) y deformación fuera del plano, $\text{oop}(\text{CICO})$ ($\Delta(\text{PR}) = 13,9 \text{ cm}^{-1}$, tipo C), lo que confirma la asignación realizada. Los valores calculados de los momentos de inercia, los parámetros moleculares y las separaciones $\Delta(\text{PR})$ para los dos conformeros estables de CIC(O)NCS se resumen en la Tabla 4.5.

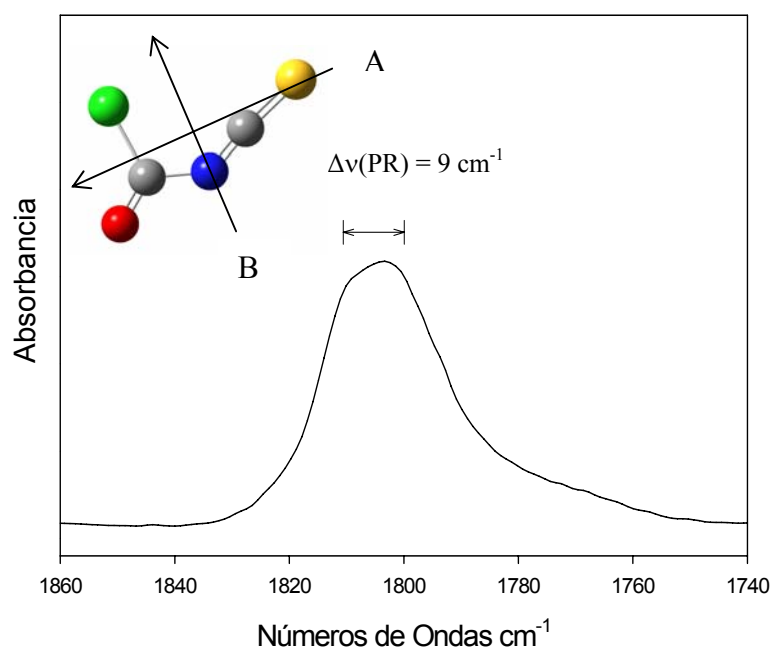


Figura 4. 10. Espectro IR de CIC(O)NCS (gas) en la región de 1860 a 1740 cm^{-1} y representación de los ejes principales de inercia para el conformero *anti* de CIC(O)NCS.

Tabla 4.5. Momentos principales de inercia ($\text{g}\cdot\text{cm}^2$), parámetros moleculares y separaciones PR (cm^{-1}) calculados para CIC(O)NCS.

Conformero	I_A	I_B	I_C	K	ρ^*	$\Delta\nu(\text{PR})$	$\Delta\nu(\text{PR})$	$\Delta\nu(\text{PR})$
	$\times 10^{-40}$	$\times 10^{-40}$	$\times 10^{-40}$			(II, A)	(\perp , B)	(\perp , C)
<i>syn</i>	91,4	825,3	916,7	-0,975	8,130	8,5	7,1	12,8
<i>anti</i>	151,3	648,1	799,5	-0,891	3,472	9,3	7,8	14,0

II: Bandas paralelas y \perp perpendiculares en relación al eje A

4.6.4 Espectros FTIR de ClC(O)NCS aislado en matrices de Ar a temperaturas criogénicas.

El espectro IR de ClC(O)NCS aislado en argón sólido (1:4000) a 16 K junto con el obtenido en fase gaseosa y el derivado de cálculos químico-cuánticos se muestran en la Figura 4.11. Los números de ondas (cm^{-1}) y las intensidades relativas de estos espectros se presentaron en la Tabla 4.4.

Los espectros IR de ClC(O)NCS aislado en matrices de Ar reproducen la presencia del equilibrio conformacional *syn/anti* en fase gaseosa. Para casi todos los modos vibracionales se observan tres bandas de absorción, por lo que, para la correcta asignación de los mismos se evaluó el efecto del incremento de la temperatura de las diluciones ClC(O)NCS/Ar en el depósito. Se obtuvieron los espectros IR de matrices de la mezcla depositada a 25 °C, 200 °C y 320 °C (Figura 4.10). Como resultado de esto, un grupo de bandas incrementaron sistemáticamente su intensidad a expensas del resto, lo que está de acuerdo con el aumento poblacional del conformero de mayor energía (*syn*). Teniendo en cuenta la concordancia de los números de ondas experimentales con las frecuencias armónicas predichas por los cálculos químico-cuánticos, estas señales se asignaron a los modos vibracionales del conformero *syn*-ClC(O)NCS (1931,9 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$; 1757,4 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$; 1158,8 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$; 830,7 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-N})$ y 722,2 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{Cl-C-N})$). Las otras dos señales restantes se atribuyen a absorciones correspondientes a dos sitios de matriz distintos del conformero más estable, *anti*. El sitio de matriz denominado como S1 es el predominante y presenta los modos vibracionales 1946,3 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$; 1791,9 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$; 1156,8 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$; 861,2 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-N})$; 594,8 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{Cl-C-N})$ y a 642,5 cm^{-1} , $\text{oop}(\text{ClCO})$ (A''). Los números de onda atribuidos al segundo sitio de matriz (S2) se observan a 1936,3 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$; 1793,1 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$; 1144,2 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ y 872,9 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-N})$. Esta asignación se fundamenta en el comportamiento diferente de las absorciones correspondientes a los dos sitios de matriz S1 y S2 durante el proceso de templado (*annealing*) que será discutido posteriormente (Figura 4.13).

La alta resolución de las bandas de absorción en los espectros IR en matrices, permitió observar que junto a las bandas de los $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-N})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{Cl-C-N})$ hay bandas cuya intensidad es de aproximadamente un tercio de las principales, los que son

asignadas a los mismos modos del isotopómero $^{37}\text{CIC(O)NCS}$ ($\nu_{\text{as}}(^{37}\text{Cl-C-N})$ y $\nu_{\text{s}}(^{37}\text{Cl-C-N})$, Figura 4.12). El desdoblamiento de las señales debido a la contribución isotópica es observado también en el primer sobretodo del modo $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-N})$ a $1757,7\text{ cm}^{-1}$ ($2\nu_4, ^{35}\text{Cl}$) y a $1665,2\text{ cm}^{-1}$ ($2\nu_4, ^{37}\text{Cl}$).

La dependencia del equilibrio rotacional con la temperatura de depósito permitió determinar para el caso del isómero del enlace CIC(O)SCN, la diferencia de entalpía ΔH° entre las dos formas conformacionales *syn* y *anti*. Sin embargo, para el caso de CIC(O)NCS esta determinación no pudo realizarse debido a la pequeña barrera de rotación interna calculada para este compuesto ($\sim 1\text{ kcal mol}^{-1}$ para la interconversión de la forma de mayor energía *syn* a la *anti*, Tabla 4.1), característica que podría alterar la composición del equilibrio rotacional existente en fase gaseosa durante el enfriamiento sobre la matriz.^[13, 15, 16] Este hecho se observa claramente en el espectro IR de matrices de este compuesto, en el cual, se aprecia una considerable disminución de la forma *syn* en comparación con la determinada en fase gaseosa, especialmente en la zona del $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-N})$ (Figura 4.11).

Como se discutió en el capítulo anterior, la pequeña barrera energética alrededor del enlace C(O)–N permitió la interconversión del conformero de mayor energía *a* la forma termodinámicamente de FC(O)NCS aislado en matrices de Ar y N₂ a temperaturas superiores de 12 K. Para el caso de CIC(O)NCS, se determinó que la estabilidad conformacional cambia y la forma *syn* es la de mayor energía. Con la finalidad de evaluar si la interconversión rotacional ocurre también en este compuesto, se midieron espectros IR de las matrices depositadas a 15 K y se incrementó la temperatura de la matriz (templado) hasta temperaturas próximas a 35 K, que es la temperatura límite que garantiza la rigidez de las matrices de Ar y previene la difusión y agregación de las especies.^[17] Los espectros medidos a temperaturas superiores que 22 K mostraron un incremento en la intensidad de todos los modos vibracionales asignados a la orientación más estable de la molécula (*anti*) a expensas de los modos de la forma *syn*, los cuales no pudieron detectarse cuando la matriz se calentó a 35 K. Se observó además que las bandas de absorción del conformero *anti* asignadas al sitio de matriz S2, aumentaron su intensidad más que las atribuidas al sitio de matriz S1. Lo que facilitó la diferenciación de las bandas atribuidas a uno y otro sitio (Figura 4.13). Este hecho

puede asociarse a la distinta movilidad que presentan las especies contenidas en matrices a bajas temperaturas, lo que depende en parte del tamaño y estructura del sitio de matriz.

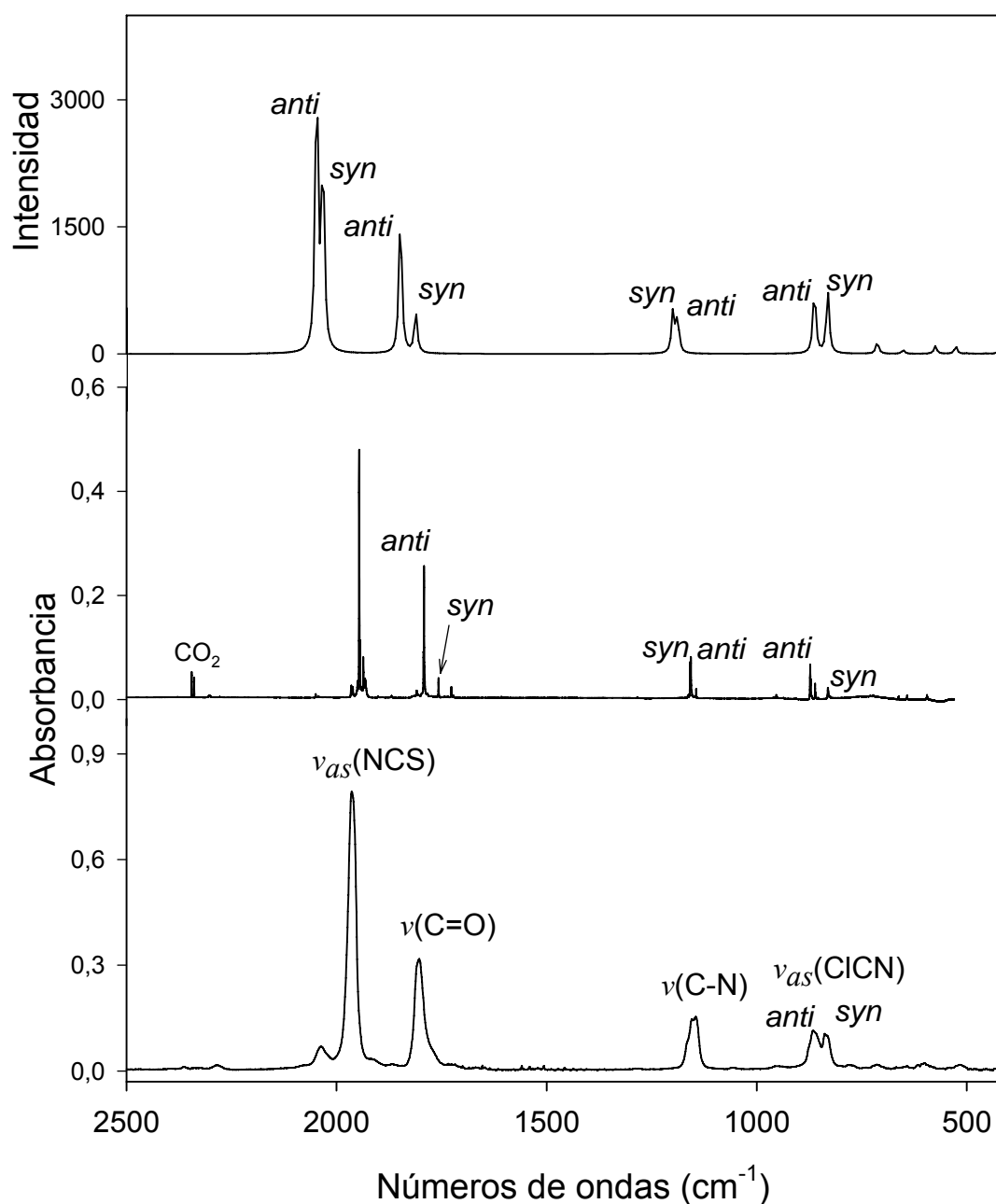


Figura 4.11. Espectros IR de ClC(O)NCS: gas (trazo inferior), aislado en argón sólido, 1:4000, a 16 K (trazo medio) y calculado para una composición de 37% de la forma *syn* y 63% de la forma *anti* (B3LYP/6-311+G(3df), trazo superior). Las bandas del espectro calculado tienen forma Lorentziana con un ancho de banda de 5 cm⁻¹, intensidad en km mol⁻¹ y frecuencias sin factor de escala.

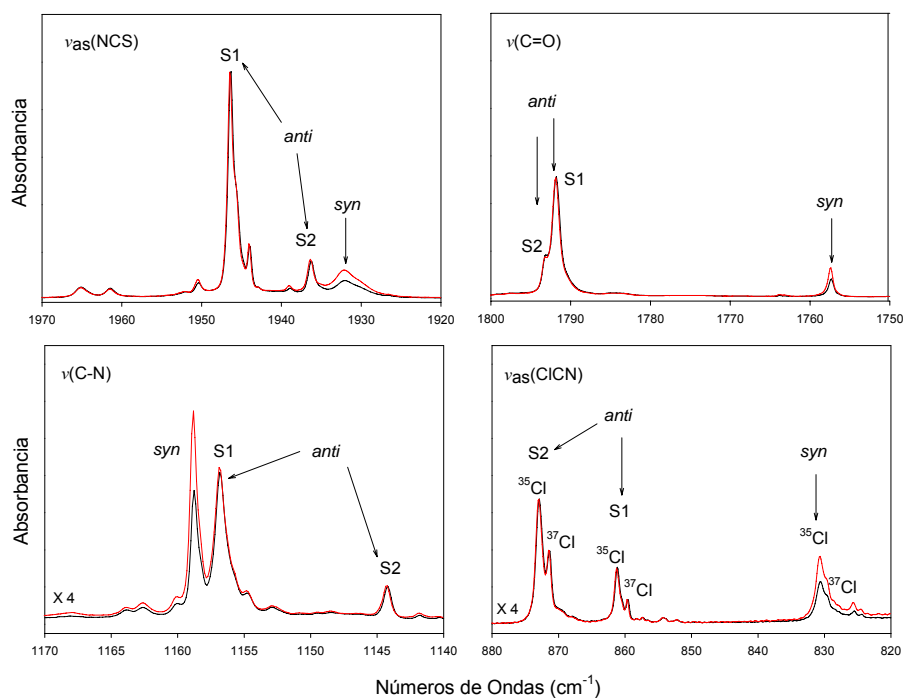


Figura. 4. 12. Espectros IR normalizados ($\nu_{as}(\text{NCS})$, S1) de CIC(O)NCS aislado en matriz de argón a 16 K en las regiones de los estiramientos $\nu_{as}(\text{NCS})$, $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{C-N})$ y $\nu_{as}(\text{Cl-C-N})$. Matrices calentadas a 25 °C (trazo en negro) y a 200 °C (trazo en rojo) antes del depósito.

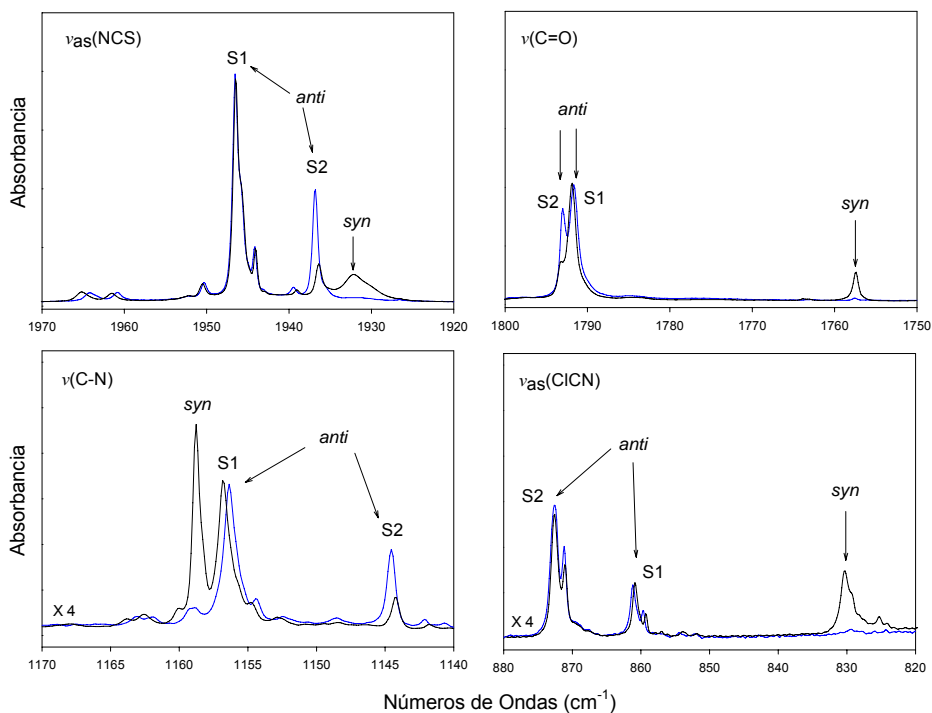


Figura. 4. 13. Espectros IR de CIC(O)NCS aislado en matriz de argón a 15 K (trazo negro) y después del proceso de templado (*annealing*) a 30 K (trazo azul) en las regiones de los estiramientos $\nu_{as}(\text{NCS})$, $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{C-N})$ y $\nu_{as}(\text{Cl-C-N})$. La dilución fue calentada a 200 °C antes del depósito.

Los resultados anteriores sugieren que el equilibrio conformacional entre las formas *syn* y *anti* de ClC(O)NCS resulta particularmente interesante para llevar a cabo estudios cinéticos en condiciones de matriz a temperaturas criogénicas. Para esto se midieron los espectros IR de matrices a distintas temperaturas (22,8, 26,4, 28,0 y 31,0 K) en función del tiempo. La interconversión rotacional del conformero de menor energía *syn* al *anti* fue evaluada mediante el decaimiento de la intensidad (I) de la banda de absorción del estiramiento carbonílico ($1757,4 \text{ cm}^{-1}$) a cada temperatura en función del tiempo (Figura 4.14).

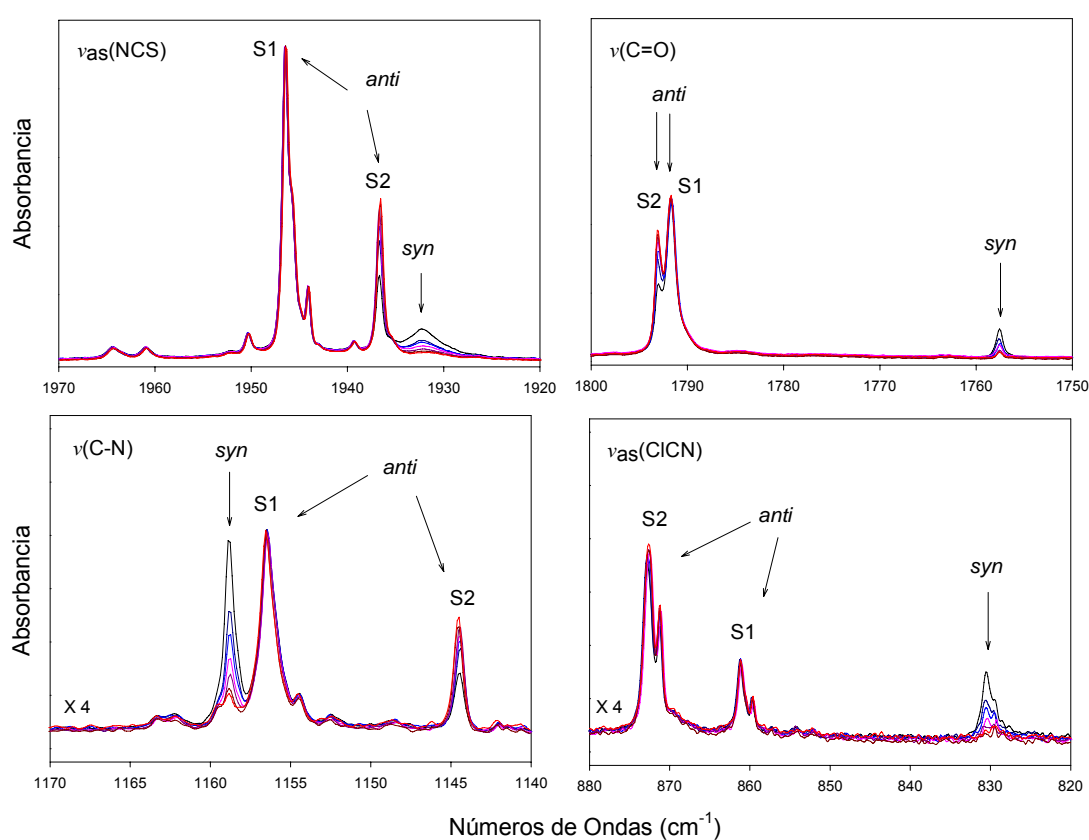


Figura. 4. 14. Espectros IR de ClC(O)NCS aislado en matriz de argón a 28,0 K medidos a $t = 0$ min (trazo en negro) hasta $t = 14$ min (trazo en rojo), en las regiones de los estiramientos $\nu_{as}(\text{NCS})$, $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{C-N})$ y $\nu_{as}(\text{Cl-C-N})$. La mezcla fue calentada depositada a 315 °C antes del depósito.

Los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la Tabla 4.6. Las constantes de velocidad determinadas suponiendo un proceso de decaimiento de primer orden, que obedecen a una ecuación del tipo $\ln(I_t/I_0) = k(t)$ (ecuación 2.5), son consistentes con el incremento sistemático de la temperatura de la matriz. La energía de activación (E_a) del

proceso de isomerización rotacional se determinó utilizando la ecuación de Arrhenius, $\ln k = -Ea/RT + \ln A$ (ecuación 2.6), donde la pendiente de la recta que mejor ajusta los resultados experimentales esta relacionada con la Ea . En este caso resulta un valor de 0,98 (0,15) kcal mol⁻¹ para la Ea de interconversión del conformero *syn* al *anti*-CIC(O)NCS, evaluada entre 22,8 y 31,0 K en matrices de argón (Figura 4.15). La magnitud de la Ea experimental concuerda muy bien con los resultados derivados de la química teórica y para el caso del modelo extendido B3LYP/aug-cc-pVTZ es de 0,91 kcal mol⁻¹ (Tabla 4.1), lo que confirma el valor determinado experimentalmente. Por otro lado, era predecible una energía de activación algo mayor que la determinada para el derivado fluorado, FC(O)NCS ($Ea = 0,26(0,04)$ kcal mol⁻¹) considerando que en este caso, la interconversión se observó en el intervalo de temperaturas entre 14 y 18 K en la misma matriz.

Tabla 4.6. Constantes de velocidad (k), tiempos de vida media ($t_{1/2}$) y energía de activación (Ea) para la isomerización rotacional *syn* → *anti* para el CIC(O)NCS en matriz de argón a baja temperatura.

T(K)	k (x 10 ⁻⁴ , s ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	Ea (kcal mol ⁻¹)
22,8	0,7 (0,1)	174,4	0,98 (0,15)
26,4	5,5 (0,3)	21,1	
28,0	18,4 (0,5)	6,3	
31,0	242,8 (26,1)	0,5	

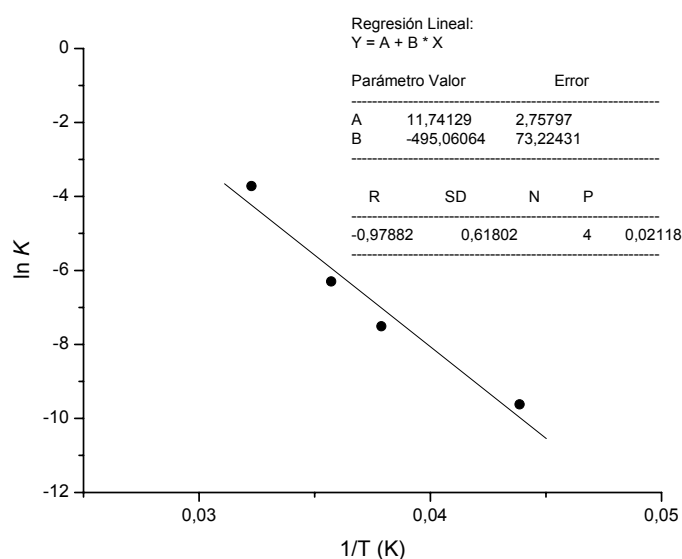


Figura. 4. 15. Gráfico de Arrhenius para la isomerización rotacional *syn* → *anti* para el CIC(O)NCS, evaluada por el decaimiento de la absorción carbonílica de la forma *syn* en el intervalo de temperaturas de 22,8 a 31,0 en matrices de Ar.

4.7 Estudio fotoquímico de ClC(O)SCN y ClC(O)NCS aislados en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.

De acuerdo a los espectros UV-visible de los compuestos ClC(O)SCN y ClC(O)NCS (Figura 4.3) se espera que estas sustancias absorban energía proveniente de una lámpara de mercurio de alta presión. Por ello, las matrices de estos compuestos en argón a 15 K fueron expuestas a radiación UV-visible de amplio rango ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) y el efecto fotolítico producido en la matriz fue seguido mediante los espectros IR medidos en función del tiempo de fotólisis. Los espectros IR de ClC(O)SCN aislado en matriz de argón (1:1000) antes y después de su irradiación se muestran en la Figura 4.16. En la Tabla 4.7 se presentan las frecuencias vibracionales y la asignación de las bandas de absorción generadas durante la irradiación de las matrices de ClC(O)SCN en argón a 15 K.

Después de 30 minutos de irradiación, se produjo una disminución del $\sim 75\%$ en la intensidad de las bandas de absorción de este compuesto y la generación de nuevas señales de absorción correspondientes a la producción fotolítica de nuevos compuestos (Figura 4.16). La banda más intensa a $2137,9 \text{ cm}^{-1}$ está relacionada con la producción de monóxido de carbono.^[18] Adicionalmente, se observaron bandas de menor intensidad ligeramente desplazadas de la banda asignada al CO y que se atribuyen al mismo modo pero perturbado por interacción con otras moléculas generadas en la misma cavidad de la matriz.

Se observan además dos bandas nuevas poco intensas a $677,4 \text{ cm}^{-1}$ y a $530,7 \text{ cm}^{-1}$ que se atribuyen a los estiramientos S-C y Cl-S de la molécula interhalogenada ClSCN . La intensidad calculada para el estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$ de la especie ClSCN es prácticamente nula no habiéndose observado en los espectros IR de la matriz fotolizada. La identificación de la especie ClSCN se basa en la correlación de los números de ondas asignados a los modos $\nu(\text{S-C})$ y $\nu(\text{Cl-S})$ con los reportados para la especie en fase gaseosa^[19] y los derivados de la química teórica,^[20] asumiendo la decarbonilación de ClC(O)SCN . Cabe señalar que la preferencia en la formación de la especie ClSCN en lugar de su isómero ClNCS fue interpretada recientemente considerando la diferencia entre las energías totales relativas calculadas para los dos compuestos, la cual favorece al tiocianato en $\sim 50 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[20]

Paralelamente se observa, en los espectros IR de la matriz fotolizada de CIC(O)SCN, la generación de un grupo de bandas que presentan un comportamiento similar en función del tiempo de irradiación. Estas bandas de intensidad considerable se localizan a 1936,3, 1793,3, 1144,4 y 872,5 cm^{-1} , frecuencias que coinciden con los estiramientos $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$, $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{C-N})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-N})$ de su isómero de enlace termodinámicamente más estable, el *anti*-CIC(O)NCS. Los números de ondas mencionados coinciden con los correspondientes a la molécula aislada en el sitio de matriz S2 (Tabla 4.4). También se observan bandas de menor intensidad en posiciones cercanas a las anteriores que coinciden con las asignadas al *syn*-CIC(O)NCS.

La producción fotolítica de estos compuestos puede ser explicada por medio de dos mecanismos fotoquímicos principales, representados esquemáticamente en la Figura 4.17. El canal fotoquímico (a) correspondiente a la decarbonilación de la molécula, seguida por la recombinación del halógeno con el grupo SCN, fue también observado para el compuesto fluorado, FC(O)SCN. Sin embargo, la isomerización de enlace (canal b) que da origen a la formación del compuesto CIC(O)NCS, en sus dos formas rotacionales, no fue observada en el caso del derivado fluorado.

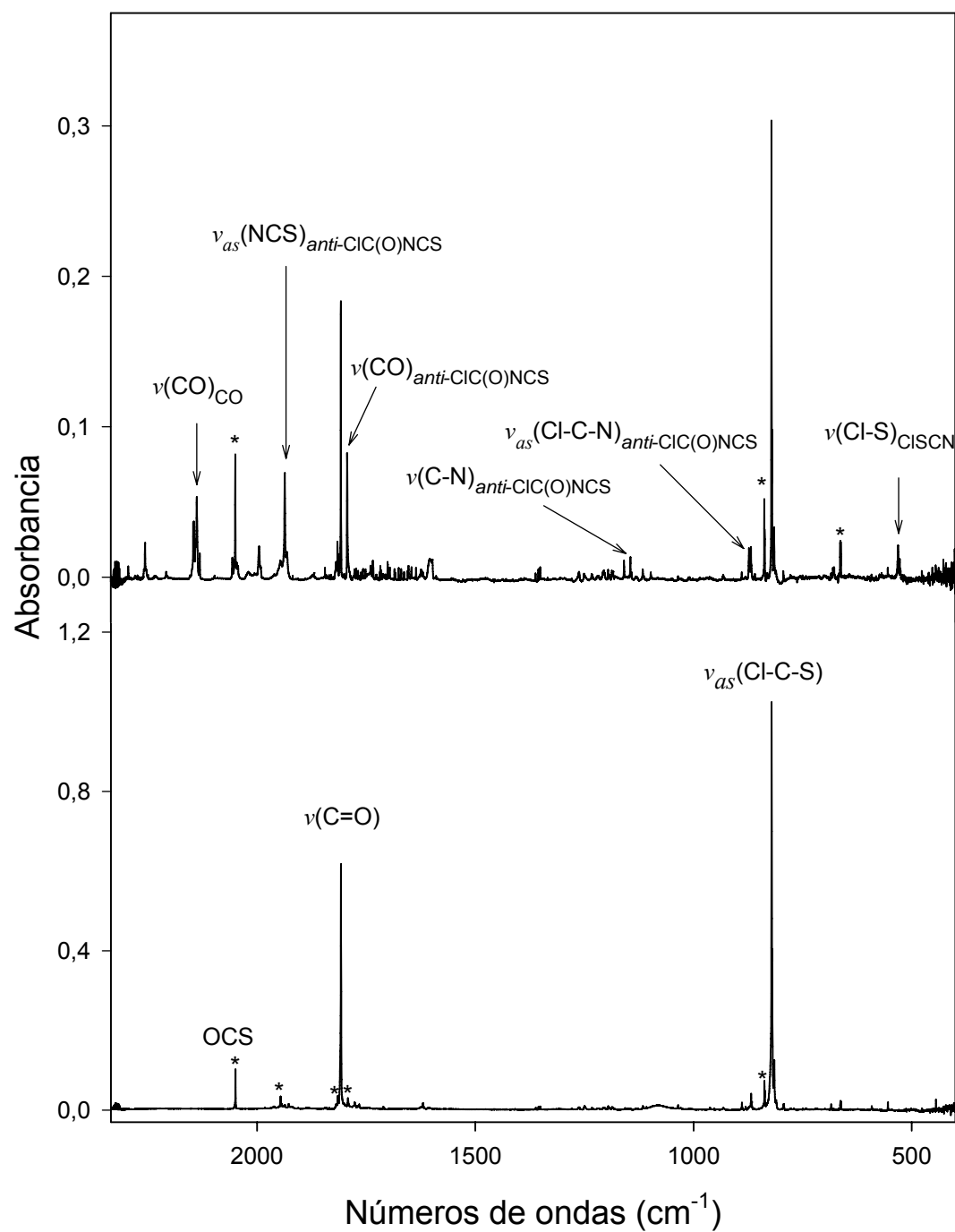


Figura. 4. 16. Espectros IR de ClC(O)SCN aislado en matriz de Ar a 15 K antes (trazo inferior) y después de 30 min (trazo superior) de irradiación con luz UV-visible.

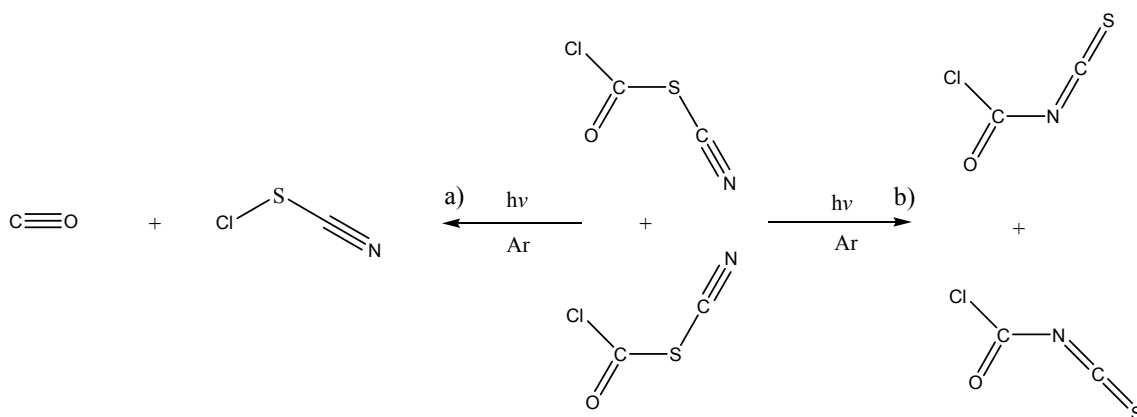


Figura. 4. 17. Representación esquemática de los canales de evolución fotoquímica de ClC(O)SCN aislado en matriz de argón a 15 K.

Tabla 4.7. Frecuencias, intensidades y asignación de las bandas de absorción producidas después de irradiar durante 30 min. con luz UV-visible a ClC(O)SCN en matriz de argón a 15 K

IR (Matriz Ar)		Asignación		
ν (cm ⁻¹)	I ^[a]	Molécula	Modo Vibracional	Referencias
2294,8	0,015 (4)	-		
2256,4	0,081 (22)	-		
2207,8	0,015 (4)	-		
2145,9	0,364 (100)	CO····	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	2138,6 ^[b]
2144,7				
2140,6				
2137,9*				
2130,9				
2056,2	0,022 (6)	-		
1995,5	0,093 (26)	-		
1936,3	0,303 (83)	<i>anti</i> -ClC(O)NCS	$\nu_{as}(\text{NCS})$	1936,3 ^[c]
1930,9		<i>syn</i> -ClC(O)NCS	$\nu_{as}(\text{NCS})$	1931,9 ^[c]
1793,3	0,170 (47)	<i>anti</i> -ClC(O)NCS	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1793,1 ^[c]
1757,3	0,012 (3)	<i>syn</i> -ClC(O)NCS	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1757,4 ^[c]
1158,8	0,017 (5)	<i>syn</i> -ClC(O)NCS	$\nu(\text{C}-\text{N})$	1158,8 ^[c]
1144,4	0,029 (8)	<i>anti</i> -ClC(O)NCS	$\nu(\text{C}-\text{N})$	1144,2 ^[c]
1097,5				
872,5	0,046 (13)	<i>anti</i> -ClC(O)NCS	$\nu_{as}(\text{Cl}-\text{C}-\text{N})$	872,9 ^[c]
830,4	0,012 (3)	<i>syn</i> -ClC(O)NCS	$\nu_{as}(\text{Cl}-\text{C}-\text{N})$	830,7 ^[c]
680,0	0,017 (5)	ClSCN	$\nu(\text{S}-\text{C})$	678,9 ^[d]
677,3				
530,7	0,040 (11)	ClSCN	$\nu(\text{Cl}-\text{S})$	533,6 ^[d]
526,8				

^[a]Intensidad relativa entre paréntesis. ^[b]Ref. 18. ^[c]Este trabajo. ^[d]Ref. 19.

De la misma manera, el isómero de enlace ClC(O)NCS aislado en matrices de argón fue expuesto a la incidencia de radiación UV-visible de amplio rango ($200 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$). En los espectros IR se observó el decaimiento de las bandas de absorción, incluso más rápido que en el caso de ClC(O)SCN , detectándose una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes al isotiocianato de $\sim 70\%$ después de 13 minutos de irradiación. Los espectros IR de matrices de ClC(O)NCS en argón (1:4000) antes y después de su irradiación se presentan en la Figuras 4.18 y en la Tabla 4.8 se resumen las frecuencias vibracionales y la asignación de las bandas de absorción generadas durante la fotólisis.

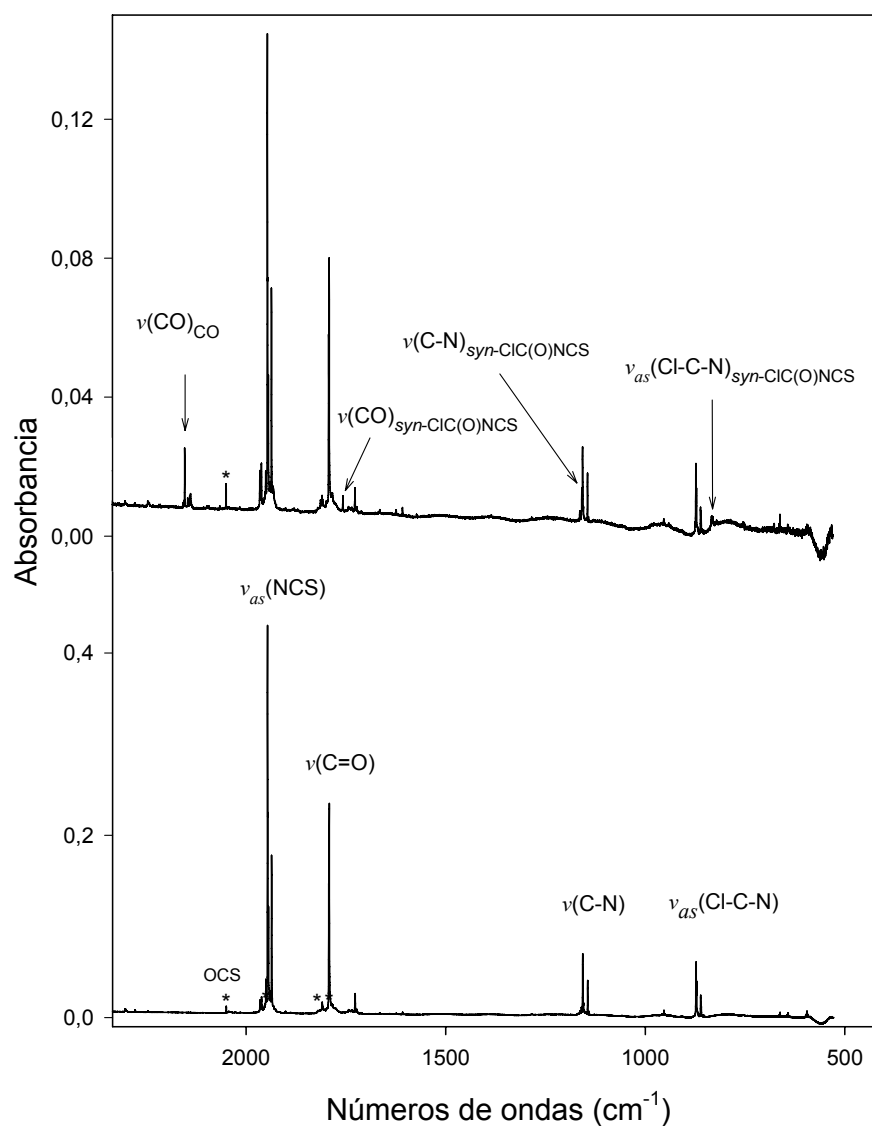


Figura. 4. 18. Espectros IR de ClC(O)NCS aislado en matriz de Argón a 15 K antes (trazo inferior) y después de 13 min de fotólisis con luz UV-visible de amplio espectro. (trazo superior).

Antes de realizar la fotólisis, la matriz de CIC(O)NCS fue sometida al proceso de *annealing* a una temperatura de 35 K, lo que condujo a la conversión de la forma *syn* en la más estable, *anti*, debido a la isomería rotacional observada en condiciones de matriz que fue discutida en la sección anterior. Como consecuencia de la exposición de las matrices de CIC(O)NCS a la radiación, se detectó la generación de nuevas bandas de absorción IR. Un grupo de señales de poca intensidad se observaron a 1932,4, 1757,4, 1158,7 y 830,7 cm^{-1} y fueron asignadas inmediatamente a los modos $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$, $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{C-N})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-N})$ del conformero de mayor energía de CIC(O)NCS (*syn*). La generación fotoquímica de la forma conformero menos estable puede interpretarse en términos del proceso de isomerización rotacional (randomización), en el cual la molécula absorbe fotones de luz y pasa a estados electrónicos excitados, decayendo posteriormente al estado electrónico fundamental poblando las dos conformaciones estables, *syn* y *anti*, en proporciones similares, si se supone la ortogonalidad entre los estados electrónicos fundamental y excitado (intersección cónica). En la Figura 4.19 se ilustra este fenómeno.

Si bien en el proceso de randomización se esperaría iguales proporciones de ambas formas, *syn* y *anti*, en los espectros IR se observa que esto está lejos de alcanzarse. Esto se debe a la presencia de otros procesos fotoquímicos competitivos, que generalmente resultan más eficientes que la isomerización rotacional y para el caso del CIC(O)NCS aislado en matrices de argón se evidencia por la formación de bandas nuevas de absorción. En efecto, la banda más intensa generada después de la fotólisis se observa a 2153,9 cm^{-1} junto con un grupo de bandas próximas a menores frecuencias, las cuales son atribuidas al $\nu(\text{CO})$ de la molécula de CO. El corrimiento respecto al número de ondas reportado para el CO libre,^[18] se atribuye a la interacción de este con otras moléculas formadas en la matriz (formación de complejos moleculares). Adicionalmente, después de la fotólisis se observa en el espectro IR una banda débil a 676,6 cm^{-1} , la cual podría ser atribuida al estiramiento $\nu(\text{S-C})$ de la especie interhalogenada ClSCN. Desafortunadamente, no se logró observar el modo vibracional más intenso de esta molécula, el $\nu(\text{Cl-S})$, debido a que la posición de este modo coincide con el límite de medición del equipo utilizado en la experiencia (530 cm^{-1}). Sin embargo, es probable la formación de la especie ClSCN como subproducto del proceso de decarbonilación claramente observado.

En términos generales la producción fotolítica de estos compuestos, a partir de ClC(O)NCS aislado en matrices de argón, puede ser explicada por medio de dos canales fotoquímicos principales, representados esquemáticamente en la Figura 4.20. Por otro lado, es interesante señalar que no se observó la formación del isómero de enlace, el ClC(O)SCN , como producto de la fotólisis de ClC(O)NCS aislado en matriz de argón, aunque este canal fotolítico fue detectado para su análogo fluorado, el FC(O)NCS .

Tabla 4.8. Frecuencias, intensidades y asignación de las bandas de absorción producidas después de irradiar durante 13 min con luz UV-visible a ClC(O)NCS en matriz de argón a 15 K.

IR (Matriz Ar)		Asignación		Referencias
ν (cm^{-1})	$I^{[a]}$	Molécula	Modo Vibracional	
2153,9	0,0142	CO...		2138,6 ^[b]
2145,9				
2141,1				
2139,0				
2137,4				
1932,4	-	<i>syn</i> - ClC(O)NCS	$\nu_{as}(\text{NCS})$	1931,9 ^[c]
1757,4	0,0051	<i>syn</i> - ClC(O)NCS	$\nu(\text{C=O})$	1757,4 ^[c]
1158,7	-	<i>syn</i> - ClC(O)NCS	$\nu(\text{C-N})$	1158,8 ^[c]
830,7	0,0079	<i>syn</i> - ClC(O)NCS	$\nu_{as}(\text{Cl-C-N})$	830,7 ^[c]
676,6		ClSCN	$\nu(\text{S-C})$	678,9 ^[d]

^[a]Intensidad absoluta. ^[b]Ref 18. ^[c]Este trabajo. ^[d]Ref 19.

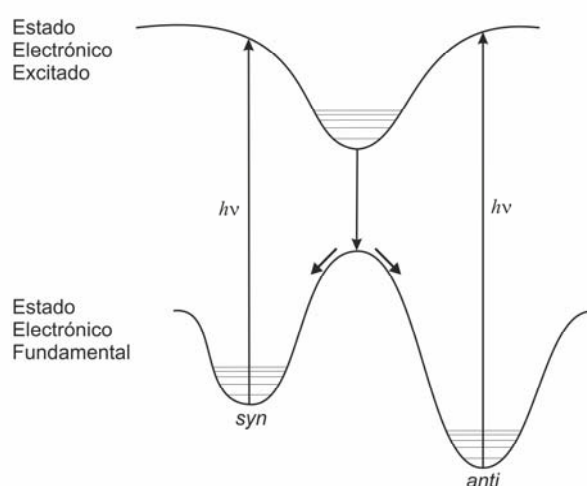


Figura. 4. 19. Representación del proceso de randomización observado en la fotólisis de ClC(O)NCS aislado en matriz de argón a 15 K.

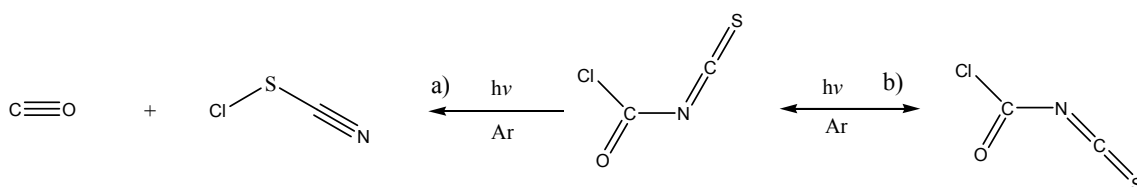


Figura. 4. 20. Representación esquemática de los canales de evolución fotoquímica de ClC(O)NCS aislado en matriz de argón a 15 K.

4.8 Isomería de enlace entre ClC(O)SCN y ClC(O)NCS

Como se comentó anteriormente, los tiocyanatos carbonílicos R-C(O)-SCN no han sido estudiados extensivamente, en parte debido a la dificultad de obtenerlos ya sea por su inestabilidad o porque en general las rutas de síntesis usuales conducen a la formación de sus isómeros de enlace más estables, los isotiocyanatos carbonílicos correspondientes, R-C(O)-NCS. Para el caso del derivado fluorado FC(O)SCN fue reportada previamente^[1] la isomería de enlace en solución con la formación de FC(O)NCS. En el capítulo anterior se evaluó la cinética de este proceso utilizando la espectroscopía infrarroja IR y se determinó la dependencia del mismo con la polaridad del solvente y la catálisis inducida por ciertos materiales, por lo que se propuso un proceso de desplazamiento bimolecular S_N2 como mecanismo de reacción.^[17] La isomerización pudo revertirse fotolíticamente mediante la exposición de FC(O)NCS aislado en matrices de argón a luz monocromática de 193 nm. Por otro lado, la isomería de enlace fue también observada para el caso de la molécula de CH₃OC(O)SCN, proceso que fue utilizado para la síntesis de su isómero de enlace termodinámicamente más estable, el CH₃OC(O)NCS.^[21]

Para el compuesto ClC(O)SCN no se ha reportado información relacionada a su isomería de enlace, por lo que en este trabajo se abordó esta temática mediante evaluaciones en fase gaseosa y líquida. Para el seguimiento en la fase gaseosa se colocaron 2 torr de la sustancia en una celda de vidrio provista de una llave Young y ventanas de silicio (Figura 2.5), y se evaluó el comportamiento del compuesto mediante la determinación de los espectros IR en función del tiempo a temperatura ambiente (~ 25 °C). Al cabo de un tiempo se observó la generación de nuevas bandas de absorción IR en las regiones de los estiramientos $\nu_{as}(NCS)$, $\nu(CO)$, $\nu(C-N)$ y $\nu_{as}(Cl-C-N)$ que

coinciden con las absorciones de la especie esperada el ClC(O)NCS (Figura 4.21). Además, se detectó la presencia de bandas nuevas en el espectro, un par de ellas son muy intensas a 1827 cm^{-1} y 849 cm^{-1} , asignados a los dos modos más intensos, $\nu(\text{CO})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-C-Cl})$, de la especie $\text{Cl}_2\text{C(O)}$. Asimismo, se observan otras bandas (1932 , 1245 y 1203 cm^{-1}) en posiciones cercanas a los modos $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$ y $\nu(\text{C-N})$ del compuesto ClC(O)NCS , que probablemente estén vinculadas con la formación de la especie SCN-C(O)-SCN , para la cual no se encontró reportes en la literatura.

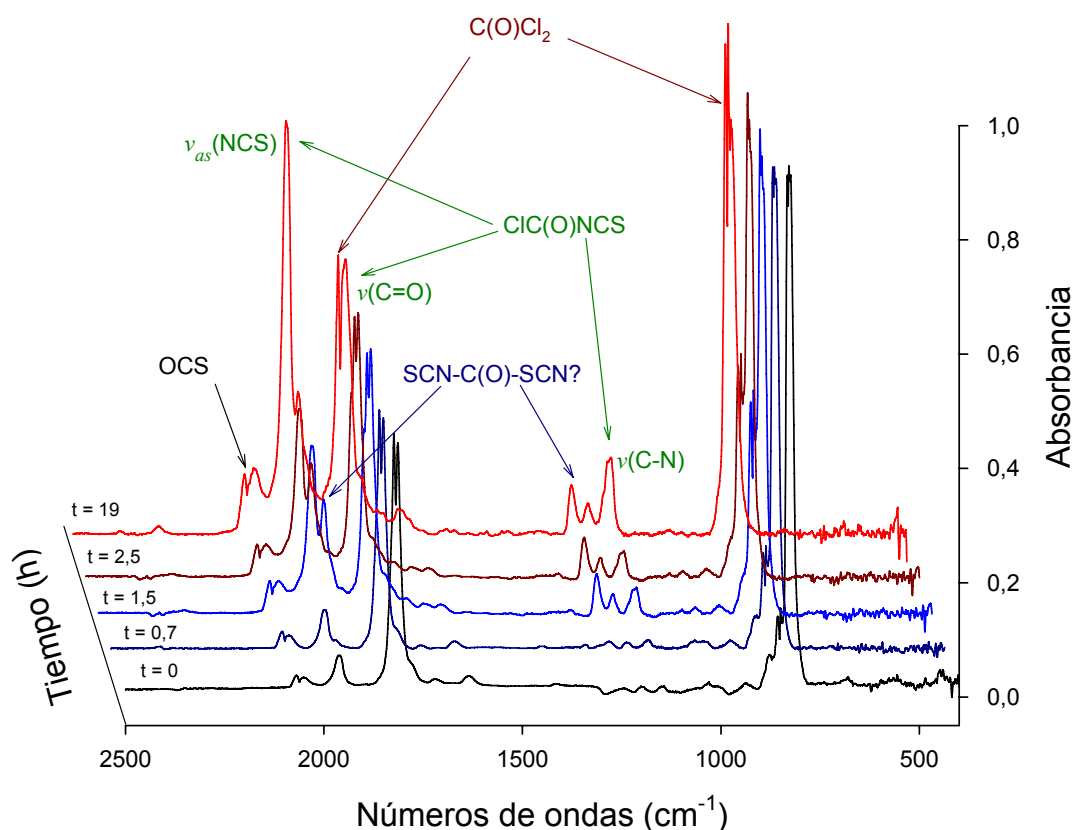


Figura. 4. 21. Espectros IR (gas) de ClC(O)SCN medidos en función del tiempo a temperatura ambiente.

Para la determinación de los parámetros cinéticos que permite establecer cualitativamente el mecanismo de la reacción de isomerización, se intentó repetir la medida de los espectros IR utilizando una celda de vidrio (Figura 2.5, derecha) de 20 cm de camino óptico. Sin embargo, en esta ocasión no se observó modificación alguna de los espectro aun cuando el ClC(O)SCN en estado gaseoso fué calentado a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Cabe mencionar que este hecho fue observado también en el derivado fluorado,

FC(O)SCN, el cual se asoció a un proceso catalítico provocado por el material de la celda o por pequeñas trazas de humedad.

Por otro lado, para evaluar el comportamiento de CIC(O)SCN en estado líquido, se condensó la sustancia en un tubo de 4 mm de diámetro internó y se midieron los espectros Raman en función del tiempo a temperatura ambiente (Figura 4.22). En estos se observó el decaimiento de las bandas de CIC(O)SCN y la formación de nuevas bandas de absorción. Resulta particularmente interesante la formación de una banda a 2188 cm^{-1} , ligeramente desplazada de la asignada al estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$ de CIC(O)SCN (2182 cm^{-1}), la que presenta el mismo comportamiento en el tiempo que otras localizadas a 1707 , 1084 , 687 , 501 y 337 cm^{-1} lo que implicaría la formación de la molécula de SCN-C(O)-SCN mencionada anteriormente. Además, las bandas de absorción Raman a 1807 , 573 y 304 cm^{-1} coinciden con los modos vibracionales más intensos de la especie $\text{C}(\text{O})\text{Cl}_2$. Por otro lado, no se observaron bandas de absorción Raman correspondientes al isómero de enlace CIC(O)NCS. Esto podría deberse a que no se formó cantidad suficiente del mismo y lo formado pasó rápidamente al estado gaseoso debido a su considerable presión de vapor y no fue detectado en los espectros Raman del líquido. Para verificarlo se abrió el tubo que contenía el CIC(O)SCN en la línea de vacío y su contenido se destiló trampa a trampa a temperaturas de -40 , -90 y $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Mediante la determinación de los espectros IR (gas) de cada una de las trampas se detectó la presencia de SCN-C(O)-SCN (probable), CIC(O)NCS y los volátiles Cl_2CO y OCS , respectivamente.

De estos resultados se deduce claramente que el CIC(O)SCN efectivamente isomeriza a CIC(O)NCS en fase líquida a temperatura ambiente. Sin embargo este proceso es acompañado por otros canales de descomposición más favorecidos, lo que impidió la determinación adecuada de los parámetros cinéticos para la postulación de un mecanismo de reacción. Cabe señalar que el proceso de isomería de enlace fue inducido fotolíticamente a partir de CIC(O)SCN aislado en matrices de argón (1:1000), generándose la especie CIC(O)NCS en sus dos formas (*syn*, *anti*) con preferencia de la forma de menor energía (*anti*) y del sitio de matriz S2 (Figura 4.12).

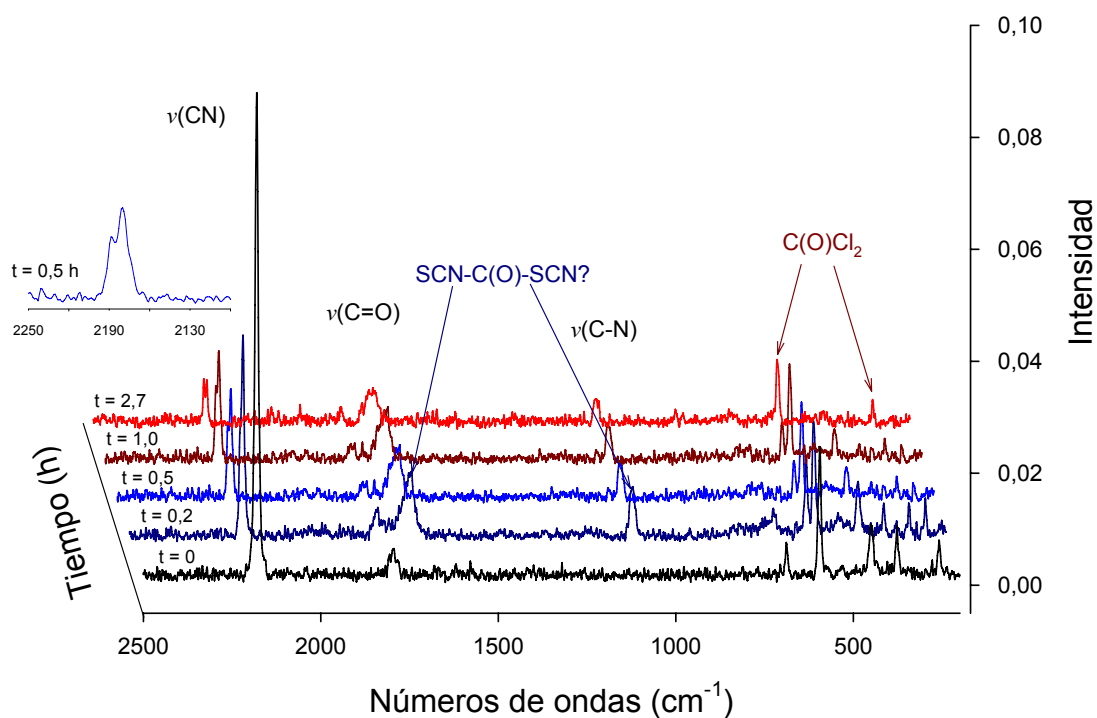


Figura. 4. 22. Espectros Raman (líquido) de ClC(O)SCN medidos en función del tiempo a temperatura ambiente. Se incluye una ampliación del espectro IR en la región del $\nu(\text{CN})$ medido a $t = 0.5$ h.

Considerando los principales resultados analizados en este capítulo, en la Figura 4.23 se esquematizan comparativamente los procesos de isomería rotacional y constitucional observados en los compuestos tio e isotiocianatos de clorocarbonilo.

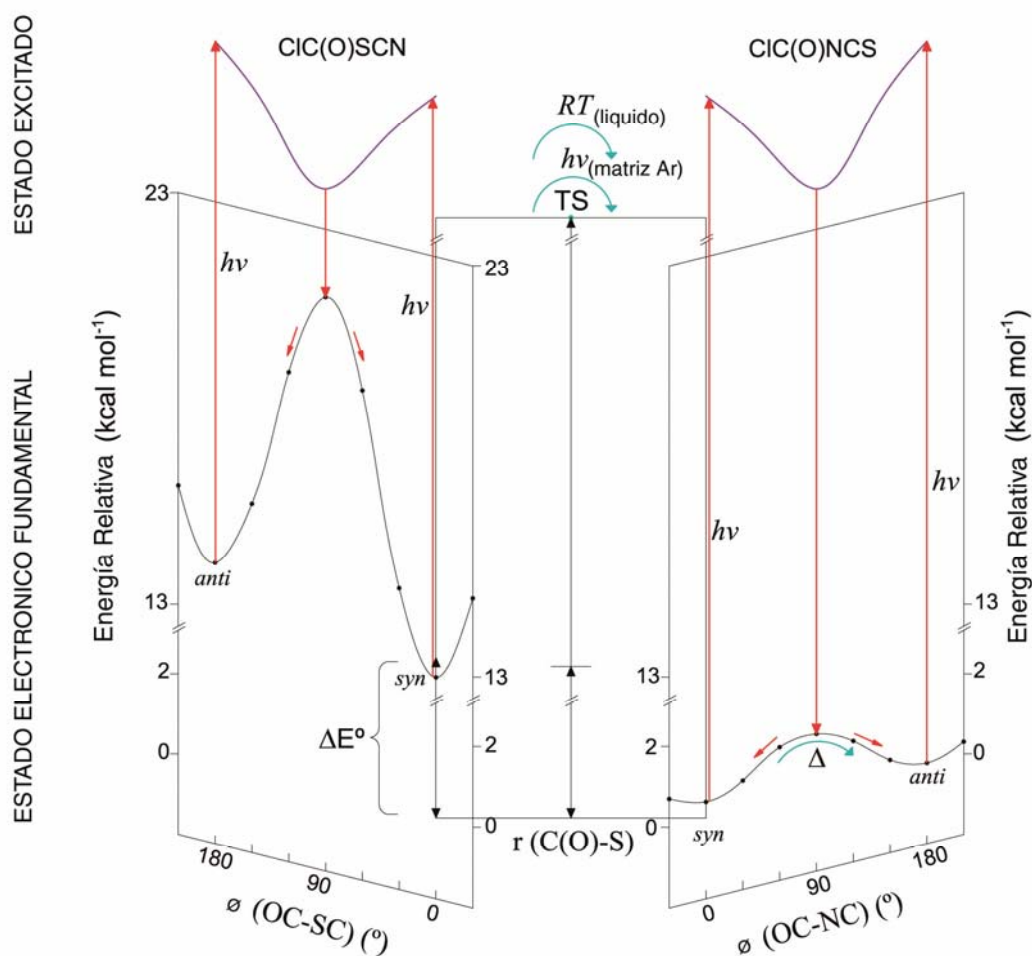


Figura. 4. 23. Representación de las energías relativas del sistema CIC(O)SCN - CIC(O)NCS (estado electrónico fundamental y excitado) y de los procesos de isomería conformacional y constitucional observados.

4.9 Conclusiones

La disposición del grupo SCN, en la estructura de los compuestos CIC(O)X, influye marcadamente en sus propiedades fisicoquímicas. Este hecho es evidenciado, por ejemplo, en los menores punto de fusión ($P_f = -89\text{ }^\circ\text{C}$) y ebullición ($P_{eb} = 114,8\text{ }^\circ\text{C}$, $P_v = 17\text{ mbar}$ a 15°C) del CIC(O)NCS respecto de su isómero de enlace CIC(O)SCN ($P_f = -6\text{ }^\circ\text{C}$, $P_v = 8\text{ mbar}$ a 15°C). Por otro lado, la mayor estabilidad termodinámica de la molécula CIC(O)NCS, determinada por cálculos químico cuánticos, podría explicar el proceso de formación del mismo a partir del CIC(O)SCN en estado líquido a temperatura ambiente o mediante fotólisis en matrices de argón a 15 K.

Los compuestos ClC(O)SCN y ClC(O)NCS presentan estructuras planas con dos conformaciones estables, *syn* y *anti*, alrededor del enlace C(O)-X (X = S y N), respectivamente. La preferencia conformacional es diferente en los dos isómeros de enlace, siendo la orientación de menor energía la forma *syn* para el ClC(O)SCN y *anti* para el ClC(O)NCS. Por otro lado, se determinó experimentalmente el valor de $\Delta G^\circ = 1.18 \text{ kcal mol}^{-1}$ entre los dos conformeros de ClC(O)SCN, valor similar a los obtenidos con cálculos químico cuánticos.

La interconversión rotacional del conformero de mayor energía *syn*-ClC(O)NCS a la forma más estable (*anti*) en condiciones de matriz a bajas temperaturas, se explica por la pequeña barrera de rotación interna alrededor del enlace C(O)-N. Esta fue determinada mediante evaluaciones cinéticas de los espectros IR del compuesto aislado en matriz de argón entre 22,8 y 31,0 K, de los cuales se deduce una energía de activación, E_a , de 0,98 (0,15) kcal mol^{-1} , el que se correlaciona muy bien con los obtenidos mediante cálculos químico cuánticos. Además, este proceso logró ser revertido fotolíticamente (*anti* \rightarrow *syn*) utilizando radiación UV-visible y fue interpretado en términos de un proceso de randomización.

Los dos isómeros de enlace presentaron, como canal principal de evolución fotoquímica, un proceso de decarbonilación de la molécula complementada con la formación de la especie interhalogenada ClSCN.

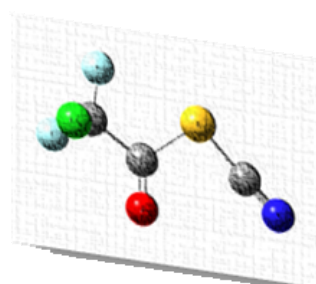
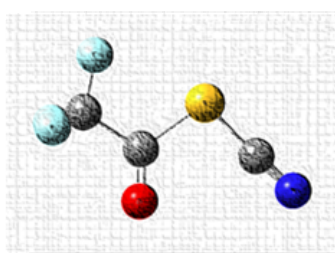
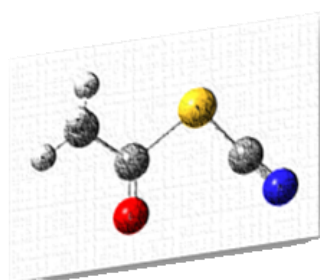
4.10 Referencias

- [1] A. Haas, H. Reinke, *Angew. Chem.* **1967**, 6, 705.
- [2] A. Haas, H. Reinke, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2718.
- [3] R. Bunnenberg, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1746.
- [4] N. L. Campbell, C. J. Gillis, D. Klapstein, W. M. Nau, W. J. Balfour, S. G. Fougere, *Spectrochim. Acta* **1994**, 51A, 787.
- [5] X. Ying, X. Dai-Qian, Y. Guo-Sen, *Chem. J. Chinese Universities* **2001**, 22, 1189
- [6] D. Klapstein, W. M. Nau, *Spectrochim. Acta* **1994**, 50A, 307.
- [7] S. E. Ulic, F. Di Napoli, A. Hermann, H. G. Mack, C. O. Della Védova, *J. Raman Spectrosc.* **2000**, 31, 909.
- [8] E. M. Coyanis, R. E. Rubio, K. I. Gobbato, H. G. Mack, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **1995**, 344, 45.
- [9] A. Ben Altabef, E. H. Cutin, C. O. Della Védova, *J. Raman Spectrosc.* **1991**, 22, 297.

- [10] C. O. Della Védova, E. H. Cutín, E. L. Varetti, P. J. Aymonino, *Can. J. Spectrosc.* **1984**, 29, 69.
- [11] A. Langseth, R. Lord, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat-fys. Medd.* **1948**, 16, 6.
- [12] W. A. Seth Paul, G. Dijkstra, *Spectrochim. Acta.* **1967**, 23, 2861.
- [13] M. Bodenbinder, S. E. Ulic, H. Willner, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6441.
- [14] C. O. Della Védova, *Tesis Doctoral. Universidad de la Plata, Argentina.* **1983**.
- [15] A. A. El-Bindary, P. Klæboe, C. J. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **1990**, 218, 73.
- [16] G. O. Braathen, A. Gatial, P. Klæboe, C. J. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **1990**, 218, 67.
- [17] L. A. Ramos, S. E. Ulic, R. M. Romano, M. F. Erben, C. W. Lehmann, E. Bernhardt, H. Beckers, H. Willner, C. O. Della Védova, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11142.
- [18] H. Dubost, *Chem. Phys.* **1976**, 12, 139.
- [19] T. C. Devore, *J. Mol. Struct.* **1987**, 162, 287.
- [20] J. R. Durig, C. Zheng, H. Deeb, *J. Mol. Struct.* **2006**, 784, 78.
- [21] S. Torrico Vallejos, *Tesis Doctoral. Universidad de la Plata, Argentina.* **2009**.

CAPITULO 5

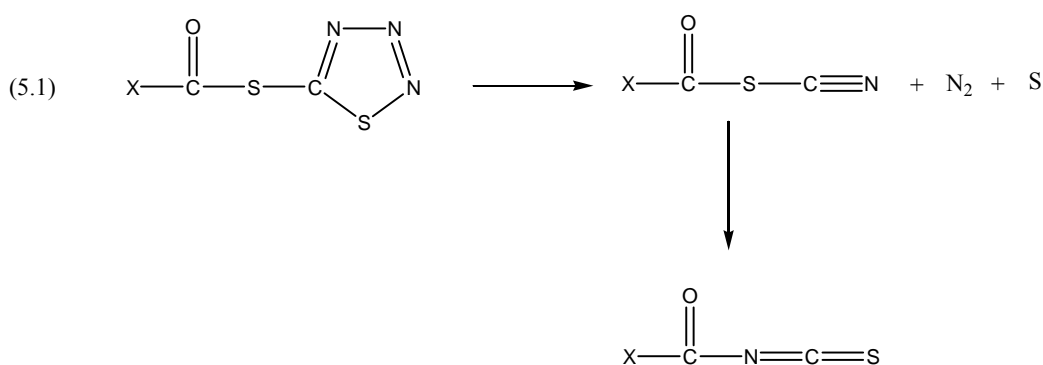
Tiocianatos de Acetilo, Trifluoroacetilo y Clorodifluoroacetilo $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$ y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{SCN}$



5. Tiocianatos de Acetilo, Trifluoroacetilo y Difluorocloroacetilo: CH₃C(O)SCN, CF₃C(O)SCN y CF₂ClC(O)SCN

Los tiocianatos de acilo o arilo, XC(O)SCN, han sido escasamente estudiados y los pocos reportes que existen en la literatura están orientados especialmente al estudio de la isomerización a los correspondientes isotiocianatos, favorecidos termodinámicamente. Estos tiocianatos resultaron ser especies inestables por esta propiedad (isomería constitucional), sin embargo, desde alrededor de 1970^[1] algunas de estas especies han podido ser mantenidas en solución y detectarse mediante espectroscopia vibracional. En términos generales los tiocianatos de arilo (X = grupo aromático) son más estables que los de acilo (X = grupo alquilo) posiblemente debido a la estabilización por resonancia. Sin embargo existen algunos casos en los que se ha logrado obtener tiocianatos de acilo relativamente estables, pero que han sido poco caracterizados.^[2]

Considerando que la reacción entre los cloruros de acilo o arilo, XC(O)Cl, con el ion bidentado tiocianato, S=C=N⁻ ↔ ⁻S-C≡N, conduce principalmente a la formación de los isotiocianatos, XC(O)NCS, los tiocianatos se obtuvieron previamente monitoreando la descomposición de 5-(ariltio/aciltio)-1,2,3,4-tiotriazoles, según se esquematiza en la ecuación 5.1.^[1, 2] Sin embargo, como producto final de la descomposición de los tiotriazoles se obtenían siempre los isotiocianatos correspondientes.



En algunos casos dicha interconversión fue tan rápida que no se logró detectar la especie tiocianato, lo que estaría relacionado con la estructura del compuesto y el mecanismo de la isomerización. Por ejemplo, cuando $X = 4\text{-nitrofenilo}$ difícilmente se logró detectar la especie tiocianato, lo que sugiere que la extracción de la densidad electrónica del carbonilo facilitaría la isomerización. Y cuando $X = 2,4,6\text{-trimetilfenilo}$ no se logró observar la formación del tiocianato correspondiente, posiblemente debido a que los grupos metilos disminuyen la estabilización por resonancia del anillo con el grupo $-\text{C}(\text{O})\text{SCN}$, lo que nuevamente favorecería la formación del isotiocianato correspondiente.^[1]

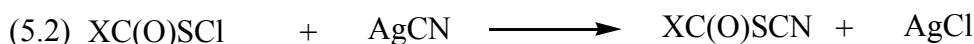
De igual manera durante la descomposición de los tiotriazoles en los que R es un grupo lineal (o ramificado desde el carbono β), difícilmente se logró detectar la presencia de los compuestos $\text{XC}(\text{O})\text{SCN}$ y en su lugar directamente se obtuvieron los compuestos $\text{XC}(\text{O})\text{NCS}$. Por el contrario, cuando el grupo R tiene un carbono terciario unido al carbonilo, por ejemplo $(\text{Ph}_3)_3\text{C}-$ o $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ los compuestos tiocianatos derivados resultaron relativamente estables lo que se relaciona con el impedimento estérico que afectaría la isomeria constitucional.^[2]

Por otro lado, aparentemente la estabilidad por resonancia atribuida a compuestos tiocianatos de arilo, sería también la responsable de la estabilización de los tiocianatos en los que el grupo alquilo X, presenta una insaturación en el carbono β , según se reportó para compuestos $\text{XC}(\text{O})\text{SCN}$ en donde $X = \text{Ph-CH=CH-}$, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}$ y $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-}$.^[2]

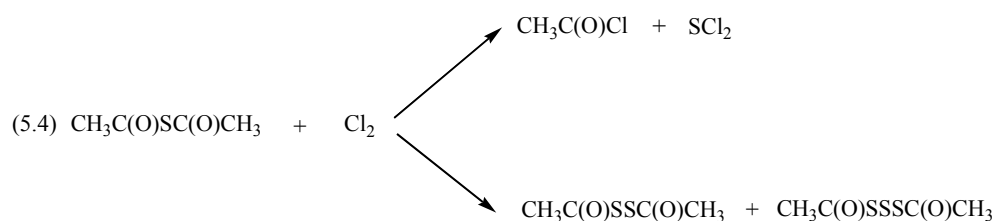
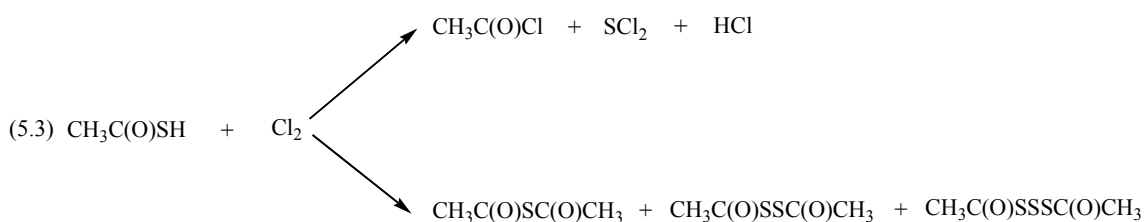
Considerando lo expuesto anteriormente, se intentó la síntesis de los $\text{XC}(\text{O})\text{SCN}$ ($X = \text{CH}_3$, CF_3 y CClF_2) desconocidos hasta la fecha, utilizando el método de síntesis de los tiocianatos carbonílicos halogenados ($X = \text{F}$ y Cl ; capítulos 3 y 4) y otros métodos alternativos. Sin embargo, aunque en algunos casos hubo indicios de la formación de los tiocianatos, no se logró aislarlos experimentalmente. En este capítulo se presenta la metodología de síntesis empleada, así como también un detallado estudio teórico de las propiedades conformacionales, vibracionales y estructurales que presentan estos compuestos y que podrían servir para futuros intentos de obtención de estos compuestos.

5.1 Intentos de Síntesis

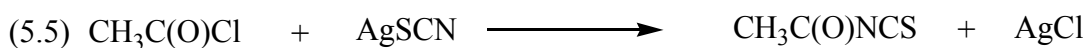
Se intentó preparar los compuestos CH₃C(O)SCN, CF₃C(O)SCN y CClF₂C(O)SCN de manera similar a los derivados halogenados FC(O)SCN^[3] y ClC(O)SCN (capítulo 3 y 4). La estrategia prevista para la síntesis de compuestos de este tipo, XC(O)SCN, fue la reacción de sustitución nucleofílica entre cloruros de R-carbonilsulfenilo, XC(O)SCl, y cianuro de plata, AgCN,^[4] según se indica en la ecuación 5.2. Sin embargo, durante las preparativas realizadas se encontraron algunos inconvenientes que no permitieron la obtención de estos compuestos.



El precursor previsto para la síntesis del compuesto CH₃C(O)SCN, el CH₃C(O)SCl, no ha sido aislado hasta la fecha, por lo que su síntesis fue encarada como paso inicial, pero desafortunadamente no se obtuvieron resultados positivos. La reacción que se llevó a cabo fue la cloración del ácido tioacético, CH₃C(O)SH, en condiciones controladas (en vacío y a baja temperatura), obteniéndose como productos de esta reacción principalmente compuestos polisulfurados y cloruro de acetilo (ecuación 5.3), sin detectarse la presencia de la especie buscada. Otro intento fue la cloración de sulfuro de diacetilo CH₃C(O)SC(O)CH₃,^[5] detectándose la formación de productos similares al caso anterior (ecuación 5.4).



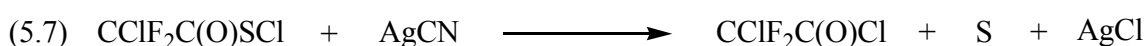
Considerando que el $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCl}$ no pudo obtenerse, se intentaron otras reacciones alternativas para la síntesis de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$. En primera instancia se ensayó la reacción directa entre $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ y AgSCN , obteniéndose como producto el isómero de enlace $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ (ecuación 5.5). Sin embargo, como el grupo pseudohalógeno SCN es un grupo bidentado, este podría adicionarse a un grupo electrofílico ($\text{C}=\text{O}$) ya sea a través del átomo de nitrógeno o bien por el de azufre. Si bien se intentó favorecer la adición del grupo $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ a través del átomo de azufre, utilizando distintas condiciones de reacción, variando el tiempo, la temperatura, el solvente y la naturaleza del precursor nucleofílico $\text{M}-\text{SCN}$ ($\text{M} = \text{K}$ (enlace iónico), Ag (enlace covalente)). En todos los casos la reacción conduce a la formación del isómero constitucional termodinámicamente favorecido, el $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ (Capítulo 6).^[6-8]



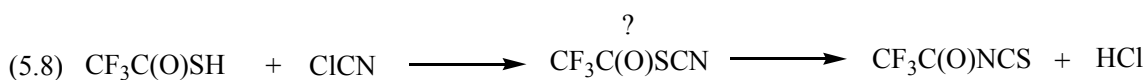
Otra alternativa fue la reacción entre tioacetato de potasio, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SK}$, y cianógeno de bromo, BrCN (ecuación 5.6). Uno de los productos identificados fue el $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$, lo que daría indicios de una formación temporal del producto buscado, seguido de una rápida isomerización de enlace que da lugar a la formación de su isómero constitucional más estable. Por lo que, no fue posible su aislamiento.



Los procedimientos aplicados para la preparación de los otros dos compuestos precursores $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCl}$ ^[9] y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{SCl}$ ^[10] fueron reportados previamente. La obtención de los mismos se detalla en el Anexo I. Estos compuestos se sometieron a reacción con AgCN en condiciones controladas, derivando en los dos casos en productos diferentes a los tiocianatos buscados. La reacción entre el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCl}$ y el AgCN , se caracterizó por la formación de compuestos más pesados, mientras que la reacción entre el $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{SCl}$ y el AgCN evoluciona con la desulfuración del precursor, derivando principalmente en $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ y algunos compuestos muy volátiles de menor peso molecular.



La reacción entre los cloruros de perfluoro y clorodifluoroacetilo, CF₃C(O)Cl y CClF₂C(O)Cl, con tiocianato de plata, AgSCN, produce la formación de los isotiocianatos correspondientes, CF₃C(O)NCS^[11] y CClF₂C(O)NCS (capítulo 6 y 7). Como alternativa para la generación de CF₃C(O)SCN, se realizó la reacción entre el ácido trifluorotioacético, CF₃C(O)SH,^[12] y cianuro de cloro, ClCN, (ecuación 5.8) obteniéndose resultados similares a los observados para la reacción entre el CH₃C(O)SK y BrCN. Uno de los productos formados fue el CF₃C(O)NCS, resultando posible la formación de la especie CF₃C(O)SCN como intermediario, la que isomerizaría rápidamente dando lugar a la formación del isómero constitucional detectado por medidas de IR y como en el caso anterior, no se logró aislar el compuesto buscado.



5.2 Estudio teórico químico-cuántico

El gran progreso de la química teórica^[13] en los últimos años hizo de los cálculos mecanocuánticos un método muy importante para ayudar a responder una amplia variedad de interrogantes de interés químico en compuestos conocidos o que, por su inestabilidad, aun no han sido preparados. Por ello, en el presente capítulo se la utilizó como una herramienta para predecir e investigar las propiedades estructurales y conformacionales de los derivados XC(O)SCN (X = CH₃, CF₃ y CClF₂) que desafortunadamente no se lograron obtener en las condiciones de síntesis empleadas.

Para esto se realizó el análisis detallado del espacio conformacional, basado en cálculos mecanocuánticos, utilizando métodos *ab initio* (HF y MP2), de los funcionales de la densidad DFT (B3LYP) usando diversos conjuntos de funciones base y el método híbrido CBS-QB3.

5.2.1 Estudio teórico conformacional

El interés está centrado en obtener no sólo la conformación de más baja energía (mínimo global de la superficie de energía potencial), sino también los mínimos con energías suficientemente bajas como para que estas conformaciones tengan poblaciones significativas a temperatura ambiente.

Como se mencionó anteriormente, a partir de estudios previos de moléculas sulfenilcarbonílicas^[14-16] se conoce que son posibles dos conformaciones alrededor del enlace simple C–S. Ambas formas presentan una simetría local plana alrededor de este enlace, dando lugar a los conformeros *syn* y *anti*, caracterizados por el valor de ángulo diedro $\phi(\text{C}(\text{O})\text{--SY})$ de 0° y 180° , respectivamente. En el caso de las moléculas en estudio, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$ y $\text{CF}_2\text{ClC}(\text{O})\text{SCN}$, resulta también interesante el estudio conformacional del grupo --CX_3 . Las posibles orientaciones que puede adoptar el grupo --CX_3 respecto del grupo carbonilo, C=O , están caracterizadas por los valores del ángulo diedro $\phi(\text{XC--C}(\text{O}))$, ($\text{X} = \text{H}, \text{F}$ ó Cl) alrededor del enlace C–C.

Para esto, se calcularon las curvas de energía potencial alrededor del enlace C–C, optimizando la geometría molecular y variando el ángulo diedro $\phi(\text{XC--C}(\text{O}))$ cada 30° entre 0 y 180° . Estas curvas de energía potencial para ambas formas teóricamente estables, *syn* y *anti*, del grupo $\text{C}(\text{O})\text{--SCN}$ se muestran en las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3 (trazos de la izquierda) para los tres compuestos ($\text{X} = \text{H}, \text{F}$ y Cl), respectivamente. Además, se calcularon las curvas de energía potencial alrededor del enlace C–S, optimizando la geometría molecular cada 30° , entre 0 y 180° , para el ángulo diedro $\phi(\text{C}(\text{O})\text{--SC})$, manteniendo el ángulo diedro alrededor del enlace C–C en valores cercanos a los adoptados en los mínimos energéticos. Estas curvas se presentan en las Figura 5.1, 5.2 y 5.3 (trazos derecha).

En la Figura 5.1 se observa que la variación del ángulo diedro $\phi(\text{HC--CO})$ da lugar a mínimos energéticos con valores de ángulos diedros desplazados del plano de simetría de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$ de aproximadamente 30° (*synclinal*), cuando se mantiene fijo el ángulo diedro alrededor del enlace C–S en la forma *syn*. Por otro lado, cuando se fija el ángulo en la forma *anti* (C–S), los mínimos se producen a 0° y 120° y corresponden a

una orientación eclipsada entre un átomo de H con el grupo C=O (forma *syn*). Además, es interesante notar que la diferencia de magnitud entre la barrera rotacional alrededor del enlace C–C, para la interconversión entre las formas *syn*- y *anti* de CH₃C(O)SCN es aproximadamente 10 veces mayor cuando la conformación alrededor del enlace C–S se fija como *anti* en lugar de *syn*. Los máximos de estas curvas constituyen estados de transición en los que la orientación de $\phi(\text{HC-CO})$ adopta la forma *anti* en los dos casos y también la forma *syn* cuando se fija en 0° el $\phi(\text{OC-SC})$.

Considerando que la orientación de menor energía para el caso del ángulo diedro $\phi(\text{HC-CO})$ de CH₃C(O)SCN es la forma *syn* (o *synclinal*), se determinó también la curva de energía potencial alrededor del enlace C–S, adoptando esta conformación alrededor del enlace C–C. Esta curva se muestra en la Figura 5.1 (trazo derecho), en la cual se observa los dos mínimos energéticos esperados a 0° y 180°, sin embargo, la estabilidad relativa de los mismos favorece a la forma *anti* del grupo sulfenilcarbonilo, en lugar de la usualmente preferida conformación *syn*, situación que será comentada más adelante.

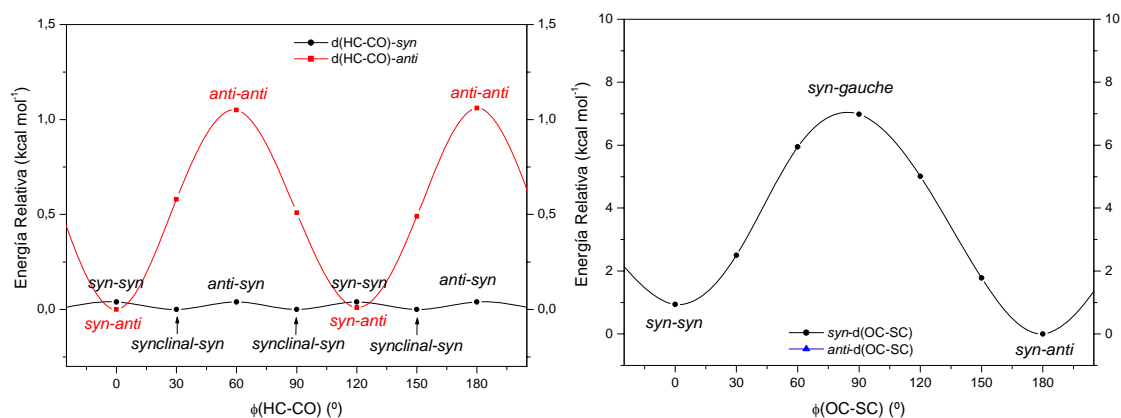


Figura 5.1. Curvas de energía potencial para CH₃C(O)SCN en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{HC-CO})$ (izquierda) para $\phi(\text{OC-SC}) = \textit{syn}$ (curva negra) y *anti* (curva roja). Curvas de energía potencial en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{OC-SC})$ (derecha) para $\phi(\text{HC-CO}) = \textit{syn}$ (curva negra) y *anti* (curva azul, coincidente con la curva negra).

Tabla 5.1. Diferencias energéticas (kcal mol^{-1}) entre las conformaciones *syn-syn* y *syn-anti* de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$ obtenidas a distintos niveles de aproximación teórica, (valores energéticos relativos a la conformación *syn-anti-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN})*

Modelo	ΔE°	ΔH°	ΔG°	% <i>syn-syn</i>	% <i>syn-anti</i>
HF/6-31G(d)	0,32	0,46	-0,21	59	41
HF/6-311+G(d)	0,41	0,59	-0,54	73	27
HF/6-311+G(3df)	0,75	0,92	0,04	48	52
B3LYP/6-31G(d)	0,49	0,61	-0,14	56	44
B3LYP/6-311+G(d)	0,66	0,76	0,31	37	63
B3LYP/6-311+G(3df)	0,79	0,90	0,40	34	66
MP2/6-31G(d)	-0,25	-0,08	-1,20	88	12
MP2/6-311+G(d)	0,22	0,32	-0,03	51	49
CBS-QB3	0,83	0,83	0,14	44	56

Para el compuesto perfluorado $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$, la curva de energía potencial alrededor del enlace C–C (Figura 5.2, izquierda) muestra mínimos energéticos a 60° y 180° cuando el ángulo diedro $\phi(\text{OC-SC})$ toma el valor de 0° (*syn*). Estos mínimos corresponden a conformaciones de tipo *anti*, en la que un átomo de fluor se alterna con el grupo C=O. Sin embargo, cuando el $\phi(\text{OC-SC})$ adopta el valor de 180° (*anti*), se observan mínimos a 0° y 120° que corresponden a la forma eclipsada de un átomo de fluor respecto al enlace C=O (*syn*). Los máximos de dichas curvas están caracterizados por la forma en la que los grupos CF_3 y SCN se orientan *syn-syn* o *anti-anti* respecto al C=O. De la misma manera que para el compuesto $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$, la barrera de rotación interna alrededor del enlace C–C es mayor (~ 5 veces) cuando la orientación alrededor del enlace C–S es *anti* en lugar de *syn*.

La curva de energía potencial, variando el ángulo diedro $\phi(\text{OC-SC})$, se determinó fijando las formas *syn* y *anti* del grupo CF_3 respecto al C=O (Figura 5.2, derecha). Las dos curvas son similares y muestran mínimos de energía a 0° y 180° que corresponden a las conformaciones *syn* y *anti* alrededor del enlace C–S, respectivamente. En este caso la *anti* corresponde a una forma de mayor energía que la *syn*, conforme a lo esperado y opuesto a lo observado para el $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$. El máximo

de la curva se corresponde con una estructura tipo *gauche* en la que el $\phi(\text{OC-SC})$ es aproximadamente 90° .

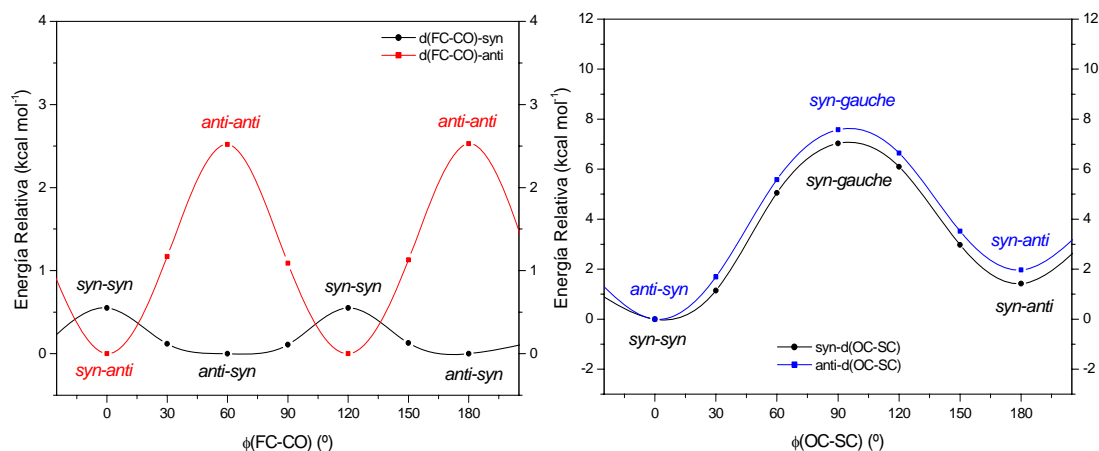


Figura 5.2. Curvas de energía potencial para $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$ en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{FC-CO})$ (izquierda) donde $\phi(\text{OC-SC}) = \text{syn}$ (curva negra) y *anti* (curva roja). Curvas de energía potencial en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{OC-SC})$ (derecha) donde $\phi(\text{FC-CO}) = \text{syn}$ (curva negra) y *anti* (curva azul).

Tabla 5.2. Diferencias energéticas (kcal mol^{-1}) entre las conformaciones *anti-syn* y *syn-anti* de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$ obtenidas a distintos niveles de aproximación teórica, (valores energéticos relativos a la conformación más estable, *anti-syn*- $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$).

Modelo	ΔE°	ΔH°	ΔG°	% <i>anti-syn</i>	% <i>syn-anti</i>
HF/6-31G(d)	1,55	1,51	2,07	97	3
HF/6-311+G(3df)	1,40	0,58	1,93	96	4
B3LYP/6-31G(d)	1,80	1,79	2,49	98	2
B3LYP/6-311+G(3df)	1,86	1,84	2,53	99	1
MP2/6-31G(d)	2,30	3,40	2,26	98	2
CBS-QB3	1,54	1,54	2,65	99	1

Por otro lado, para el caso del compuesto $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{SCN}$, se observa que los mínimos energéticos alrededor del enlace C–C también varían dependiendo de la orientación alrededor del enlace vecino C–S (Figura 5.3, izquierda). El mínimo de la curva obtenida fijando el $\phi(\text{OC-SC})$ en 0° (*syn*), corresponde a un ángulo diedro $\phi(\text{CIC-C}(\text{O}))$ cercano a 90° , orientación del tipo alternada conocida como “*gauche*”. Además, un mínimo con conformación similar (*gauche*) se observa en la curva de energía potencial generada fijando el $\phi(\text{OC-SC})$ en 180° (*anti*) y la presencia de otro mínimo de

mayor energía a 0° (*syn*). Las barreras de energía que separan estos mínimos, de alrededor de 2 y 6 kcal mol⁻¹, corresponden a estructuras donde un enlace de C–F o C–Cl se alterna con el doble enlace C=O, adoptando $\phi(\text{CIC–C(O)})$ alrededor de 60° y 180° , respectivamente.

De igual manera, se calculó la curva de energía potencial alrededor del enlace C–S, optimizando la geometría molecular cada 30° variando el ángulo diedro $\phi(\text{OC–SC})$ entre 0 y 180° , adoptando el ángulo diedro $\phi(\text{CIC–CO})$ valores cercanos a las orientaciones estables *syn* y *gauche* (Figura 5.3, derecha). Las curvas obtenidas en los dos casos son similares y presentan mínimos a 0° y 180° correspondientes a las conformaciones estables *syn* y *anti* alrededor de los enlaces C–S. La conformación *anti* posee mayor energía que la *syn*, conforme a lo observado experimentalmente en compuestos que contienen el grupo $-\text{C(O)SY}$.^[14]

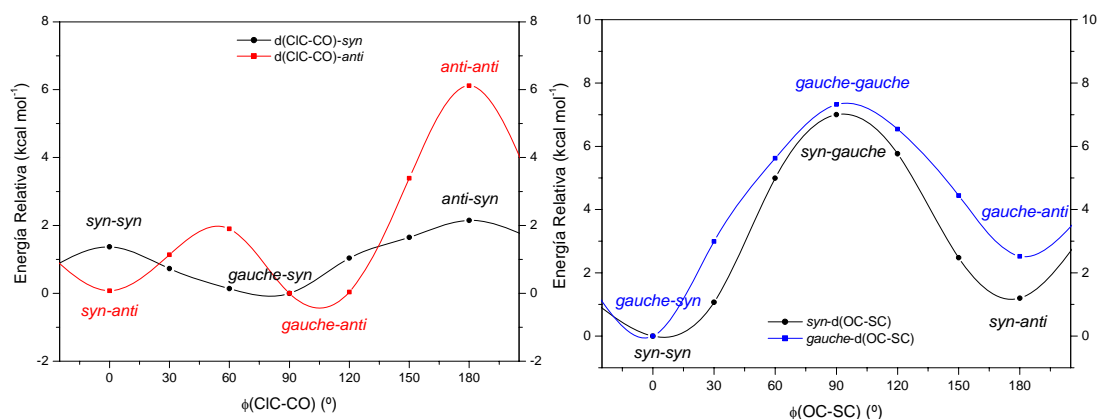


Figura 5.3. Curvas de energía potencial para $\text{CCIF}_2\text{C(O)SCN}$ en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{CIC-CO})$ (izquierda) donde $\phi(\text{OC-SC}) = \text{syn}$ (curva negra) y *anti* (curva roja). Curvas de energía potencial en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{OC-SC})$ (derecha) donde $\phi(\text{CIC-CO}) = \text{syn}$ (curva negra) y *gauche* (curva azul).

Tabla 5.3. Diferencias energéticas (kcal mol⁻¹) entre las conformaciones *gauche-syn*, *gauche-anti* y *syn-anti* de CClF₂C(O)SCN obtenidas a distintos niveles de aproximación teórica, (valores energéticos relativos a la conformación más estable, *gauche-syn*-CClF₂C(O)SCN)

Modelo	<i>gauche-syn</i>			<i>gauche-anti</i>			<i>syn-anti</i>		
	ΔE°	ΔG°	%	ΔE°	ΔG°	%	ΔE°	ΔG°	%
HF/6-31G(d)	0,00	0,00	98,9	2,92	3,27	0,4	2,20	2,56	0,7
HF/6-311+G(d)	0,00	0,00	99,1	2,65	2,92	0,7	3,10	3,28	0,2
HF/6-311+G(3df)	0,00	0,00	98,4	2,38	2,72	0,9	2,89	3,14	0,6
B3LYP/6-31G(d)	0,00	0,00	98,8	2,76	3,08	0,5	2,37	2,60	0,7
B3LYP/6-311+G(d)	0,00	0,00	99,0	2,53	2,89	0,8	3,00	3,16	0,2
B3LYP/6-311+G(3df)	0,00	0,00	98,9	2,41	2,81	0,9	2,86	3,05	0,2
MP2/6-31G(d)	0,00	0,00	99,6	3,26	3,71	0,2	2,80	3,24	0,2
MP2/6-311+G(d)	0,00	0,00	99,1	2,50	2,85	0,8	3,26	3,47	0,1
CBS-QB3	0,00	0,00	97,5	2,04	2,41	1,7	2,64	2,83	0,8

Conforme a la información obtenida de las curvas de energía potencial, se desprende que los compuestos estudiados en este capítulo podrían presentar más de una conformación estable en cada caso. La denominación conformacional se realiza en base y en orden a los ángulos diedros $\phi(\text{XC-C(O)})$ y $\phi(\text{OC-SC})$. El compuesto CH₃C(O)SCN adoptaría conformaciones estables *syn-syn* y *syn-anti*, mientras que para el compuesto fluorado CF₃C(O)SCN se predicen las conformaciones estables *anti-syn* y *syn-anti*. El CClF₂C(O)SCN presentaría las formas estables *gauche-syn*, *gauche-anti* y *syn-anti*. Partiendo de estas estructuras, se realizó la optimización completa de la geometría molecular de los posibles conformeros (mínimos en las curvas de energía potencial) relajando todos los parámetros y utilizando distintos modelos de cálculo, además, se incorporó el cálculo de las frecuencias armónicas normales de vibración. Este último cálculo genera la información necesaria para la asignación vibracional y además permite categorizar a las conformaciones encontradas en la curva de energía potencial (puntos estacionarios) como mínimos locales (todas las frecuencias de vibración reales) o como puntos de ensilladura de n-ésimo orden (n frecuencias imaginarias).

Las estructuras moleculares optimizadas para las conformaciones estables de los compuestos XC(O)SCN (X = CH₃, CF₃, CClF₂) con el modelo B3LYP/6-311+(3df) se muestran en la Figura 5.4. y las energías relativas calculadas utilizando distintos niveles de cálculo se presentan en las Tablas 5.1, 5.2 y 5.3, respectivamente. Los parámetros

estructurales calculados para las conformaciones de menor energía de los tres compuestos se resumen en la Tabla 5.4.

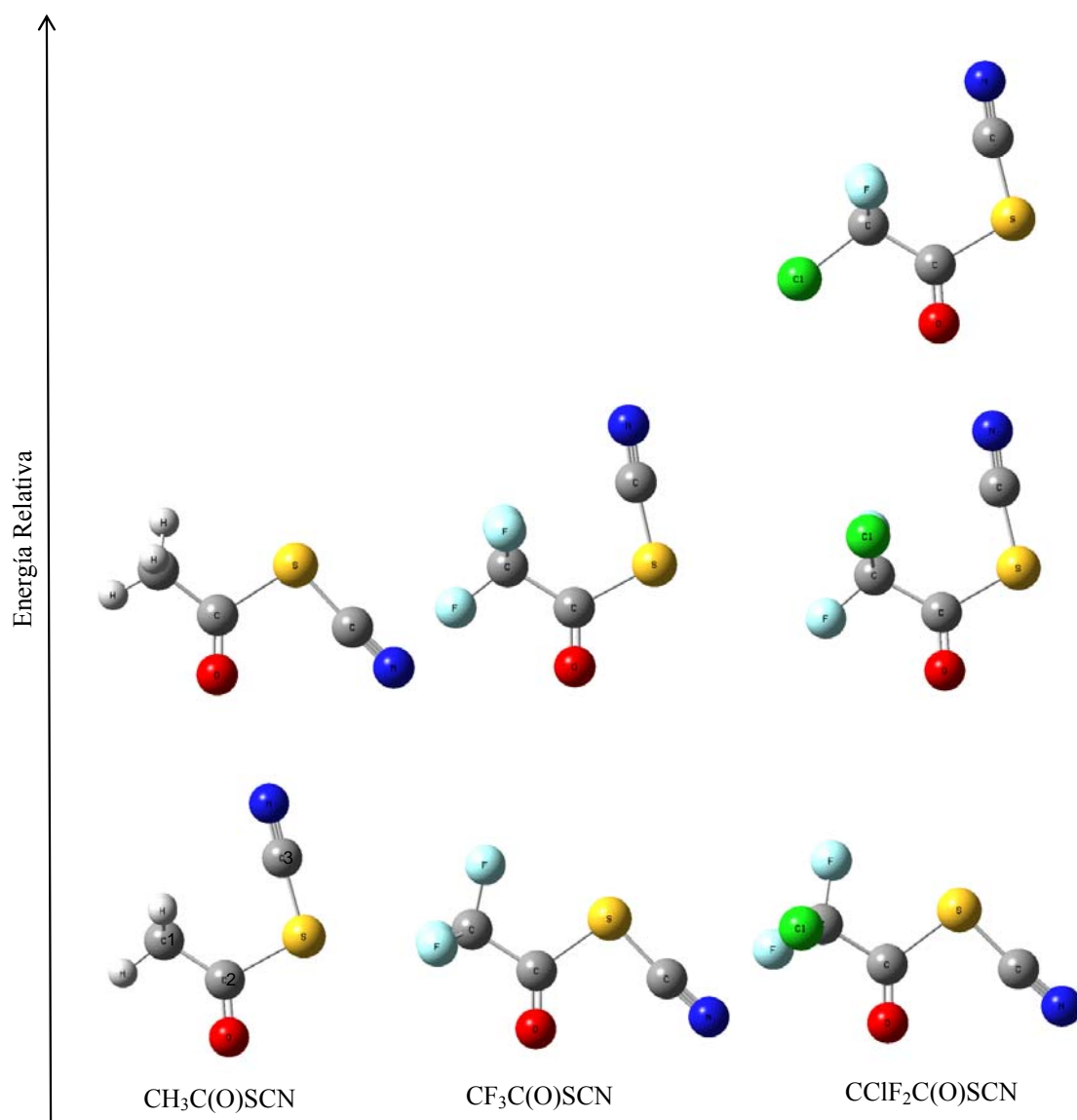


Figura 5.4. Estructuras optimizadas y energías relativas de los conformeros estables de CH3C(O)SCN, CF3C(O)SCN y CClF2C(O)SCN calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df).

Tabla 5.4. Parámetros estructurales calculados para CH₃C(O)SCN, CF₃C(O)SCN y CClF₂C(O)SCN.

Parámetro ^[a]	CH ₃ C(O)SCN ^[b]	CF ₃ C(O)SCN ^[c]	CClF ₂ C(O)SCN ^[c]
	<i>syn-anti</i>	<i>anti-syn</i>	<i>gauche-syn</i>
r(C1-X ₁)	1,087	1,341	1,331
r(C1-X ₃)	-	-	1,772
r(C1-C2)	1,497	1,558	1,556
r(C2-O1)	1,189	1,183	1,182
r(C2-S)	1,865	1,821	1,826
r(C3-S)	1,688	1,689	1,689
r(C3-N)	1,156	1,154	1,154
∠(X ₁ -C1-C2)	110,3	111,1	110,2
∠(X ₃ -C1-C2)	-	-	109,5
∠(C1-C2-S)	118,1	111,8	111,2
∠(C2-S-C3)	103,4	98,1	98,1
∠(S-C3-N)	178,2	176,0	175,9
ϕ(X ₁ -C1-C2-O)	0,0	179,9	-
ϕ(X ₃ -C1-C2-O)	-	-	78,2
ϕ(O-C2-S-C3)	179,9	0,0	3,9

^[a]Para la identificación de los átomos ver Figura 5.4; X₁ = H, F X₃ = Cl; longitud de enlaces en Å y ángulos en grados. ^[b]B3LYP/6-311++G(3df,3pd). ^[c]B3LYP/6-311+G(3df).

Se puede notar que la estabilidad relativa entre los conformeros *syn-syn* y *syn-anti* de CH₃C(O)SCN dependen del modelo de cálculo (Ver detalles 5.1). También se observa que, a medida que se incrementa el tamaño del conjunto de funciones base, los cálculos tienden a favorecer a la conformación *syn-anti* como la forma de menor energía. A partir de los valores calculados de energía libre de Gibbs, $\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{anti-syn}} - G^\circ_{\text{syn-anti}}$, y de la ecuación de distribución de Boltzman (ecuación 2.3), se puede predecir que la composición de CH₃C(O)SCN en fase gaseosa a 25 °C es de ~ 66% de la forma *syn-anti* y 34% de la *anti-syn* (B3LYP/6-311++G(3df, 3pd)). Este modelo de cálculo fue utilizado en los capítulos 3 y 4 y reprodujo muy bien la composición experimental determinada por espectroscopia vibracional de los compuestos similares FC(O)SCN^[3] y ClC(O)SCN en fase gaseosa. Se presume que los resultados calculados con este modelo son consistentes con el equilibrio conformacional esperado para el CH₃C(O)SCN.

Para el caso del compuesto CF₃C(O)SCN, todos los cálculos predicen como conformación más estable a la *anti-syn* y a la forma *syn-anti* a mayor energía. En la conformación más estable, un átomo de fluor se ubica en forma alternada con el grupo C=O, que podría estabilizar al compuesto por interacciones donador-aceptor entre los orbitales de ese átomo de fluor y los orbitales de los grupos C=O y SCN. En la forma de

mayor energía *syn-anti*, un átomo de fluor está eclipsado con el carbonilo, disposición que minimizaría la repulsión entre los grupos CF_3 y SCN . La diferencia de energía libre de Gibbs, calculada para las dos conformaciones es mayor a 2 kcal mol^{-1} , por lo que en fase gaseosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ se espera una abundancia $> 97 \%$ de la forma *anti-syn* de $\text{CF}_3\text{C(O)SCN}$.

Los resultados de los cálculos para el compuesto $\text{CCIF}_2\text{C(O)SCN}$ predicen en todos los casos, que la orientación más estable que adoptaría esta molécula es la *gauche-syn* (Tabla 5.3), en la cual el átomo de cloro sale del plano de la molécula y un átomo de fluor esta alternando con el grupo C=O . En los conformeros de mayor energía, *gauche-anti* y *syn-anti*, debido a la cercanía espacial del enlace S-C con el grupo CF_2Cl , un átomo de fluor o cloro esta eclipsado con el carbonilo. La diferencia de energía libre de Gibbs entre la forma más estable y las formas de mayor energía (*gauche-anti* y *syn-anti*) son superiores a $2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Por lo que se espera que en fase gaseosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ dando lugar a que la contribución de la forma *gauche-syn* sea $> 99 \%$.

Además, puede observarse en la Tabla 5.3, que los valores de ΔG° calculados para las formas *gauche-anti* y *syn-anti* son algo mayores que los ΔE° obtenidos con el mismo nivel de cálculo. Esto puede estar asociado con el hecho de que los mínimos de ambas conformaciones se sitúan en zonas poco profundas de la curva de energía potencial alrededor del ángulo C-C , de manera que los modos vibración asociados con el movimiento de torsión pueden afectar la función de partición vibracional.^[17]

5.2.2 Estudio teórico vibracional

Como se comentó anteriormente, los cálculos de frecuencias normales de vibración permitieron verificar que las geometrías representadas en la Figura 5.4, corresponden a las estructuras estables de los compuestos estudiados en este capítulo, debido a que todas presentaron únicamente valores positivos. Además, la determinación de las propiedades vibracionales constituye una herramienta muy útil en el análisis de los equilibrios conformacionales, ya que las bandas de absorción vibracional (IR y Raman), se ven afectadas por la geometría de la molécula. Este hecho se puede comprobar por los corrimientos observados en las frecuencias experimentales atribuidos

a los distintos conformeros, los que son bien reproducidos por los cálculos químico cuánticos.

En la Tabla 5.5 se muestran los valores de las frecuencias vibracionales calculadas para las conformaciones estables que se esperan observar de CH₃C(O)SCN, CF₃C(O)SCN y CClF₂C(O)SCN. Según se analizó anteriormente el tiocianato de acetilo, CH₃C(O)SCN, presentaría dos conformaciones detectables a 25 °C en los espectros IR, mientras que el CF₃C(O)SCN y el CClF₂C(O)SCN, sólo la conformación de menor energía. Los espectros IR y Raman calculados se muestran en las Figuras 5.5 y 5.6.

Tabla 5.5. Frecuencias armónicas calculadas (cm⁻¹) y asignación de los modos normales de vibración de CF₃C(O)SCN, CH₃C(O)SCN, CClF₂C(O)SCN.

Modo	CH ₃ C(O)SCN ^[a]		CF ₃ C(O)SCN ^[b]	CClF ₂ C(O)SCN ^[b]	Asignación Propuesta ^[c] / Simetría
	<i>syn-anti</i>	<i>syn-syn</i>	<i>anti-syn</i>	<i>gauche-syn</i>	
v ₁	3151 (3)	3146 (2)	1189 (269)	1144 (161)	$\nu_{as}(CX_3) / A'$
v ₂	3116 (<1)	3113 (2)	1184 (227)	993 (170)	$\nu_{as}(CX_3) / A''$
v ₃	3051 (1)	3045 (<1)	915 (256)	823 (304)	$\nu_s(CX_3) / A'$
v ₄	2258 (24)	2274 (14)	2284 (4)	2282 (5)	$\nu(CN) / A'$
v ₅	1835 (393)	1853 (258)	1849 (260)	1850 (232)	$\nu(C=O) / A'$
v ₆	1467 (16)	1476 (11)	522 (14)	452 (11)	$\delta_{as}(CX_3) / A''$
v ₇	1461 (12)	1462 (13)	501 (5)		$\delta_{as}(CX_3) / A'$
				422 (1)	$\nu(C-Cl), \delta_{as}(CX_2)$
v ₈	1394 (21)	1392 (17)	734 (80)	674 (40)	$\delta_s(CX_3) / A'$
v ₉	1122 (152)	1110 (150)	298 (5)	288 (3)	$\rho(CX_3) / A'$
v ₁₀	1033 (2)	1027 (5)	245 (2)	195 (2)	$\rho(CX_3) / A''$
v ₁₁	952 (55)	954 (84)	1250 (133)	1195 (104)	$\nu(C-C) / A'$
v ₁₂	706 (<1)	711 (2)	708 (6)	708 (7)	$\nu(S-C) / A'$
v ₁₃	600 (86)	577 (103)	599 (2)	568 (1)	$\delta(CC(O)N) / A'$
v ₁₄	507 (1)	517 (7)	685 (2)	599 (25)	$\delta(CC(O)N) / A''$
v ₁₅	457 (10)	499 (8)	410 (2)	377 (<1)	$\delta(SCN) / A'$
v ₁₆	414 (2)	409 (2)	405 (2)	404 (2)	$\delta(SCN) / A''$
v ₁₇	374 (19)	363 (6)	365 (<1)	349 (1)	$\nu(C-S) / A'$
v ₁₈	329 (<1)	310 (4)	191 (2)	181 (1)	$\delta(CCS) / A'$
v ₁₉	141 (<1)	123 (1)	13 (<1)	31 (<1)	$\tau(CX_3-C(O)) / A''$
v ₂₀	136 (10)	82 (<1)	112 (4)	111 (3)	$\delta(CSC) / A'$
v ₂₁	75 (10)	62 (<1)	71 (4)	63 (4)	$\tau((O)C-SC) / A''$

^[a]Intensidades calculadas entre paréntesis (km mol⁻¹, B3LYP/6-311++G(3df,3pd). ^[b]Calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df). ^[c] ν , δ , ρ y τ representan modos de estiramiento, deformación, rocking y torsión, respectivamente.

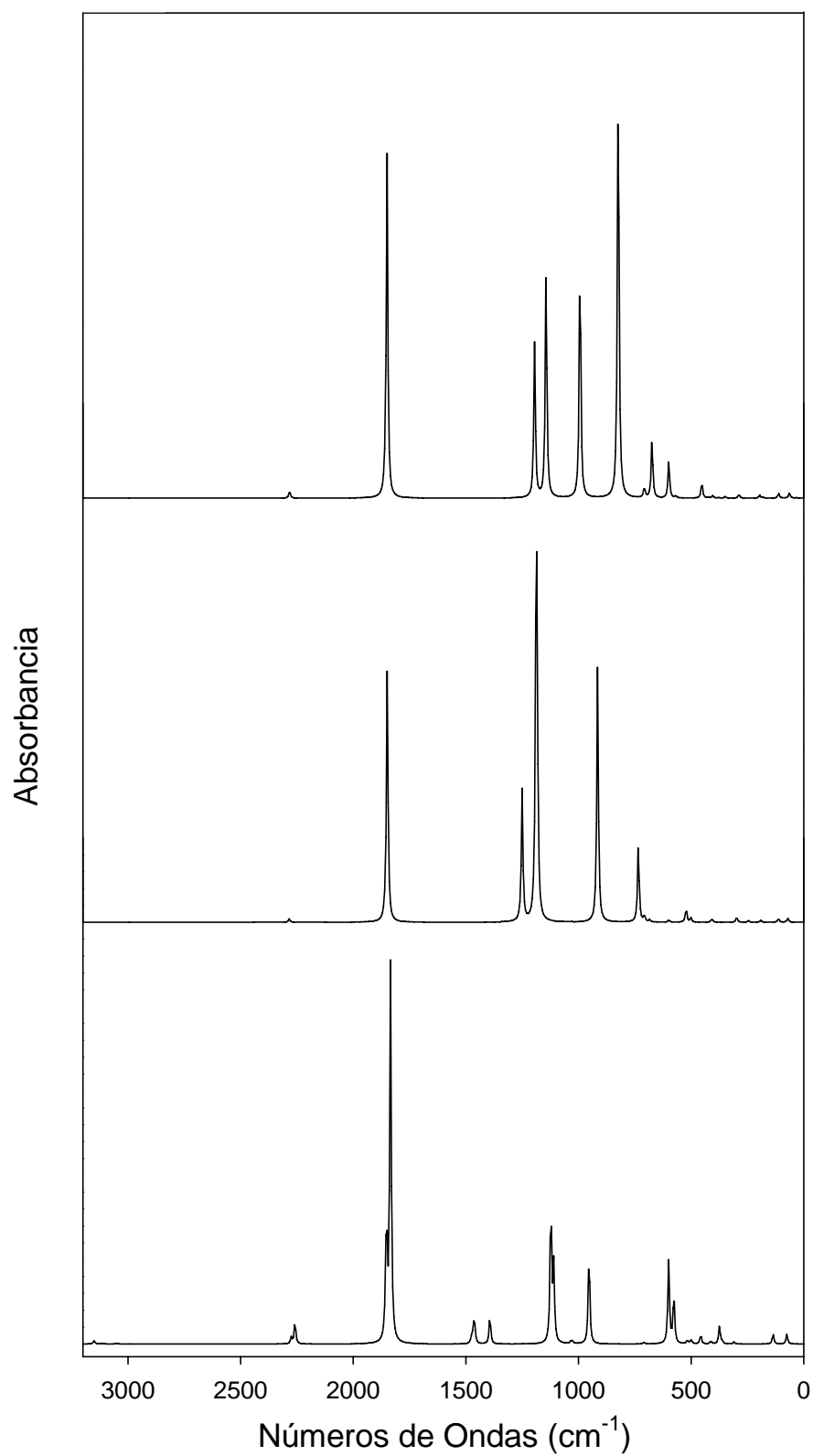


Figura 5.5. Espectros IR calculados para CH₃C(O)SCN (trazo inferior, mezcla: *syn-syn* (34%) y *syn-anti* (66%), B3LYP/6-311++(3df,3pd)), para CF₃C(O)SCN (trazo medio, *anti-syn*, B3LYP/6-311+(3df)) y CClF₂C(O)SCN (trazo superior, *gauche-syn*, B3LYP/6-311+(3df)).

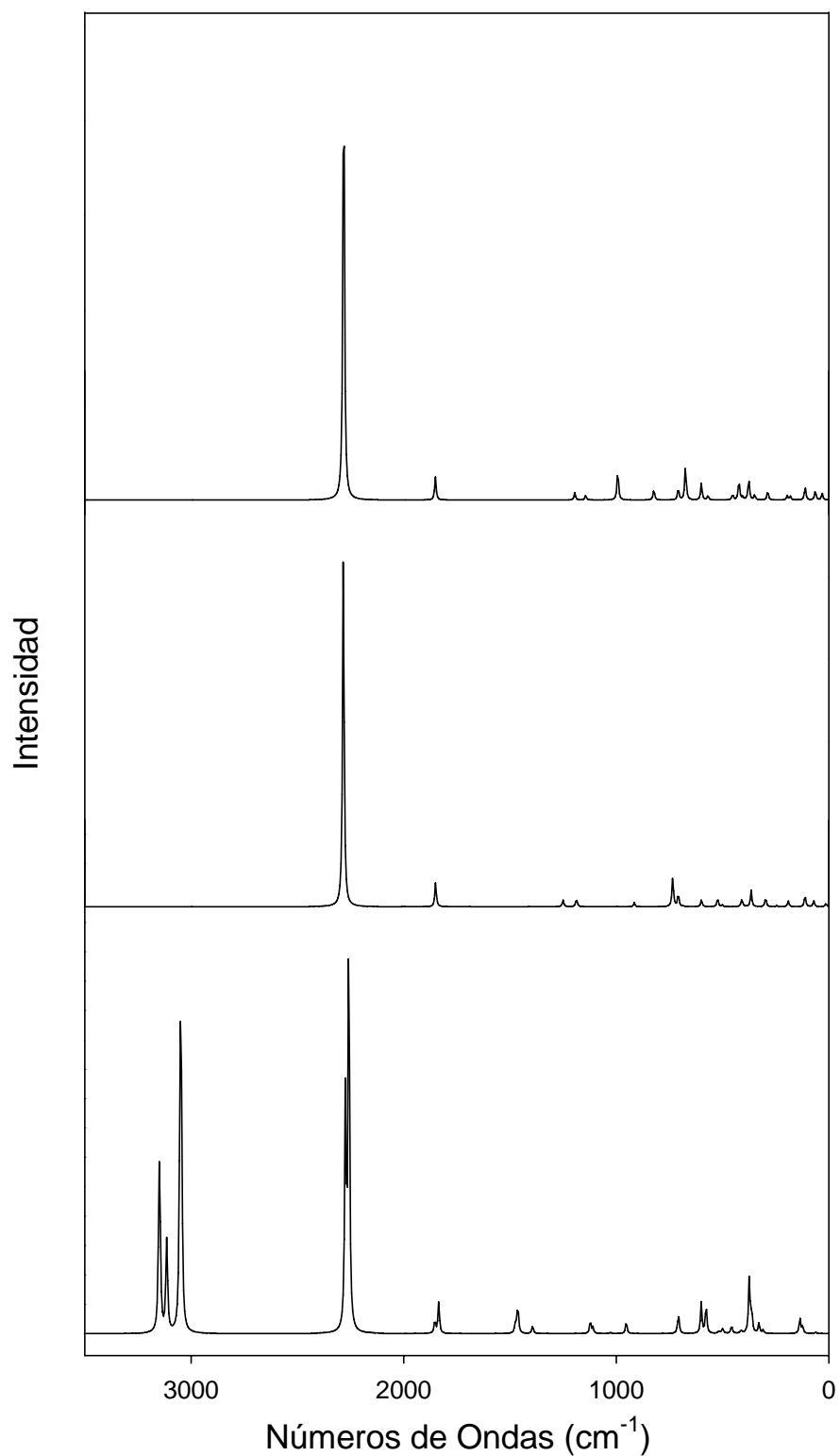


Figura 5.6. Espectros Raman calculados para CH₃C(O)SCN (trazo inferior, mezcla: *syn-syn* (34%) y *syn-anti* (66%), B3LYP/6-311++(3df,3pd)), para CF₃C(O)SCN (trazo medio, *anti-syn*, B3LYP/6-311+(3df)) y CClF₂C(O)SCN (trazo superior, *gauche-syn*, B3LYP/6-311+(3df)).

Con la finalidad de describir y comparar los modos vibracionales de estos compuestos, se los generaliza como $CX_3C(O)SCN$, teniendo en cuenta que X corresponde un átomo de cloro en el caso del compuesto $CClF_2C(O)SCN$. Como se puede observar apreciar en la Tabla 5.5 los estiramientos antisimétricos y simétricos de los grupos CX_3 resultan afectados por los sustituyentes X y se estiman en las zonas características de los grupos CH_3 ($3050 - 3150\text{ cm}^{-1}$),^[7, 18-20] CF_3 ($900 - 1200\text{ cm}^{-1}$)^[9, 12, 21, 22] y $CClF_2$ ($800 - 1150\text{ cm}^{-1}$).^[10, 23, 24]

Como se observó en $FC(O)SCN$ ^[3] y $ClC(O)SCN$, el modo vibracional correspondiente al estiramiento $C\equiv N$ de estos compuestos es la señal de mayor intensidad en los espectros Raman, localizadas en la región de 2200 cm^{-1} . La intensidad de este modo vibracional es prácticamente imperceptible en los espectros IR. Sin embargo, para el $CH_3C(O)SCN$ se predice una intensidad muy débil para este modo, aunque detectable por medidas de infrarrojo.

El estiramiento carbonílico en los compuestos $CH_3C(O)SCN$, $CF_3C(O)SCN$ y $CClF_2C(O)SCN$, se predicen en la región típica cercana a 1850 cm^{-1} , que concuerda con las frecuencias experimentales de compuestos similares que poseen el grupo $-C(O)S$.^[25] El $\nu(C=O)$ no resultaría muy afectado por los grupos CH_3 , CF_3 y $CClF_2$, ya que las frecuencias calculadas no son muy diferentes entre sí. Sin embargo, se observan diferencias significativas si se tienen en cuenta la conformación *syn* o *anti* adoptada alrededor del enlace C-S, como por ejemplo el, $\Delta\nu = 18\text{ cm}^{-1}$, entre las frecuencias calculadas para las formas *syn-syn* y *syn-anti* de $CH_3C(O)SCN$. (Tabla 5.5)

Las deformaciones del grupo CX_3 también ven ampliamente afectadas por el sustituyente X, estimándose frecuencias cercanas a 1400 cm^{-1} para el caso del grupo CH_3 y entre $500 - 700\text{ cm}^{-1}$ para los grupos CF_3 y $CClF_2$. De manera similar el estiramiento C-C es afectado por la naturaleza del grupo CX_3 , resultando valores cercanos 950 , 1200 y 1250 cm^{-1} para $CH_3C(O)SCN$, $CClF_2C(O)SCN$ y $CF_3C(O)SCN$, respectivamente. Se observa que a medida que la electronegatividad del grupo CX_3 , la frecuencia correspondiente al modo $\nu(C-C)$ se desplaza a mayores energías. Por otro lado, los estiramientos S-C y (O)C-S se predicen a aproximadamente 710 cm^{-1} y 365

cm⁻¹. Estos modos se observaron a frecuencias similares en compuestos relacionados,^[3, 16] lo que le da confiabilidad a los resultados teóricos obtenidos.

Por debajo de 600 cm⁻¹, se esperan los modos correspondientes a las deformaciones y torsiones de las moléculas, así como también, el estiramiento C–Cl para el CClF₂C(O)SCN (422 cm⁻¹), modo muy débil en IR pero intenso en Raman, lo que permitiría su identificación.^[23]

5.3 Conclusiones

Los tiocianatos carbonílicos, RC(O)SCN, sustituidos con grupos metilos (CH₃) o metilhalogenados (CF₃, CClF₂), son compuestos inestables que por el momento no se lograron aislar utilizando las estrategias de síntesis empleadas para sus similares halogenados, R = F y Cl, que aunque resultaron muy inestables pudieron ser preparados y caracterizados extensivamente.

En varios intentos de síntesis se obtuvieron sus isómeros constitucionales, los isotiocianatos sustituidos RC(O)NCS, que son termodinámicamente favorecidos. Cuando la reacción se realizó a partir de RC(O)SX (X = H, K o Ag), la formación de compuestos isotiocianatos podría explicarse mediante un proceso de isomería de enlace, donde las especies buscadas, RC(O)SCN, se formarían pero evolucionarían rápidamente hacia los isotiocianatos, sin embargo, no se logró detectar las especies intermediarias con los métodos utilizados.

Las propiedades conformacionales, vibracionales y estructurales de los compuestos CH₃C(O)SCN, CF₃C(O)SCN y CClF₂C(O)SCN fueron analizadas utilizando la química teórica. Así se determinó que los tres compuestos presentan estructuras estables con conformaciones *syn* y *anti* alrededor del enlace C–S, siendo la forma *syn* la de menor energía para el caso de CF₃C(O)SCN y CClF₂C(O)SCN, preferencia que ha sido observada experimentalmente en compuestos que contienen el grupo –C(O)SX–. Sin embargo, interesante notar que en el caso de CH₃C(O)SCN, la orientación *anti* resulta la conformación favorecida, cuando se utilizan métodos *ab initio*, DFT con conjuntos de funciones bases superiores y con el modelo híbrido CBS-

QB3. De confirmarse experimentalmente lo predicho por los cálculos químico cuánticos, el $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCN}$ sería el compuesto acíclico con el grupo $-\text{C}(\text{O})\text{SX}-$ con mayor contribución de la forma *anti* en equilibrio con la *syn* (66 % *syn-anti-CH₃C(O)SCN*, B3LYP/6-311++G(3df, 3pd)).

La orientación de los grupos CX_3 respecto al enlace $\text{C}=\text{O}$ varía dependiendo del sustituyente X y de la orientación *syn* o *anti* del grupo $-\text{C}(\text{O})\text{SCN}$. En forma general se observa que los grupo CF_3 y CClF_2 adoptan una configuración alternada con el carbonilo cuando la orientación del grupo $-\text{C}(\text{O})\text{SCN}$ es *syn*, y cuando la orientación del grupo $-\text{C}(\text{O})\text{SCN}$ es *anti*, los grupos CF_3 y CF_2Cl presentan una configuración eclipsada con el carbonilo (tanto el enlace $\text{C}-\text{F}$ como con el $\text{C}-\text{Cl}$).

5.4 Referencias

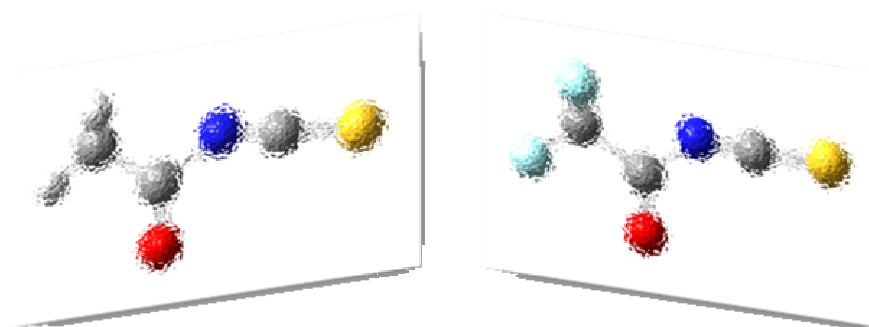
- [1] C. Carsten, *Acta Chem.Scand.* **1971**, 25, 1160.
- [2] C. Carsten, *Acta Chem.Scand.* **1971**, 25, 1162.
- [3] L. A. Ramos, S. E. Ulic, R. M. Romano, M. F. Erben, C. W. Lehmann, E. Bernhardt, H. Beckers, H. Willner, C. O. Della Védova, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11142.
- [4] A. Haas, H. Reinke, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2718.
- [5] R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, H. Oberhammer, S. Parsons, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12623.
- [6] N. L. Campbell, C. J. Gillis, D. Klapstein, W. M. Nau, W. J. Balfour, S. G. Fougere, *Spectrochim. Acta* **1994**, 51A, 787.
- [7] J. R. Durig, G. A. Giurgis, K. A. Krutules, *J. Mol. Struct.* **1994**, 328, 97.
- [8] X. Zeng, L. Yao, M. F. Ge, D. X. Wang, *J. Mol. Struct.* **2006**, 789, 92.
- [9] K. I. Gobbato, C. O. Della Védova, H.-G. Mack, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6152.
- [10] L. Pirani, *Tesis de Licenciatura. Universidad de la Plata, Argentina* **2007**.
- [11] J. R. Durig, A. G. Gamil, K. A. Krutules, *J. Mol. Struct.* **1995**, 26, 475.
- [12] S. E. Ulic, K. I. Gobbato, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **1997**, 407, 171.
- [13] W. Kohn, J. A. Pople, **1998**, Premio Nobel de Química.
- [14] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1064.
- [15] H. G. Mack, H. Oberhammer, C. O. Della Védova, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4238.
- [16] R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 7179.
- [17] P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 2314.
- [18] J. R. Durig, G. A. Guirgis, K. A. Krutules, J. F. Sullivan, *J. Raman Spectrosc.* **1993**, 24, 259.
- [19] R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, *J. Chem. Phys. A* **2002**, 106, 7235.

- [20] J. A. Gómez, R. M. Romano, H. Beckers, H. Willner, R. Boese, C. O. Della Védova, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 10114.
- [21] R. Kopitzky, H. Willner, A. Hermann, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2693.
- [22] M. F. Erben, C. O. Della Védova, H. Willner, F. Trautner, H. Oberhammer, R. Boese, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7070.
- [23] M. F. Erben, R. Boese, H. Willner, C. O. Della Védova, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 4917.
- [24] J. A. Gómez, *Tesis Doctoral. Universidad de la Plata, Argentina* **2008**.
- [25] C. O. Della Védova, A. Haas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *600*, 145.

CAPITULO 6

Isotiocianatos de Acetilo y Trifluoroacetilo:

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$



6. Isotiocianato de Acetilo y Trifluoroacetilo: CH₃C(O)NCS – CF₃C(O)NCS

La síntesis de los isotiocianatos de acetilo y trifluoroacetilo, CH₃C(O)NCS y CF₃C(O)NCS, a partir de los cloruros de ácido correspondientes (XC(O)Cl) y el tiocianato de plata (AgSCN) fue reportada anteriormente junto con la respectiva caracterización vibracional.^[1, 2] Para el caso de la especie CH₃C(O)NCS se determinó, mediante las espectroscopias IR y Raman, que existe un equilibrio conformacional en la fase líquida entre las formas planas *syn* y *anti* (alrededor del enlace C-N) donde la forma más estable es la *anti* ($\Delta H = 0.41 \text{ Kcal mol}^{-1}$), que es la única orientación observada en los espectros vibracionales de CH₃C(O)NCS en estado sólido. Por otro lado, también se reportó la presencia del equilibrio rotacional *syn* y *anti* en fase gaseosa pero no se determinó la preferencia conformacional en este estado de agregación.^[3]

Recientemente se reportó el espectro fotoelectrónico de CH₃C(O)NCS, determinándose que la primera energía de ionización vertical para este compuesto es de 9,75 eV que se asignó a la ionización del orbital π_{NCS} (a''). Además mediante el uso de cálculos teóricos se propuso que el catión formado, CH₃C(O)NCS^{•+}, mantendría la simetría plana del compuesto en estado neutro.^[4]

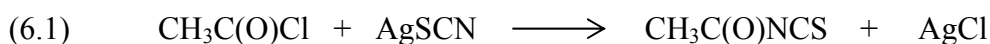
De manera similar, se determinó que el compuesto CF₃C(O)NCS presenta dos orientaciones estables alrededor del enlace C-N (*syn* y *anti*) en fase gaseosa y líquida y las orientaciones *syn* y *anti* resultan las más estables en cada estado de agregación, respectivamente. Por otro lado, la conformación *anti* fue la única observada para el compuesto en estado cristalino.^[2]

En este capítulo se utilizó principalmente la espectroscopía IR de los compuestos aislados en matrices de argón a bajas temperaturas, para complementar los estudios reportados previamente, ya que esta técnica es especialmente adecuada para evaluar equilibrios conformacionales aprovechando la buena resolución de los espectros. Además, en esta ocasión se evaluó también el comportamiento fotoquímico de las especies aisladas en argón sólido, el que no ha sido reportado hasta la fecha. Estos resultados se complementaron con la información derivada de cálculos químicos

cuánticos utilizando los métodos B3LYP, MP2 y CBS-QB3 con distintas funciones base.

6.1 Síntesis

El isotiocianato de acetilo, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$, fue sintetizado mediante la reacción entre cloruro de acetilo, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, y tiocianato de plata, AgSCN , (ecuación 6.1) según lo propuesto en la literatura,^[1] con modificaciones en el procedimiento.



En una trampa de reacción se colocó 1,5 g de AgSCN y se dejó secar en vacío a 50°C durante 2 horas. Posteriormente en la misma trampa se condensó 0,7 g de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, se homogeneizó la mezcla y se colocó la trampa en un baño de etanol enfriado a -20°C durante 30 minutos. Una vez completado el tiempo de reacción se condensaron los productos volátiles en otra trampa, que fueron posteriormente destilados a presión reducida. Para ello las trampas se mantuvieron a -15 , -70 y -196°C , y el $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ puro quedó retenido en la primera trampa (-15°C , líquido). El rendimiento de la reacción resultó de aproximadamente 90%.

El isotiocianato de trifluoroacetilo, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$, fue preparado aplicando el mismo esquema de síntesis (ecuación 6.2).



De manera similar se secó 0,9 g de AgSCN a 50°C durante 2 horas en vacío en una ampolla de reacción, luego se agregó 0,5 g de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ y se selló la ampolla a la llama. La mezcla se dejó reaccionar a 80°C durante 6 horas, luego se abrió la ampolla al vacío y los productos de reacción se separaron por el método de destilación fraccionada a presión reducida, con trampas a la temperatura a -55 , -92 y -196°C , quedando el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ puro mayormente en la primer trampa. El rendimiento de la reacción fue de aproximadamente 80%.

La evolución de las reacciones fue monitoreado mediante espectroscopia infrarroja en fase gaseosa. La descripción de las características y/o síntesis de los reactivos se encuentran en el Anexo I.

6.2 Propiedades físicas

CH₃C(O)NCS y CF₃C(O)NCS son líquidos transparentes a temperatura ambiente con olores lacrimógenos característicos de estas sustancias. El punto de ebullición de CH₃C(O)NCS fue reportado previamente a 131-134 °C,^[5] al igual que el desplazamiento químico de protón (¹H) a $\delta = 2.25$ ppm (s, CDCl₃).^[6] Las presiones de vapor determinadas a temperatura ambiente (~25 °C) son 8 y 110 torr para los compuestos CH₃C(O)NCS y CF₃C(O)NCS, respectivamente.

Estas sustancias son sensibles a la temperatura y humedad por lo que deben ser manipuladas en sistemas mantenidos en vacío y almacenadas en ampollas selladas al vacío en nitrógeno líquido.

6.3 Espectros UV-visible

Los espectros de absorción UV-visible de CH₃C(O)NCS y CF₃C(O)NCS fueron medidos, en fase gaseosa, en la región espectral comprendida entre 190 y 700 nm y se presentan en la Figura 6.1. Estos resultaron muy similares para las dos compuestos, observándose bandas de absorción de intensidad media a 264 nm (CH₃C(O)NCS) y 274 nm (CF₃C(O)NCS) y absorciones intensas a 204 nm y 197 nm, respectivamente. La absorciones ubicadas a mayores longitudes de onda se pueden atribuir a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del grupo NCS, mientras que las bandas desplazadas hacia el azul serían debidas a la transición de mayor energía $\pi_{C=O} \rightarrow \pi^*_{C=O}$. Espectros similares fueron obtenidos para isotiocyanatos carbonílicos halogenados (FC(O)NCS y ClC(O)NCS), descritos en capítulos anteriores (capítulos 3 y 4).

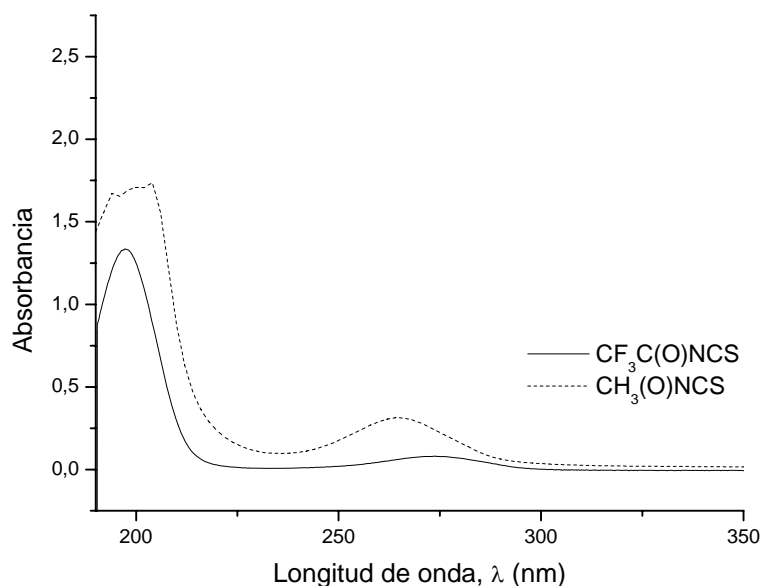


Figura 6.1. Espectro UV-visible de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ (trazo entrecortado) y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ (trazo continuo) en fase gaseosa.

6.4 Estudio teórico químico-cuántico

Los cálculos teóricos realizados previamente^[2, 3] reportaron la existencia de dos conformaciones estables alrededor del enlace C–N (*syn* y *anti*) para los compuestos $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ y su similar fluorado el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$, determinando que la conformación de menor energía es la *syn* en ambos casos. En este trabajo se complementaron estos estudios teóricos con el análisis de las orientaciones preferenciales del grupo CX_3 ($X = \text{H}, \text{F}$) con respecto al grupo carbonílico $\text{C}=\text{O}$ y se evaluaron las barreras de energía para la rotación interna alrededor del enlace C–N entre las dos conformaciones estables de estos compuestos (*anti* \leftrightarrow *syn*) a distintos niveles de cálculo.

Para ello se determinaron las curvas de energía potencial alrededor de los ángulos diedros $\phi(\text{XC}-\text{CO})$ ($X = \text{H}$ y F) y $\phi(\text{OC}-\text{NC})$ entre 0° y 180° cada 30° , utilizando el modelo B3LYP/6-311++G(d,p) para el caso de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ y el modelo B3LYP/6-311+G(d) para el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ (Figuras 6.2 y 6.3). Las curvas obtenidas ratifican la presencia de dos mínimos energéticos a $\phi(\text{OC}-\text{NC})$ a 0° (*syn*) y 180° (*anti*) y predicen a

la forma *syn* como única orientación estable ($\phi(\text{X-C-C-O})$), en la que un enlace X–C (H,F) se encuentra eclipsado con el enlace C=O.

Se realizaron cálculos de optimización estructural utilizando como parámetros geométricos de entrada aquellos provenientes de las estructuras de las formas estables *syn-syn* y *syn-anti* relajando todos los parámetros a distintas aproximaciones teóricas. Todos los cálculos reproducen estructuras planas para los dos compuestos (simetría *C_s*) en concordancia con lo reportado previamente. Los valores de energías relativas entre estos mínimos de energía se presentan en la Tabla 6.1 junto con los determinados anteriormente.^[4, 7] A partir de los valores calculados de energía libre de Gibbs, $\Delta G^\circ = G^\circ_{anti} - G^\circ_{syn} = 0,68 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311++G(3df,3pd)) y la ecuación de Boltzmann (ecuación 2.3) se estimó para el CH₃C(O)NCS una población aproximada de 76 % para la forma *syn-syn* y 24 % para la forma de mayor energía, *syn-anti*, a 25 °C. Mientras, que para el caso de CF₃C(O)NCS ($\Delta G^\circ = G^\circ_{syn} - G^\circ_{anti} = 0,51 \text{ kcal mol}^{-1}$) se espera una distribución poblacional de 70 % y 30 % para las correspondientes conformaciones.

Son particularmente interesantes las pequeñas barreras de rotación, Figuras 6.2 y 6.3, calculadas para estos dos compuestos, especialmente la proveniente de la rotación del ángulo diedro $\phi(\text{OC-NC})$ debido a que vincula dos conformaciones diferentes. Por ello se optimizó la geometría de los posibles estados de transición (TS) a través del cual podría ocurrir la interconversión rotacional *syn* ↔ *anti*. La estructura determinada por cálculos químicos cuánticos presentó simetría *C₁* y una diferencia de energía con el conformero más estable de ~1,5 kcal mol⁻¹, dando origen a barreras de rotación interna *anti* → *syn* entre 0,1 – 1,1 kcal mol⁻¹ (CH₃C(O)NCS) y de 0,95 – 1,95 kcal mol⁻¹ (CF₃C(O)NCS) dependiendo del método de cálculo. Como se comentó anteriormente la pequeña magnitud de las barreras de rotación o energías de activación fueron relacionadas con la inusual isomería rotacional alrededor del enlace C–N observado en condiciones de matriz a bajas temperaturas en los isotiocianatos.

Las estructuras optimizadas, las energías relativas entre los conformeros rotacionales y sus TS determinados para los dos compuestos en estudio se muestran en la Figura 6.4.

Tabla 6.1. Diferencias energéticas (kcal mol⁻¹) entre las conformaciones *syn-syn*, *syn-anti* y estado de transición rotacional (TS) de CH₃C(O)NCS y CF₃C(O)NCS obtenidos a distintos niveles de aproximación teórica, (valores energéticos relativos a la conformación más estable *syn-syn*)

Modelo	ΔE°	ΔH°	ΔG°	$\Delta E^\circ(TS)$	$E_{a_{anti \rightarrow syn}}$
CH ₃ C(O)NCS					
B3LYP/6-311++G(d,p)	1,23 ^[a]	1,25	1,06	1,63	0,40
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	0,76	0,77	0,68	1,36	0,59
MP2/6-311++G(d,p)	0,56	0,54	0,34	1,68	1,12
CBS-QB3	0,48	0,48	0,35	0,59	0,11
MP2/6-311+G(3df,2p)	0,07 ^[b]				
G2(MP2,SVP)	0,36 ^[b]				
QCISD(T)/6-31G*	1,34 ^[b]				
B3PW91/6-311+G(d)	1,25 ^[a]				
CF ₃ C(O)NCS					
B3LYP/6-311++G(d,p)	0,88	0,87	0,86	1,84	0,96
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	0,50	0,48	0,51	1,70	1,20
MP2/6-311++G(d,p)	0,17	0,13	0,35	2,12	1,95
CBS-QB3	-0,02	0,10	-0,02		

^[a]Ref. 4. ^[b]Ref. 7

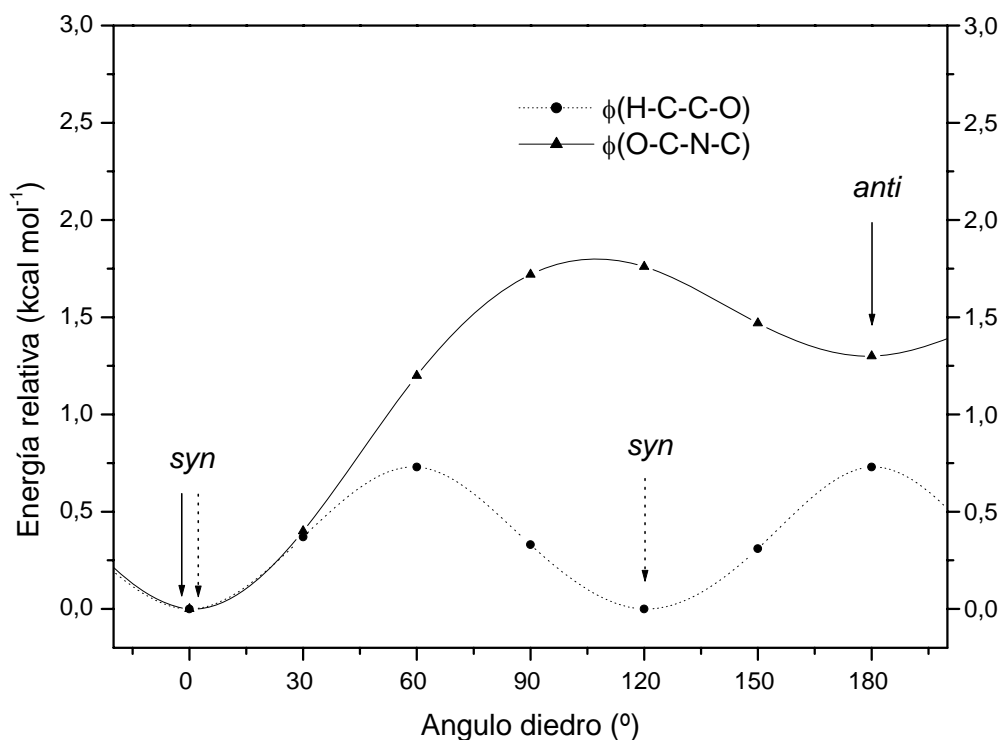


Figura 6.2. Curvas de energía potencial de CH₃C(O)NCS en función de la variación de los ángulos diedros $\phi(\text{HC-CO})$ y $\phi(\text{OC-NC})$ calculadas con el modelo B3LYP/6-311++(d,p).

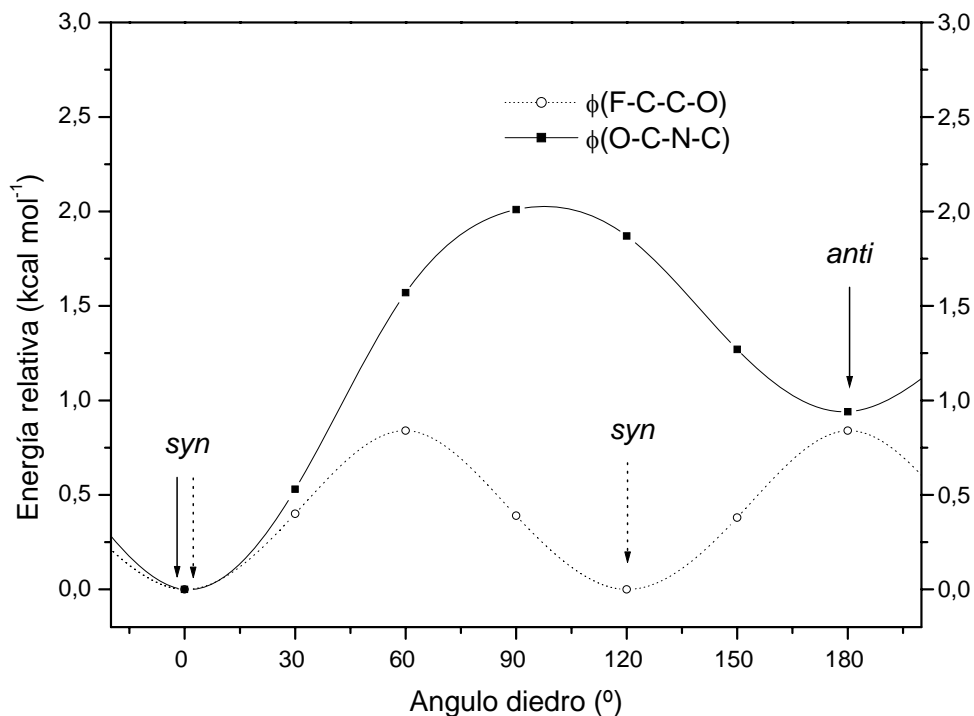


Figura 6.3. Curvas de energía potencial de CF₃C(O)NCS en función de la variación de los ángulos diedros $\phi(\text{FC-CO})$ y $\phi(\text{OC-NC})$ calculadas con el modelo B3LYP/6-311+(d).

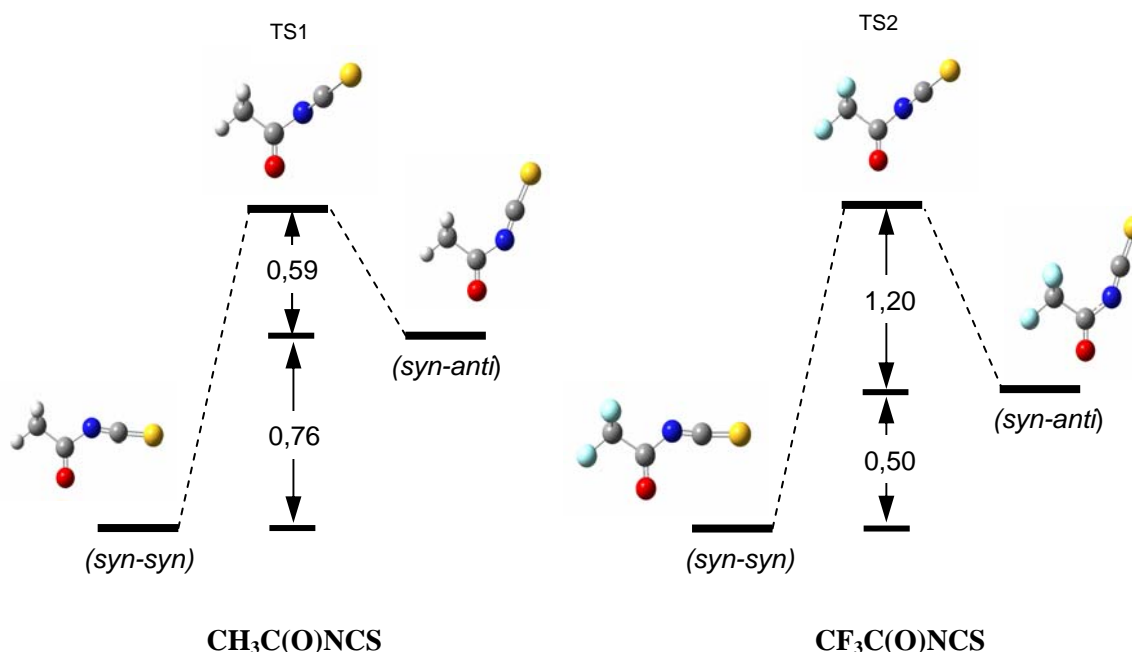


Figura 6.4. Estructuras optimizadas y energías relativas entre los conformeros *syn-syn*, *syn-anti* y estados de transición (TS) de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ calculadas con el método B3LYP/6-311++G(3df,3pdf).

6.5 Estudio FTIR de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ aislado en matriz de Ar a temperaturas criogénicas

El espectro IR de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ aislado en matriz de argón (1:1000) a 15 K se muestra en la Figura 6.5, conjuntamente con el de la sustancia en estado gaseoso y el derivado de los cálculos teóricos. Las frecuencias experimentales y teóricas se resumen en la Tabla 6.2.

En el espectro IR de matrices se observa el desdoblamiento de las principales bandas de absorción del compuesto, lo cual sugiere la presencia de más de un conformero rotacional. Este desdoblamiento da origen a tres señales en lugar de las dos esperadas, si se considera el equilibrio rotacional en fase gaseosa propuesto anteriormente. Por otro lado, este desdoblamiento podría generarse también por la presencia de distintos sitios de matriz, lo que a veces dificulta la diferenciación del origen de estas señales. Sin embargo, esto podría determinarse utilizando el efecto producido por los procesos de templado (*annealing*), pirólisis, fotólisis o por la utilización de otro gas de dilución (generalmente N_2).

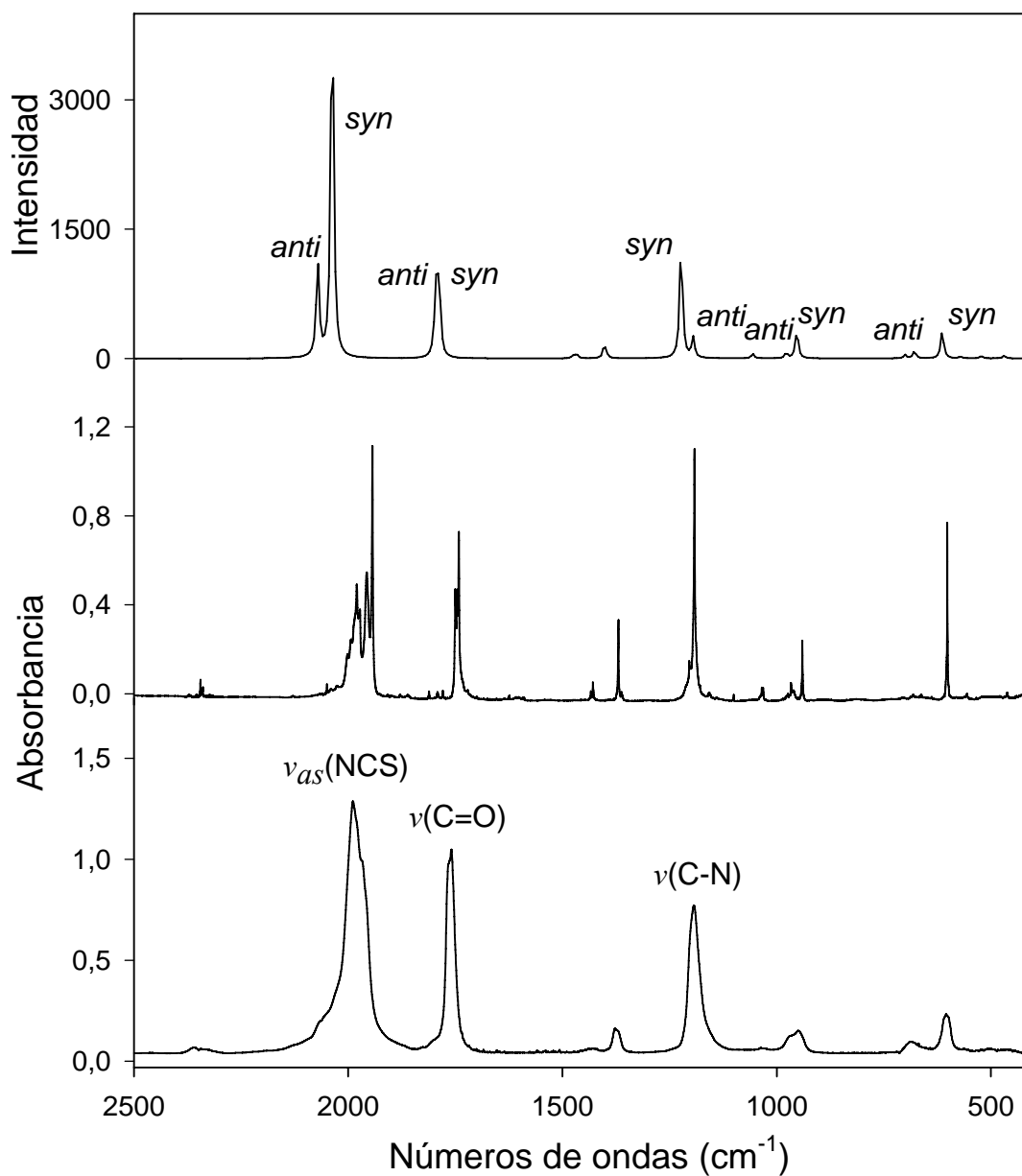


Figura 6.5. Espectros IR de CH₃C(O)NCS en estado gaseoso (trazo inferior), aislado en argón sólido (1:1000) a 15 K (trazo medio) y calculado para una composición de 76% de la forma *syn-syn* y 24% de la forma *syn-anti* (B3LYP/6-311++G(3df,3pd), trazo superior). Las bandas del espectro calculado tienen forma Lorentziana con ancho de banda de 5 cm⁻¹, la intensidad en km mol⁻¹ y las frecuencias no tienen factor de escala.

Tabla 6.2. Frecuencias experimentales, teóricas (cm^{-1}) y asignación de los modos vibracionales de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$

Modo	Experimental				Calculado ^[c]		Asignación ^{[c],[f]} / Simetría
	IR			<i>syn-syn</i>	<i>syn-anti</i>		
	gas ^{[a],[b]}	gas ^{[c],[b]}	Ar matrix ^[d]				
ν_1	3032 (md)	-	3027,5 (<1)	3159 (8)	3156 (5)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) / A'$	
ν_2	-	-	2966,5 (<1)	3102 (2)	3104 (3)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) / A''$	
ν_3	-	2935 (d)	2935,9 (<1)	3046 (1)	3045 (1)	$\nu_s(\text{CH}_3) / A'$	
	2665 (d)	-	2658,9 (1)			$2 \nu_8$	
			2635,2 (1)				
			1974,3		2071 (1344)		
ν_4	1989 (mf)	1990 (mf)	1980,0 } (100)	2037 (1650)		$\nu_{\text{as}}(\text{NCS}) / A'$	
	1967 (h)	1968 (h)	1956,9 } (100)				
			1943,7* } (100)				
			1751,7 } (28)		1795 (922)		
ν_5	1762 (f)	1763 (f)	1750,4 } (28)	1788 (340)		$\nu(\text{C}=\text{O}) / A'$	
			1745,9 } (28)				
			1741,9* } (28)				
ν_6	-	-	-	1474 (9)	1478 (10)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3) / A''$	
ν_7	1433 (d)	1430 (md)	1433,6 (1)	1467 (16)	1468 (7)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3) / A'$	
			1428,9* (1)				
ν_8	1374 (m)	1373 (m)	1369,4 (5)	1402 (61)		$\delta_s(\text{CH}_3) / A'$	
			1362,2 (5)		1395 (23)		
			1204,2 } (32)				
ν_9	1193 (f)	1193 (f)	1192,1* } (32)	1223 (516)		$\nu(\text{C}-\text{N}) / A'$	
			1154,8 } (32)		1195 (282)		
ν_{10}	-	1092 (md)	-	1057 (6)	1057 (6)	$\rho(\text{CH}_3) / A''$	
ν_{11}	1032 (md)	1037 (md)	1034,8 (1)	1055 (13)	1033 (1)	$\rho(\text{CH}_3) / A'$	
			1031,6 (1)				
			975,1		978 (74)		
ν_{12}	958 (m)	-	966,8 } (7)	953 (124)		$\nu(\text{C}-\text{C}) / A'$	
			940,2* } (7)				
ν_{13}	685 (d)	696 (d)	681,8 (<1)	678 (32)	700 (52)	$\nu_s(\text{NCS}) / A'$	
ν_{14}	604 (m)	600 (m)	601,8 (7)	614 (125)	523 (35)	$\delta(\text{CC}(\text{O})\text{N}) / A'$	
ν_{15}	564 (md)	570 (d)	556,1 (<1)	570 (6)	573 (6)	$\delta(\text{CC}(\text{O})\text{N}) / A''$	
ν_{16}	503 (md)	450 (d)		494 (<1)	489 (<1)	$\delta(\text{NCS}) / A''$	
ν_{17}		510 (d)		468 (7)	471 (19)	$\delta(\text{NCS}) / A'$	
ν_{18}				358 (7)	404 (<1)	$\delta(\text{CCN}) / A'$	
ν_{19}				119 (<1)	128 (<1)	$\tau(\text{CH}_3) / A''$	
ν_{20}				87 (1)	83 (6)	$\delta(\text{CNC}) / A''$	
ν_{21}				65 (1)	56 (1)	$\tau(\text{NCS}) / A''$	

^[a]Este trabajo. ^[b]Intensidad de bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil; h, hombro. ^[c]Referencia 3. ^[d]Intensidades relativas entre paréntesis. *Sitio de matriz más intenso. ^[e]Frecuencias (cm^{-1}) e intensidades entre paréntesis (km mol^{-1}) calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df). ^[f] ν , δ , ρ , τ y oop representan modos de estiramiento, deformación, rocking, torsión y fuera del plano, respectivamente.

En este caso la fotólisis con luz UV-visible de la matriz formada, permitió la diferenciación de estas señales y la asignación de los mismas. Las bandas de absorción más intensas localizadas a $1943,7 \text{ cm}^{-1}$ y $1741,9 \text{ cm}^{-1}$ son asignadas al $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$ y $\nu(\text{C}=\text{O})$ del conformero más estable (*syn-syn*), respectivamente. Junto a estas y a mayores frecuencias se observan dos hombros a $1974,3 \text{ cm}^{-1}$ y $1751,7 \text{ cm}^{-1}$ los que se atribuyen a los mismos modos vibracionales del conformero menos estable (*syn-anti*) en fase gaseosa, respectivamente. Estas últimas señales aumentaron su intensidad a expensas de las asignadas al conformero *syn-syn* (Figura 6.6) en los tiempos iniciales de fotólisis, lo que se interpreta como un proceso de randomización, ya comentado en capítulos anteriores. Además, las diferencias experimentales de los números de ondas entre las dos conformaciones ($\Delta\nu$) de $30,6 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$) y $9,8 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}=\text{O})$) están de

acuerdo con los derivados de los calculados químico cuánticos (34 y 7 cm⁻¹, respectivamente; B3LYP/6-311++(3df,3pd)) lo que corrobora la asignación propuesta.

Considerando el mismo comportamiento fotoquímico y la proximidad entre los $\Delta\nu$ experimentales y teóricos, se asignaron las absorciones a 1369,4 cm⁻¹, 1192,1 cm⁻¹ y 940,2 cm⁻¹ a los modos vibracionales $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{C})$ del conformero *syn-syn*, respectivamente. Por otro lado, las señales observadas a 1362,2 cm⁻¹, 1154,8 cm⁻¹ y 975,1 cm⁻¹ son atribuidas a los mismos modos para la forma menos estable *syn-anti*.

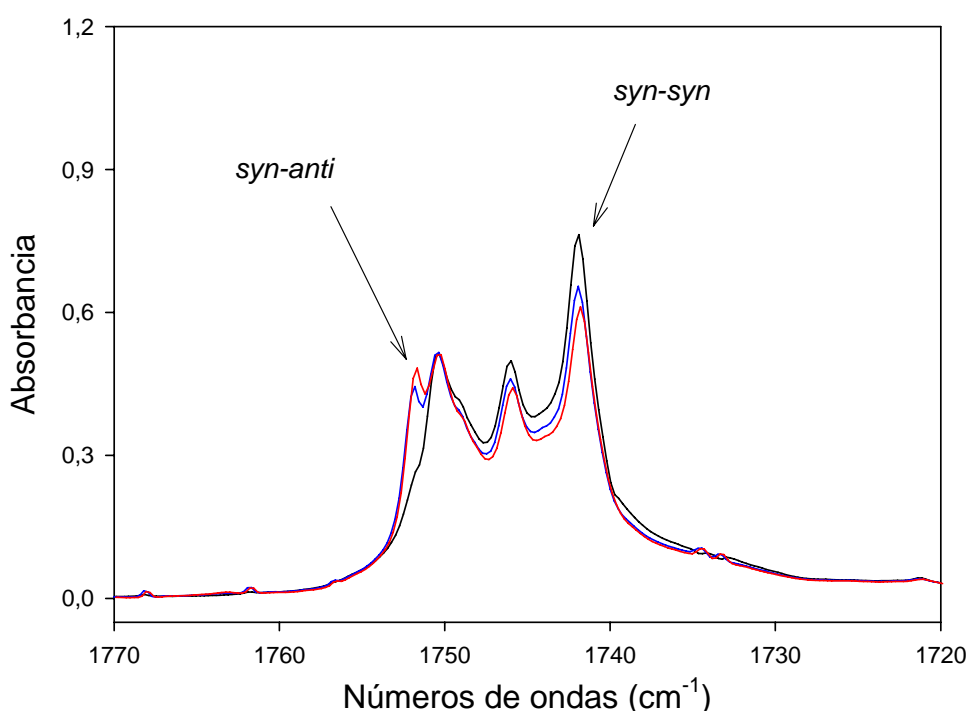


Figura 6.6. Espectros IR de CH₃C(O)NCS en la zona del $\nu(\text{C}=\text{O})$ aislado en matriz de argón a 15 K antes (trazo negro), después de 1 min. (trazo azul) y 2 min. (trazo rojo) de irradiar con luz UV-visible de amplio espectro.

La irradiación de la matriz de CH₃C(O)NCS, con luz UV-visible (10 seg. a 90 min.), además de provocar el proceso de randomización, indujo la evolución de esta especie a otros subproductos. Esto fue evidenciado por la generación de nuevas bandas de absorción IR y por el incremento progresivo de las intensidades con la fotólisis, a expensas de las asignadas a las dos conformaciones de isotiocianato de acetilo (Figura 6.7). La banda nueva más intensa se localiza a 2131,9 cm⁻¹ y esta acompañada por otras de menor intensidad que se extienden hasta 2147,1 cm⁻¹. La posición y forma de esta banda podría corresponder a la formación de monóxido de carbono CO, sin embargo

evaluando la tendencia que presentan esta y otras bandas de absorción de menor intensidad en función del tiempo de irradiación (Figura 6.8), permitieron concluir que las mismas corresponderían a la especie cetena ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$).^[8] Cabe señalar que recientemente se observó la formación de cetena durante el proceso de fotólisis de compuestos sulfenilcarbonílicos del tipo $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SY}$ ($\text{Y} = \text{H}, \text{CH}_3$ y $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$).^[9]

Simultáneamente, se observó la generación de un par de bandas de poca intensidad a $2565,3$ y $2181,6 \text{ cm}^{-1}$, las que se atribuyen a los estiramientos S-H y $\text{C}\equiv\text{N}$ del ácido tiociánico (HSCN), que surge como contraparte de la formación de la molécula de cetena. Es interesante notar que la recombinación del hidrogeno con el grupo NCS en condiciones de matriz genera la especie termodinámicamente menos estable, el HSCN en lugar de la favorecida, el HNCS.^[10] Recientemente, el ácido tiociánico, HSCN, fue aislado en condiciones de matriz de argón por la fotólisis de su isómero de enlace HNCS, y los estiramientos S-H y $\text{C}\equiv\text{N}$ se reportaron a $2581,0$ y a $2182,3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.^[11] Como puede notarse, el $\nu(\text{S-H})$ se observa desplazado a menores frecuencias, lo que podría relacionarse con la formación de complejos moleculares en el mismo sitio de matriz con la molécula de cetena formada. Esto justificaría también el corrimiento observado en el número de ondas de la banda atribuida al $\nu(\text{C}=\text{O})$ en la cetena, con el reportado para la molécula libre (2142 cm^{-1}).^[8]

En la Tabla 6.3 se recopilan las frecuencias vibracionales y la asignación de las bandas de absorción generadas durante la irradiación de las matrices de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ en argón a 15 K . La generación de estos compuestos puede explicarse por medio del canal fotoquímico representados esquemáticamente en la Figura 6.9.

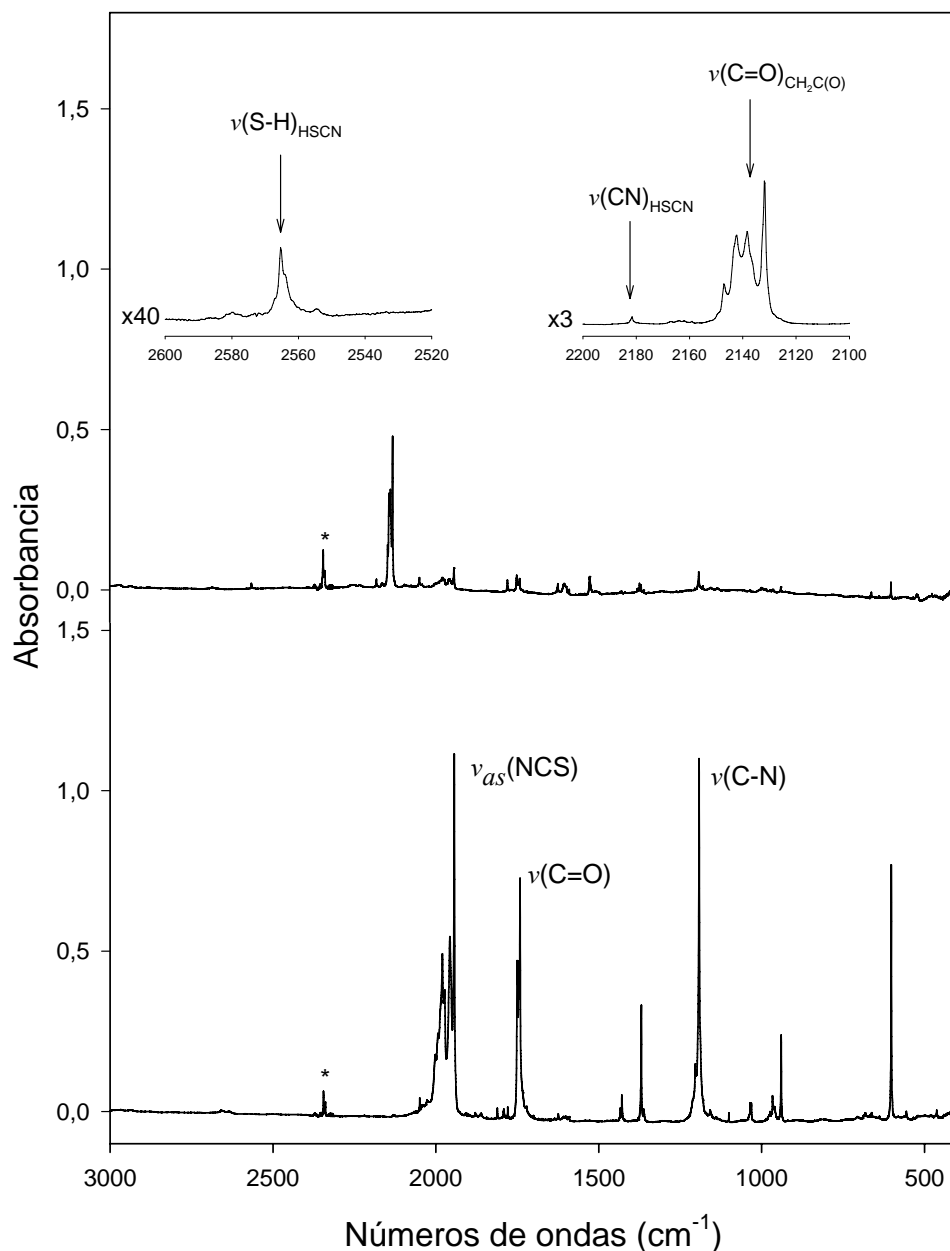


Figura 6.7. Espectros IR de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ aislado en matriz de argón a 15 K antes (trazo inferior) y después de 60 min. de irradiar con luz UV-visible (trazo superior). Se incluyen ampliaciones de los intervalos 2100 – 2200 y 2520 – 2600 cm^{-1} . *Representa bandas debidas a impurezas.

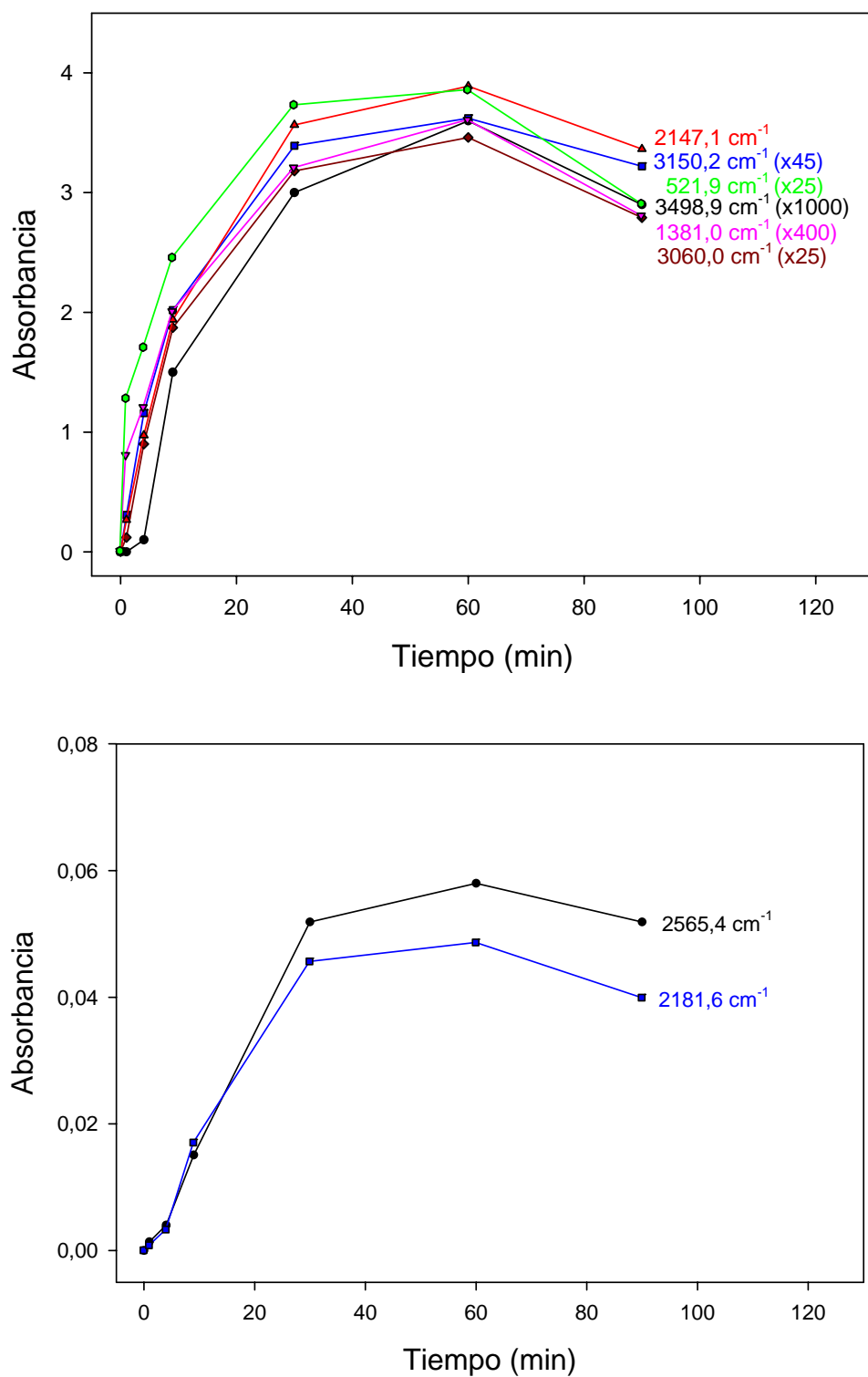


Figura 6.8. Tendencias de la intensidad de las absorciones producidas durante la fotólisis de CH₃C(O)NCS en matriz de argón atribuidas a la especie CH₂CO (trazo superior) y HSCN (trazo inferior)

Tabla 6.3. Frecuencias, intensidades y asignación de las bandas de absorción producidas después de irradiar a CH₃C(O)NCS aislado en matriz de argón a 15 K con luz UV-visible de amplio espectro durante 60 min.

IR (Matriz Ar)		Asignación		Referencias
ν (cm ⁻¹)	I ^[a]	Molécula	Modo Vibracional	
3498,7	0,004	CH ₂ C=O	ν (C=O) + δ (CH ₂)	3513 ^[b]
3259,2				
3242,0	-	CH ₂ C=O	ν (C=O) + ν (C-C)	3225 ^[b]
3220,4				
3150,2	0,080	CH ₂ C=O	ν (CH ₂)	3155 ^[b]
3060,0				
3056,1	0,138	CH ₂ C=O	ν_{as} (CH ₂)	3062 ^[b]
3052,2*				
2685,2	0,085	-		
2565,3	0,058	HSCN	ν (S-H)	2581,0 ^[c]
2181,6	0,049	HSCN	ν (C≡N)	2182,3 ^[c]
2166,9				
2163,9				
2161,9	0,058	CH ₂ C=O.....	ν (C=O)...	
2158,9				
2147,1				
2143,9				
2142,3	3,887	CH ₂ C=O	ν (C=O)	2142 ^[b]
2138,4				
2131,9*				
2095,7				
2091,4	0,037	CH ₂ C=O	ν (¹³ C=O)	2085 ^[b]
2085,8				
1381,0	0,009	CH ₂ C=O	δ (CH ₂)	1381 ^[b]
972,0	0,004	CH ₂ C=O	ρ (CH ₂)	974 ^[b]
964,5	0,008	HSCN	δ (HSC)	959,7 ^[c]
521,9	0,154	CH ₂ C=O	oop. (C=O)	525 ^[b]

^[a]Intensidad relativa. ^[b]Ref. 8. ^[c]Ref. 11.

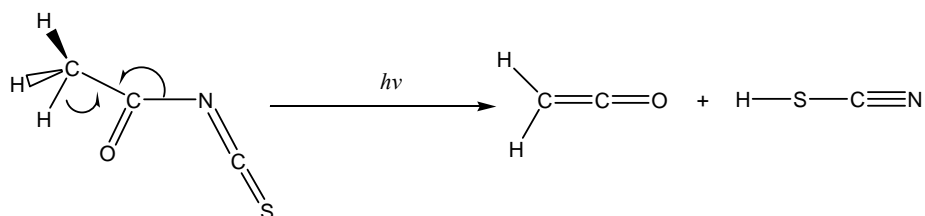


Figura 6.9. Representación esquemática del canal principal de evolución fotoquímica de CH₃C(O)NCS aislado en matriz de argón a 15 K.

6.6 Espectros FTIR de CF₃C(O)NCS aislado en matrices de Ar a temperaturas criogénicas

Los espectro IR de CF₃C(O)NCS aislado en matriz de argón (1:1000) a 15 K, en estado gaseoso y el obtenido con cálculos químico cuánticos se muestran en la Figura 6.10. Mientras que las frecuencias experimentales y teóricas se presentan en la Tabla 6.4.

Las posiciones de las bandas de absorción IR del compuesto en estado gaseoso y aislado en matriz de argón están en buen acuerdo con las obtenidas de los cálculos químico cuánticos (simulados para una mezcla de 70% de la conformación más estable *syn-syn* y 30 % de la forma de mayor energía la *syn-anti* ($\Delta G^\circ = 0.51 \text{ kcal mol}^{-1}$)). Sin embargo, no se reproducen las intensidades relativas entre modos atribuidos a las dos conformaciones, principalmente en la región del $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$ y $\nu(\text{C=O})$ ya que en los espectros experimentales se observa una mayor proporción del conformero *syn-anti* en comparación con el teórico. Este hecho podría deberse a que los modelos teóricos usados sobrestiman el valor de ΔG° , el cual fue utilizado en combinación con la ecuación de Boltzman para predecir la composición del equilibrio conformacional.

Las bandas de absorción más intensas y característica de los isotiocianatos, son asignadas al $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$ de los conformeros *syn-anti* ($1962,7 \text{ cm}^{-1}$) y *syn-syn* ($1940,3 \text{ cm}^{-1}$). A menores números de ondas se observa una banda muy intensa a $1767,0 \text{ cm}^{-1}$, la que se atribuye al $\nu(\text{C=O})$ de la conformación de mayor energía *syn-anti*, y la de menor intensidad a $1745,9 \text{ cm}^{-1}$ se asigna al $\nu(\text{C=O})$ de la forma más estable *syn-syn*. Las diferencias de frecuencias ($\Delta\nu$) entre las bandas asignadas a las dos conformaciones son de $22,4 \text{ cm}^{-1}$ para el $\nu(\text{NCS})$ y $21,1 \text{ cm}^{-1}$ para el $\nu(\text{C=O})$, valores que resultan aproximados a los teóricos de 33 cm^{-1} y 14 cm^{-1} , respectivamente (B3LYP/6-311+G(3df)).

De igual manera, las bandas de mediana intensidad correspondientes a los estiramientos antisimétricos y simétricos del grupo CF₃ aparecen desdobladas en el espectro IR de matrices y fueron atribuidas a los dos conformeros rotacionales (Tabla 6.4). Esto se observa en casi todos los modos vibracionales, demostrando la utilidad de

la técnica de aislamiento en matrices para la asignación vibracional de equilibrios conformacionales en fase gaseosa.

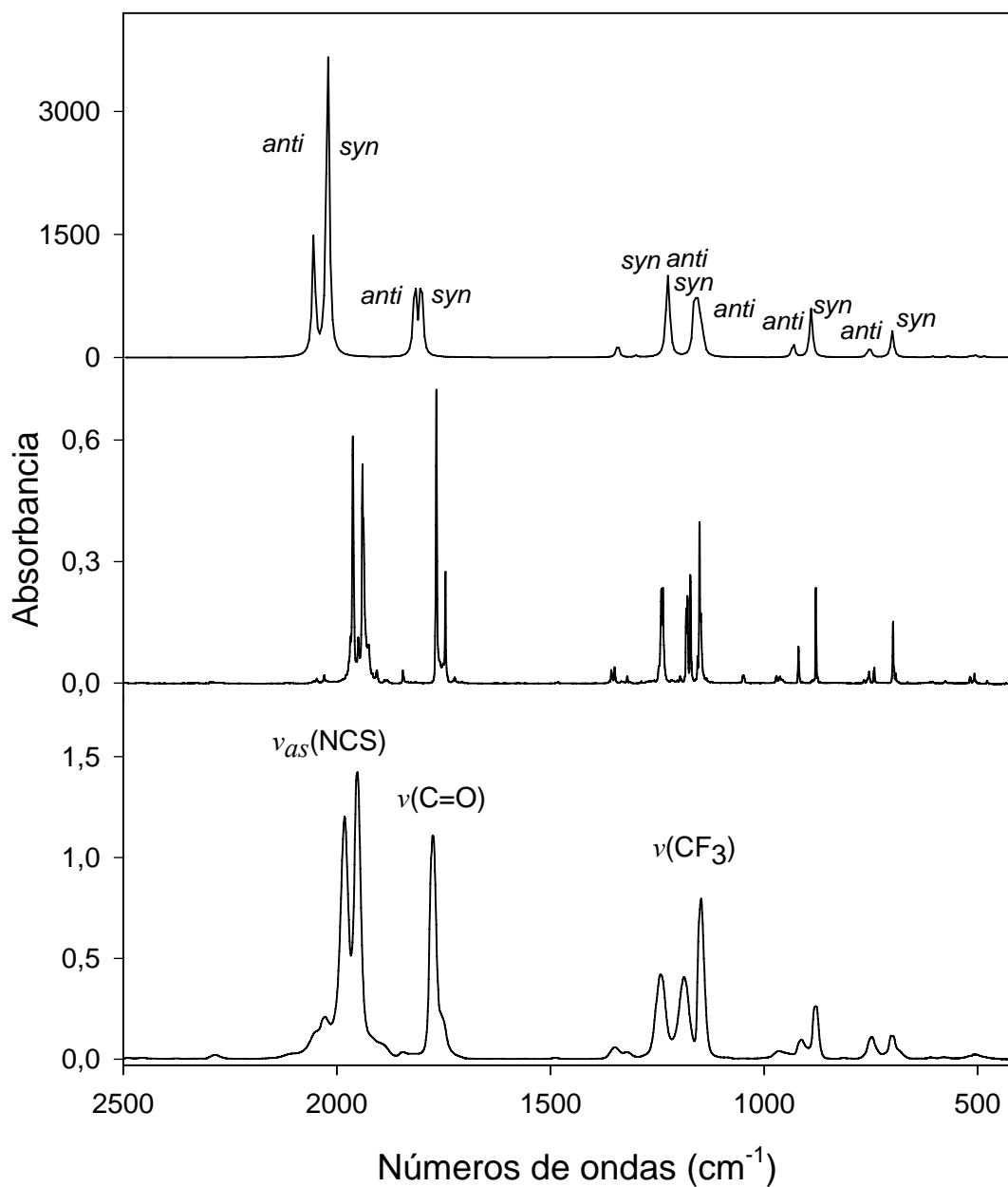


Figura 6.10. Espectros IR de CF₃C(O)NCS en estado gaseoso (trazo inferior), aislado en argón sólido (1:1000) a 15 K (trazo medio) y calculado para una composición de 70% de la forma *syn-syn* y 30% de la forma *syn-anti* (B3LYP/6-311++G(3df,3pd), trazo superior). Las bandas del espectro calculado tienen forma Lorentziana con ancho de banda de 5 cm⁻¹, la intensidad en km mol⁻¹ y las frecuencias no tienen factor de escala.

Tabla 6.4. Frecuencias experimentales, teóricas (cm⁻¹) y asignación de los modos vibracionales de CF₃C(O)NCS

Modo	Experimental				Calculado ^[e]		Asignación ^{[c],[f]} / Simetría
	IR				<i>syn-syn</i>	<i>syn-anti</i>	
	gas ^{[a],[b]}	gas ^{[c],[b]}	matriz Ar ^[d]				
ν ₁	1982 mf	1982 mf	1962,7	(77)	2021 (1674)	2054 (1443)	ν _{as} (NCS) / A'
	1952 mf	1952 mf	1940,3	(100)		1817 (944)	
ν ₂	1775 mf	1775 mf	1767,0	(62)	1803 (425)	1343 (67)	ν(C=O) / A'
	1753 h	1753 h	1745,9	(22)			
ν ₃	1350 d	1352 d	1350,0	(3)	1227 (387)	1300 (18)	ν(C-C) / A'
	1321 h	1325 d	1320,3	(1)			
ν ₄	1242 m	1243 m	1240,6	(41)	1163 (268)	1222 (273)	ν _{as} (CF ₃) / A'
	ν ₅	1187 m	1187 m	1182,3/1179,2			
ν ₆		1148 f	1148 f	1172,5	(17)	1143 (250)	932 (169)
	1151,2			(40)			
ν ₇	967 md	966 d	963,0	(4)	890 (246)	757 (18)	ν(C-N) / A'
	912 d	912 d	919,4	(6)			
ν ₈	880 m	883 m	879,0	(13)	753 (17)	700 (132)	δ(CC(O)N) / A''
	ν ₉	748 d	748 d	754,3			
752,5							
ν ₁₀	700 d	701 d	698,3	(11)	569 (8)	605 (10)	δ _{as} (CF ₃) / A'
	579 md	579 md	573,7	h			
ν ₁₁	611 md	612 md	605,2	(1)	518 (6)	512 (6)	δ _{as} (CF ₃) / A''
	579 md	540 d	575,6	(1)			
ν ₁₂	518 h	500 d	518,2	(1)	496 (<1)	488 (<1)	δ(NCS) / A''
	ν ₁₃	506 md	-	507,6			
503,3							
ν ₁₄	473 md	436 d	478,4	(1)	406 (6)	391 (<1)	δ(CC(O)N) / A'
ν ₁₅	-	336 m	-	-	334 (4)	368 (<1)	ρ(CF ₃) / A'
		241 d					
ν ₁₆	-	246	-	-	247 (4)	247 (4)	ρ(CF ₃) / A''
		247 (4)					
ν ₁₇	-	209 (<1)	-	-	209 (<1)	241 (7)	δ(CCN) / A'
		241 (7)					
ν ₁₈	-	55 d	-	-	71 (1)	61 (<1)	δ(CNC) / A'
		74 d, h					
ν ₁₉	-	65 d	-	-	67 (<1)	84 (1)	τ(NCS) / A''
		65 d					
ν ₂₀	-	-	-	-	29 (1)	23 (<1)	τ(CH ₃) / A''
ν ₂₁	-	-	-	-	-	-	-

^[a]Este trabajo. ^[b]Intensidad de bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil; h, hombro. ^[c]Ref. 2. ^[d]Sitio de matriz más intenso, intensidades relativas entre paréntesis. ^[e]Frecuencias (cm⁻¹) e intensidades entre paréntesis (km mol⁻¹) calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df). ^[f]ν, δ, ρ, τ y oop representan modos de estiramiento, deformación, rocking, torsión y fuera del plano, respectivamente.

Para la asignación entre uno u otro conformero se consideraron principalmente las intensidades relativas entre estos y los corrimientos de las frecuencias (Δν) experimentales y teóricas. Sin embargo, para corroborar esta asignación y descartar la presencia de sitios de matriz se midieron espectros IR de matrices variando la temperatura antes del depósito calentando la dilución de CF₃C(O)NCS en argón a una temperatura de 450 °C. Para ello se hizo pasar lentamente la dilución de la muestra en argón a través del dispositivo de pirólisis acoplado a la entrada de la matriz (ver detalles en capítulo 2).

A causa del aumento en la temperatura, se produjo el incremento esperado en la intensidad relativa de las bandas asignadas al conformero menos estable *syn-anti*, a expensas de las correspondientes a la forma predominante *syn-syn* (Figura 6.11).

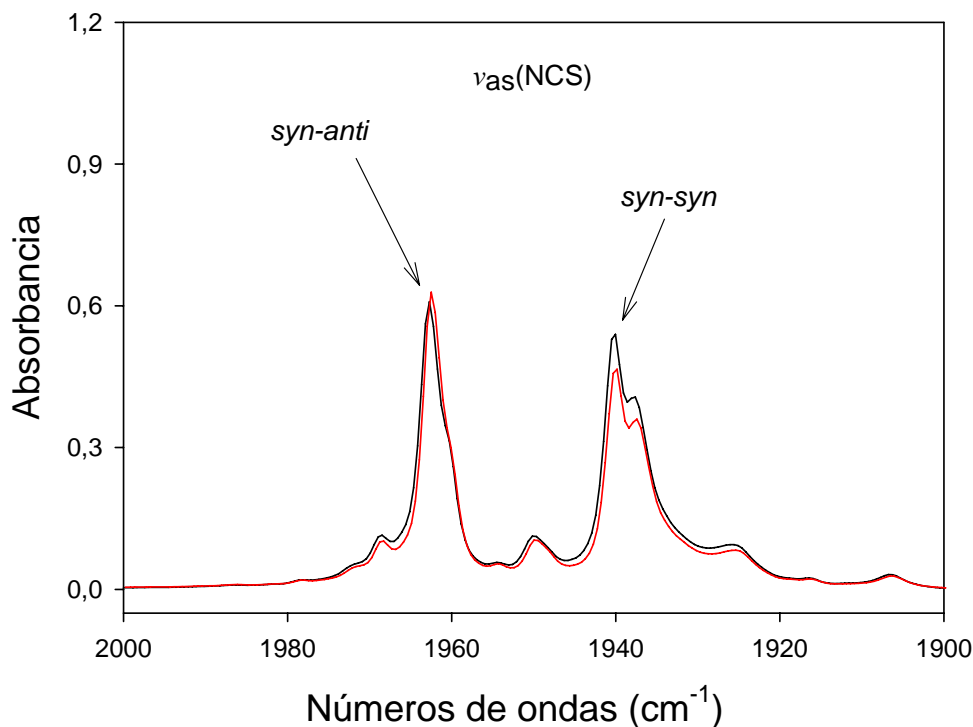


Figura 6.11. Espectros IR de CF₃C(O)NCS aislado en matriz de argón a 15 K, depositados a ~ 25 °C (trazo negro) y a 450 °C (trazo rojo).

Por otro lado, el CF₃C(O)NCS aislado en matrices de argón fue irradiado con luz UV-visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) y filtrada ($280 < \lambda < 800$ nm). Los espectros IR de matrices (1:1000) antes y después de su irradiación se encuentran en la Figura 6. 12. En la Tabla 6.5 se muestran las frecuencias vibracionales y la asignación de las bandas de absorción generadas durante la fotólisis de las matrices de CF₃C(O)NCS en argón a 15 K.

Cuando la matriz fue expuesta a la radiación de $280 \leq \lambda \leq 800$ nm o durante tiempos cortos (3 min) a la radiación de $200 \leq \lambda \leq 800$ nm, se observó que las bandas atribuidas al conformero de menor energía, *syn-anti* incrementaron su intensidad a expensas de las asignadas a la forma más estable, *syn-syn*. Este hecho tiene que ver con el proceso fotoquímico de randomización, en el cual las moléculas son llevadas a un estado excitado y posteriormente decaen poblando los mínimos energéticos en igual

proporción. En este caso los correspondientes a las dos conformaciones estables *syn-syn* y *syn-anti*. Estos resultados ratifican la asignación propuesta en la Tabla 6.4.

Cuando la matriz se irradió con luz proveniente de una lámpara de mercurio de alta presión se observó una disminución de la intensidad de las bandas de absorción IR correspondientes al isotiocianato de $\sim 90\%$ en 30 minutos de fotólisis. Además, se generaron nuevas bandas de absorción infrarroja y la banda intensa localizada a $2134,0\text{ cm}^{-1}$ se asignó al estiramiento $\text{C}\equiv\text{O}$ de la molécula de monóxido de carbono, por comparación con el número de ondas correspondiente a la molécula libre y aislada en argón a bajas temperaturas (2139 cm^{-1}).^[12] Las bandas observadas a $1998,5$, $1265,0$, $1198,1$, $1109,5$, $988,4\text{ cm}^{-1}$ y otras a menores números de ondas, se atribuyen a la formación de la molécula de CF_3NCS . Esta especie no ha sido estudiada vibracionalmente en detalle y los datos espectroscópicos de una patente del año 1965 reportaron los estiramientos de los grupos NCS (2008 cm^{-1}) y CF_3 (1266 y 1205 cm^{-1}),^[13] los cuales resultan próximos a los atribuidos a esta especie en condiciones de matriz y los que además coinciden con las posiciones predichas por los cálculos químico cuánticos. Considerando que la presencia de la molécula CF_3NCS es esperable como parte del proceso de decarbonilación de $\text{CF}_3\text{C(O)NCS}$ aislado en argón sólido, la formación de estos compuestos puede ser explicada por medio de un canal fotoquímico principal representado esquemáticamente en la Figura 6.13.

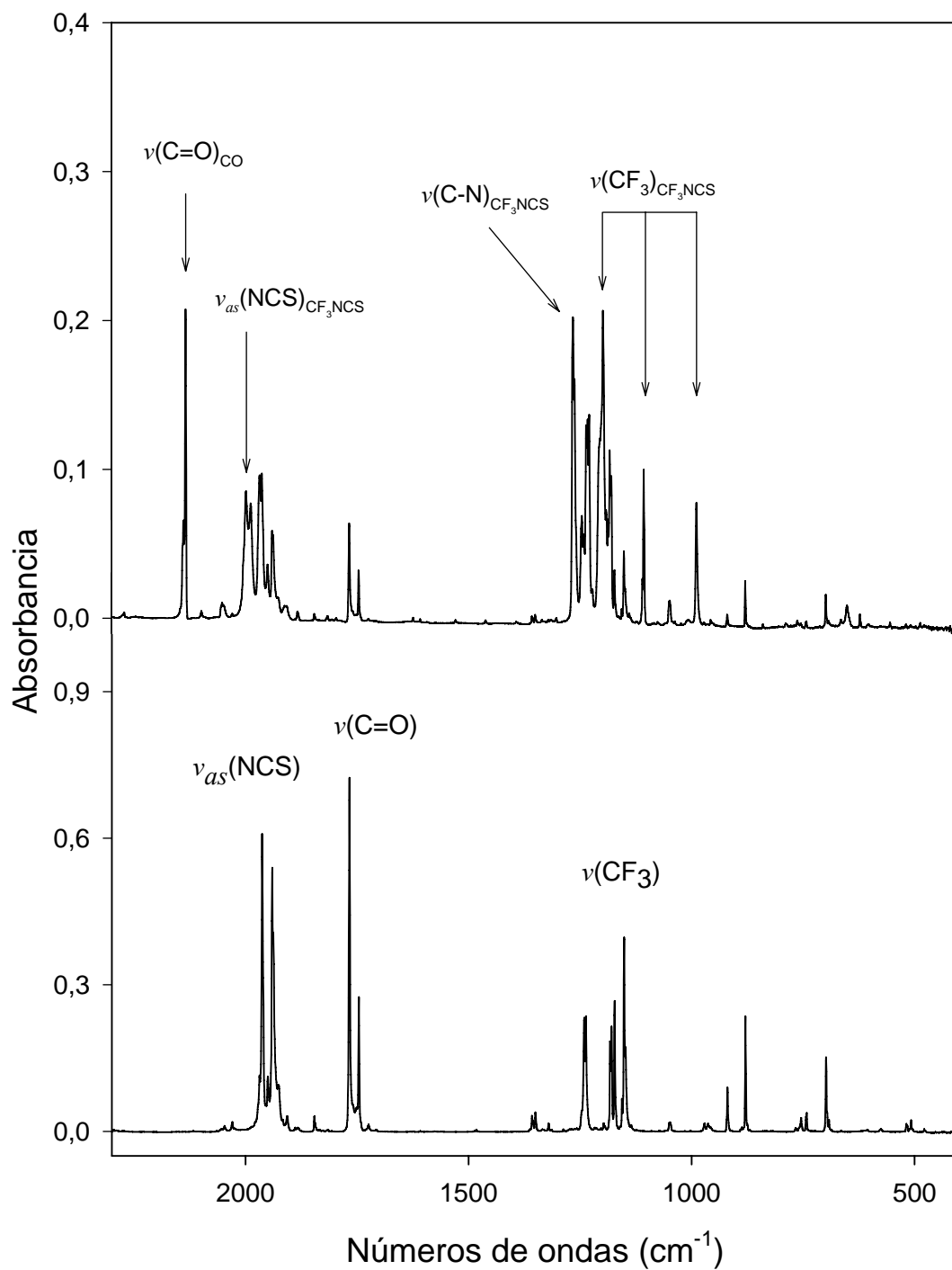


Figura 6.12. Espectros IR de CF₃C(O)NCS aislado en matriz de argón a 15 K antes (trazo inferior) y después de 33 min. de irradiación con luz UV-visible (trazo superior).

Tabla 6.5. Frecuencias, intensidades y asignación de las bandas de absorción observadas después de irradiar con luz UV-visible de amplio espectro durante 33 minutos el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ aislado en matriz de argón a 15 K.

IR (Matriz Ar)		Asignación		Referencias
ν (cm^{-1})	$I^{[a]}$	Molécula	Modo Vibracional	
2138,6	0,928	C≡O	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	2139 ^[b]
2134,0*				2008 ^[c]
1998,5	1,416	CF_3NCS	$\nu_{as}(\text{NCS})$	2055
1987,5				(1389) ^[d]
1265,0	1,584	CF_3NCS	$\nu(\text{C}-\text{N})$	1266 ^[c]
1261,9				1267 (760) ^[d]
1232,4	0,749		-	
1228,5				
1204,9	2,784	CF_3NCS	$\nu_{as}(\text{CF}_3)/A'$	1205 ^[c]
1198,1*				1171 (357) ^[d]
1190,6	0,370	CF_3NCS	$\nu_{as}(\text{CF}_3)/A'$	
1186,9				
1109,5	0,399	CF_3NCS	$\nu_s(\text{CF}_3)$	1134 (388) ^[d]
1106,5				
988,4	0,162	CF_3NCS	$\delta_{as}(\text{CF}_3)/A'$	984 (291) ^[d]
650,6				641 (51) ^[d]
621,6	0,029	CF_3NCS	$\delta_{as}(\text{CF}_3)/A''$	593 (3) ^[d]
554,1				543 (1) ^[d]
554,1	0,013	CF_3NCS	$\delta_s(\text{CF}_3)/A'$	

^[a]Intensidad relativa. ^[b]Ref. 12. ^[c]Ref. 13. ^[d]Frecuencias (cm^{-1}) e intensidad entre paréntesis (km mol^{-1}) calculadas (B3LYP/6-311+G(3df)).

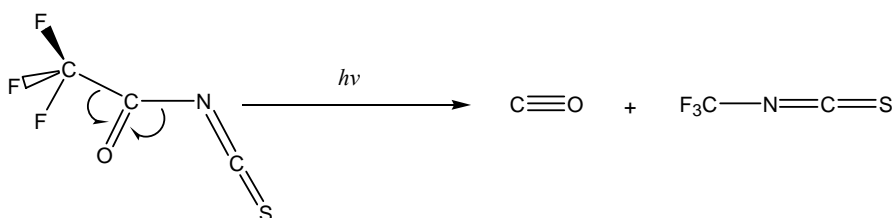


Figura 6.13. Representación esquemática de la evolución fotoquímica de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ aislado en matriz de argón a 15 K.

Como se comentó anteriormente, la interconversión rotacional observada en isotiocyanatos carbonílicos aislados en entornos rígidos a bajas temperaturas ($\text{FC}(\text{O})\text{NCS}$ y $\text{ClC}(\text{O})\text{NCS}$) fue atribuida a la pequeña barrera rotacional alrededor del enlace C–N. Ya que para el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ esta barrera rotacional fue estimada en el mismo orden de magnitud ($1,20 \text{ kcal mol}^{-1}$, B3LYP/6-311+G(3df)), se llevó a cabo el proceso de *annealing*, en el que la temperatura de la matriz se incrementó hasta 30 K y

posteriormente se enfrió nuevamente a 15 K. Se obtuvo la variación de las intensidades relativas de las absorciones IR correspondientes al equilibrio conformacional. La intensidad de las bandas asignadas a la forma más estable, *syn-syn*, aumentaron a expensas de las correspondientes de la forma *syn-anti*, lo cual evidencia la interconversión rotacional parcial de la forma menos estable *syn-anti* a la *syn-syn* (Figura 6.14). Sin embargo, no se realizó la determinación de parámetros cinéticos, ya que este proceso de isomería rotacional comienza en el límite de temperatura que garantiza la condición de matriz, es decir, se asegura la rigidez suficiente y se previenen procesos de difusión de las especies.

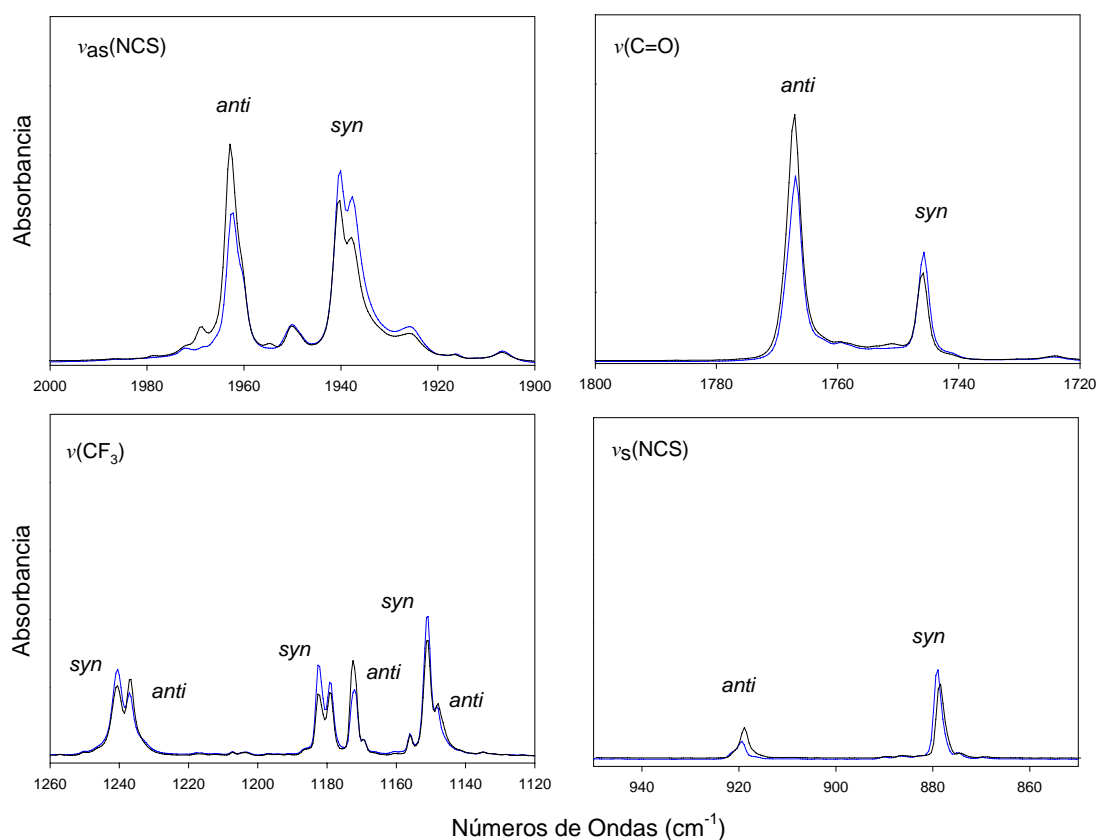


Figura 6.14. Espectros IR de CF₃C(O)NCS aislado en matriz de argón a 15 K (trazo negro) y después del proceso de templado (*annealing*) a 30 K (trazo azul) en la región de los estiramientos ν_{as}(NCS), ν(CO), ν(CF₃) y ν_s(NCS). La dilución fue depositada a 450 °C.

6.7 Conclusiones

Los compuestos CH₃C(O)NCS y CF₃C(O)NCS son líquidos a temperatura ambiente y el compuesto fluorado posee mayor presión de vapor que su homólogo hidrogenado

de menor masa. Esta característica estaría relacionada con la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos metilo y carbonilo de la especie $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$.

Los espectros infrarrojos de los compuestos aislados en argón a bajas temperaturas ratifican la existencia de un equilibrio conformacional entre sus formas *syn-syn* y *syn-anti* en fase gaseosa a temperatura ambiente, donde el conformero *syn-syn* resultó ser la forma más estable y más abundante.

La incidencia de luz UV-visible sobre los dos compuestos aislados en matrices de argón a baja temperatura durante periodos cortos de tiempo, produjo un aumento de la población correspondiente a la conformación *syn-anti*, a expensas de la forma más estable *syn-syn*. Este aumento es atribuido al proceso de randomización observado en este tipo de sistemas, lo que permitió la diferenciación y asignación de los modos vibracionales de las dos orientaciones adoptadas por los compuestos $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$.

Si bien los tiempos de fotólisis cortos indujeron el proceso de randomización, a mayores tiempos de irradiación con luz UV-visible se observó un camino fotoquímico principal y distinto para cada uno de estos compuestos. El $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ se caracterizó por la formación de ceteno ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) y ácido tiocianico (HSCN), mientras que el compuesto $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ dió origen a las moléculas de monóxido de carbono (CO) e isotiocianato de trifluorometilo (CF_3NCS).

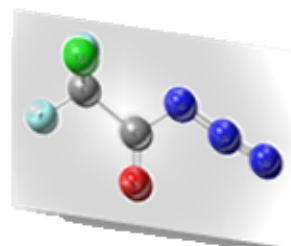
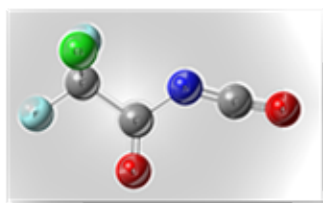
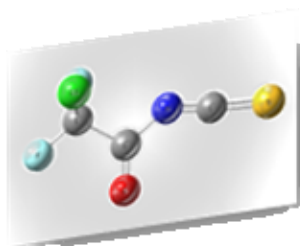
La conversión rotacional parcial de *syn-anti* \rightarrow *syn-syn* para el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ producida por el proceso de *annealing* a 30 K en condiciones de matriz, es atribuido a la pequeña barrera energética calculada para la rotación alrededor del enlace C–N de este compuesto ($1,20 \text{ kcal mol}^{-1}$, B3LYP/6-311+G(3df)). La barrera rotacional estimada para el caso del derivado hidrogenado, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCS}$, es incluso menor ($0,59 \text{ kcal mol}^{-1}$, B3LYP/6-311++G(3df,3pd)) por lo que se esperaría un comportamiento similar al observado. Lamentablemente para este compuesto no se realizaron medidas de templado (*annealing*) en condiciones de matriz.

6.8 Referencias

- [1] N. L. Campbell, C. J. Gillis, D. Klapstein, W. M. Nau, W. J. Balfour, S. G. Fougere, *Spectrochim. Acta* **1994**, *51A*, 787.
- [2] J. R. Durig, A. G. Gamil, K. A. Krutules, *J. Mol. Struct.* **1995**, *26*, 475.
- [3] J. R. Durig, G. A. Giurgis, K. A. Krutules, *J. Mol. Struct.* **1994**, *328*, 97.
- [4] X. Zeng, L. Yao, M. F. Ge, D. X. Wang, *J. Mol. Struct.* **2006**, *789*, 92.
- [5] R. C. Cambie, *Australian J. Chem.* **1984**, *37*, 2073.
- [6] Y. Yamamoto, *Chem. Pharm. Bulletin* **1984**, *32*, 2957.
- [7] R. Koch, C. Wentrup, *Perkin Trans. 2* **2000**, *2000*, 1846
- [8] C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2816.
- [9] R. M. Romano, C. O. Della Védova, A. J. Downs, *J. Chem. Phys. A* **2002**, *106*, 7235.
- [10] M. Wierzejewska, J. Moc, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11209.
- [11] M. Wierzejewska, Z. Mielke, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 227.
- [12] H. Dubost, *Chem. Phys.* **1976**, *12*, 139.
- [13] F. S. Fawcett, W. C. Smith, *United States Patent Office* **US 3174988 19650323**, *3174988 19650323*.

CAPITULO 7

Pseudohalogenuros de Clorodifluorocarbonilo, $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{ZY}$ ($\text{ZY} = \text{NCS}$, NCO y N_3)



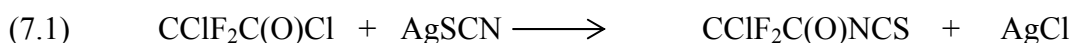
7. Pseudohalogenuros de Clorodifluorocarbonilo, CClF₂C(O)ZY (ZY = NCS, NCO y N₃)

Los compuestos carbonílicos pseudohalogenados del tipo XC(O)ZY (Z = NCS, NCO y N₃) han sido ampliamente investigados considerando sus propiedades conformacionales^[1-4], estructurales^[5] y electrónicas.^[6, 7] Estos estudios determinaron que los mismos usualmente presentan dos formas conformacionales en equilibrio, generadas por la rotación alrededor del enlace C–Z, dando origen a las formas rotacionales *syn* ($\phi(\text{OC-ZY}) \approx 0$) y *anti* ($\phi(\text{OC-ZY}) \approx 180$). La proporción y estabilidad relativa de las dos conformaciones dependen del sustituyente X y también del estado de agregación de las moléculas.

Sin embargo, no ha sido reportado ningún estudio para los compuestos CClF₂C(O)NCS, CClF₂C(O)NCO y CClF₂C(O)N₃, por lo que en este capítulo se describe por primera vez la síntesis, las propiedades fisicoquímicas, su caracterización espectroscópica (UV, RMN de ¹³C, IR (gas, matriz Ar), Raman (líquido) y fotoelectrónica (PES)) y se evalúa su comportamiento térmico y fotolítico. Además, los resultados fueron contrastados con los derivados de la química cuántica y con los reportados para moléculas similares.

7.1 Síntesis

El **isotiocianato de clorodifluorocarbonilo, CClF₂C(O)NCS**, fue obtenido mediante la reacción entre el cloruro de difluorocloroacetilo, CClF₂C(O)Cl, y tiocianato de plata, AgSCN, (ecuación 7.1) de manera similar al esquema de síntesis utilizado para la preparación del homólogo hidrogenado^[1] y el perfluorado.^[2]



Una trampa de reacción con 1,4 g de AgSCN, se conectó a una línea de vacío y se secó el sólido a 50°C durante 12 horas. Luego se condensó en la misma 1,0 g de CClF₂C(O)Cl, se homogenizó la mezcla y se dejó reaccionar durante 1 hora a 15°C. Posteriormente se transfirieron los volátiles a otra trampa y se destilaron fraccionadamente a presión reducida, manteniendo la temperatura de las trampas a -47,

-95 y -196 °C. El $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ quedó retenido casi en su totalidad en la primera trampa y una pequeña cantidad en la de -95 °C, la cual se recuperó mediante destilaciones sucesivas. El rendimiento de la reacción fue de aproximadamente 95 %.

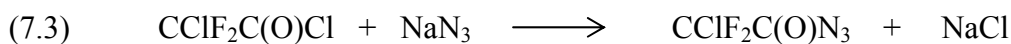
El **isocianato de clorodifluorocarbonilo**, $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$, fue sintetizado con la misma estrategia utilizando cloruro de difluorocloroacetilo, $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, e isocianato de plata, AgOCN , (ecuación 7.2).



Para ello se secaron 1,5 g de AgOCN a temperatura ambiente durante 12 horas y a 60°C por 2 horas en una línea de vacío. Posteriormente se condensaron 1,2 g de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, se homogenizó la mezcla y se dejó reaccionar durante 2 horas a 20°C. Se transfirieron los volátiles a otra trampa y se destilaron fraccionadamente a presión reducida, con las trampas a -60, -100 y -196 °C. El $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ quedó retenido en la primera con pequeñas cantidades del reactivo (más volátil), el que fue eliminado utilizando vacío dinámico. El rendimiento de la reacción resultó de aproximadamente el 60 %. Sin embargo, cabe señalar que imperceptibles cantidades de agua descomponen rápidamente el isocianato de plata y pueden retardar la reacción hasta 12 horas para obtener rendimientos similares.

La **azida de clorodifluorocarbonilo**, $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$, fue obtenido por reacción de cloruro de clorodifluoroacetilo, $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, y azida de sodio activada, NaN_3 , (ecuación 7.3). Se utilizó azida de sodio en lugar de azida de plata por la menor reactividad de la primera, para evitar reacciones violentas, considerando el riesgo de explosión inherente de este tipo de compuestos. Además, es necesario considerar las siguientes precauciones:

Precaución: Las azidas covalentes son potencialmente peligrosas y explosivas, por lo que se recomienda enfáticamente el uso de protectores de plástico rígido para la cara, guantes y guardapolvo de cuero, especialmente cuando se manipulan en estado líquido y sólido, estados en los que son más inestables. Además, es conveniente trabajar con cantidades pequeñas, no mayores de 100 mg de producto.



Como paso previo a la reacción, la azida de sodio debe ser activada (ver Anexo I). Se colocaron 0,5 g de NaN₃ en una trampa de reacción, la cual se acopló a una línea de vacío, se secaron a 70 °C durante 2 horas y luego fueron condensados 0,3 g de CClF₂C(O)Cl enfriando la trampa con nitrógeno líquido. Esta se retiró de la línea de vacío, se agita cuidadosamente y se coloca la trampa dentro de otro recipiente metálico como protección. Se permite que la mezcla de reacción llegue lentamente a temperatura ambiente (~25 °C) y se deja reaccionar durante 3 horas agitando esporádica y suavemente.

Para aislar el producto se destiló fraccionadamente la mezcla de reacción utilizando trampas a -70, -95 y -196 °C. La azida de clorodifluorocarbonilacetilo CClF₂C(O)N₃ quedó retenida en la trampa de -70 °C con una cantidad muy pequeña del compuesto precursor, el cual fue eliminado posteriormente mediante vacío dinámico. El rendimiento de la reacción fue de aproximadamente el 70%.

El curso de las reacciones fue seguido mediante espectroscopia infrarroja en fase gaseosa. La descripción de las características y/o síntesis de los reactivos se reportan en el Anexo I.

7.2 Propiedades físicas

Los compuestos carbonílicos pseudohalogenados CClF₂C(O)NCS, CClF₂C(O)NCO y CClF₂C(O)N₃ son líquidos transparentes a temperatura ambiente y sus puntos de fusión son -85, -83 y -64 °C, respectivamente. Las curvas de presión de vapor para CClF₂C(O)NCS y CClF₂C(O)NCO se muestran en las Figura 7.1 y 7.2.

En el intervalo de temperatura de -38 a 22 °C, la presión de vapor de CClF₂C(O)NCS se comporta según la ecuación $\ln p = -4471,1 (1/T) + 11,35$ (p [Atm], T [K]), el que permitió calcular el punto de ebullición normal extrapolado de 120,8 °C. Conforme a lo esperado, el compuesto CClF₂C(O)NCO resultó ser más volátil y en el mismo intervalo de temperatura (-38 a 22 °C) su presión de vapor se ajustó a la ecuación

$\ln p = -3868,3 (1/T) + 10,89$ (p [Atm], T [K]), obteniéndose un valor para el punto de ebullición normal extrapolado de 82.1 °C. Para el caso de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$, no se midió su curva de presión de vapor considerando el riesgo de explosión debido al calentamiento y agitación requeridos en esta determinación, y sólo se determinó que su presión de vapor es de 24,2 mbar a -1 °C. Este valor de presión de vapor indica, cualitativamente, que la volatilidad de esta azida resulta intermedia entre los derivados isotiocianato ($P_v = 6$ mbar a -1 °C) e isocianato ($P_v = 36$ mbar a -1 °C), es decir $P_{v\text{NCO}} > P_{v\text{N}_3} > P_{v\text{NCS}}$.

Los compuestos en estudio son relativamente estables a temperatura ambiente, sin embargo, se descomponen con facilidad cuando están en contacto con la humedad del aire, por lo que es conveniente mantenerlos aislados en ampollas cerradas al vacío. En estas condiciones, los compuestos $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ se mantuvieron durante una semana a temperatura ambiente sin observarse una descomposición representativa de los mismos. De todas maneras si van a ser almacenados durante periodos de tiempo largos, es conveniente mantenerlos refrigerados o en nitrógeno líquido. Por otro lado, no es recomendable mantener el $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ en estado líquido debido al riesgo de explosión atribuido a las azidas covalentes, inclusive por movimientos bruscos del líquido o cambios de temperatura,^[8] por lo cual se recomienda mantener el mismo en ampollas selladas al vacío y enfriadas en nitrógeno líquido. Además, las azidas pueden reaccionar rápidamente con pequeñas cantidades otras sustancias por lo cual es conveniente utilizar materiales perfectamente limpios y secos.

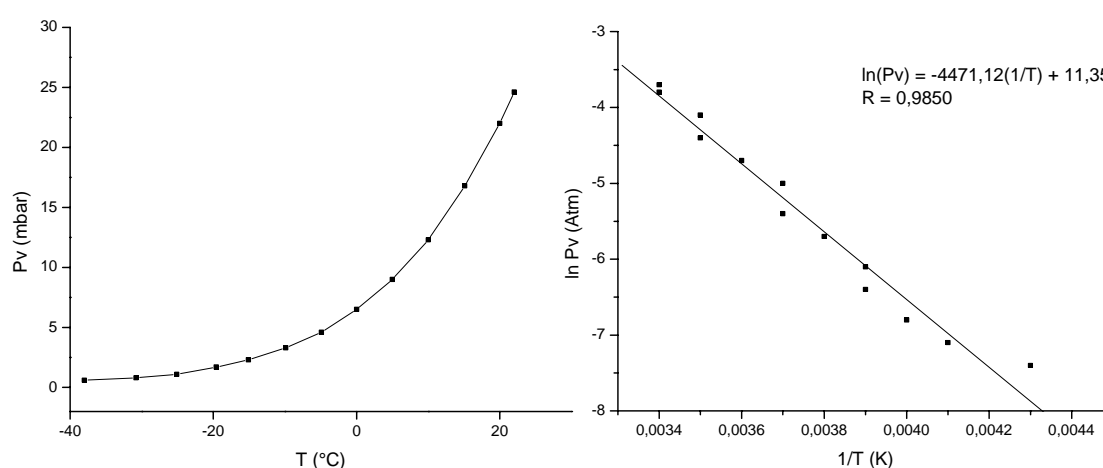


Figura 7.1. Variación de la presión de vapor de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ en función de la temperatura (izquierda). Gráfica de Clausius-Clapeyron para la presión de vapor de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ (derecha).

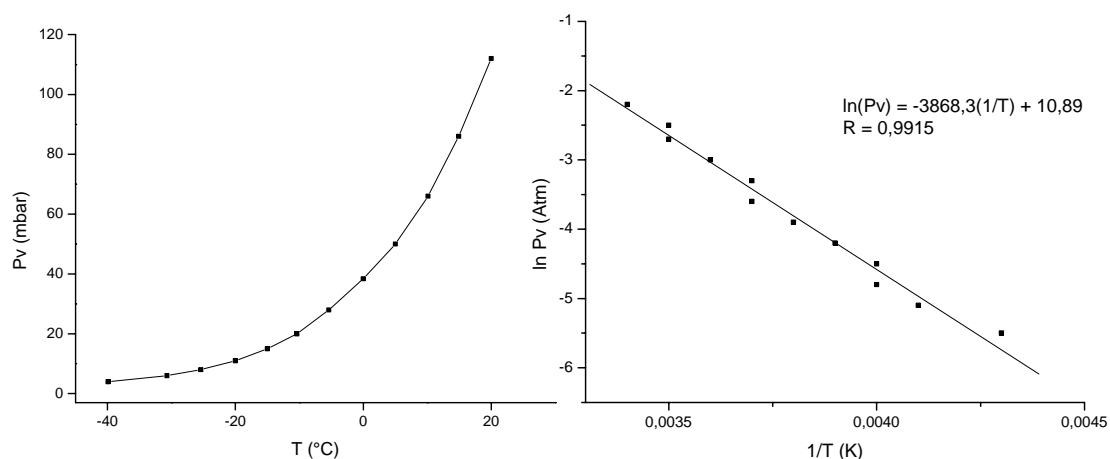


Figura 7.2. Variación de la presión de vapor de CCIF₂C(O)NCO en función de la temperatura (izquierda). Gráfica de Clausius-Clapeyron para la presión de vapor de CCIF₂C(O)NCO (derecha).

7.3 Espectros de resonancia magnética nuclear

Se midieron los espectros RMN de ¹⁹F y ¹³C de CCIF₂C(O)NCS, CCIF₂C(O)NCO y CCIF₂C(O)N₃ contenidos en tubos de vidrio de 4 mm de diámetro, sellados a la llama en vacío y colocados dentro de un tubo de RMN de 5 mm de diámetro, usando como referencias externas C₆D₆, CD₂Cl₂ y CDCl₃, respectivamente. Excepto en el caso de CCIF₂C(O)N₃, para el cual la medida se realizó a -20 °C debido a razones de seguridad, las determinaciones se realizaron a temperatura ambiente. Los espectros obtenidos se muestran en las Figuras 7.3 y 7.4.

Los espectros RMN de ¹⁹F muestran una sola señal (singlete) a -64,6, -65,8 y -65,7 ppm para CCIF₂C(O)NCS, CCIF₂C(O)NCO y CCIF₂C(O)N₃, respectivamente, que se atribuyen a los átomos de flúor del grupo CCIF₂. Los sustituyentes NCS, NCO y N₃, no ejercen marcada influencia sobre los desplazamientos químicos (δ) asignados a los átomos de flúor ya que no están unidos directamente a dicho grupo. Los δ observados coinciden con los reportados para compuestos que contienen el grupo CCIF₂C(O) como es el caso de CCIF₂C(O)SeH (-64,8 ppm),^[9] CCIF₂C(O)SCl (-61,8 ppm),^[10] CCIF₂C(O)SH (-62,0 ppm),^[11] y CCIF₂C(O)OH (-64,8 ppm).^[12] La diferencia en los valores de δ encontrada en comparación con los compuestos estructuralmente similares CF₃C(O)NCS (-77,0 ppm) y CF₃C(O)NCO (-78,8 ppm), se atribuye a la

menor electronegatividad del átomo de cloro con respecto al átomo de flúor reemplazado.

Por otro lado, los espectros de RMN de ^{13}C presentaron señales de multiplicidad 3 (tripletes), debido al acoplamiento de los átomos de carbono con los núcleos de los dos átomos de flúor. En estos espectros las señales centradas a 117,9 ppm ($^1J_{\text{C-F}} = 302,9\text{Hz}$), 117,9 ppm ($^1J_{\text{C-F}} = 301,5\text{ Hz}$) y 117,2 ppm ($^1J_{\text{C-F}} = 299.3\text{ Hz}$) son asignadas a los átomos de carbono de los grupos CClF_2 de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$, $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$, respectivamente. Valores cercanos fueron reportados para compuestos similares como el $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{SCl}$ (119,3 ppm),^[10] y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{SeH}$ (119,4 ppm),^[9] lo cual le da soporte a esta asignación.

Las señales centradas en 155,3 ppm ($^2J_{\text{C-F}} = 36,9\text{ Hz}$), 157,6 ppm ($^2J_{\text{C-F}} = 37,3\text{ Hz}$) y 166,1 ppm ($^2J_{\text{C-F}} = 34,4\text{ Hz}$) son atribuidas a los átomos de carbono del grupo $\text{C}=\text{O}$ para la misma serie de compuestos, respectivamente. Cabe notar que el desplazamiento químico aumenta a medida que se incrementa el carácter electronegativo de los sustituyentes, por lo que, se podría predecir que la electronegatividad de los grupos pseudohalógenos de estos compuestos varían de la siguiente manera $\text{N}_3 > \text{NCO} > \text{NCS}$. Sin embargo, este orden difiere parcialmente del reportado mediante espectroscopia fotoelectrónica (PES) para los derivados hidrogenados similares ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{ZY}$), en donde se hace referencia al siguiente orden de electronegatividades $\text{NCO} > \text{N}_3 > \text{NCS}$.^[6]

Las señales a en los espectros de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ 152,2 ppm y 131,4 ppm, respectivamente, son debidas a los carbonos de los grupos NCS y NCO . Las constantes de acoplamiento $^3J_{\text{C-F}}$ presentan valores muy pequeños, ya que es un acoplamiento a tres enlaces del flúor, y aunque se observa el desdoblamiento de las señales en los dos casos no se los pudo determinar apropiadamente. La asignación fue realizada considerando los desplazamientos medidos para moléculas similares en $\text{FC}(\text{O})\text{NCS}$ (154,7 ppm),^[13] $\text{ClC}(\text{O})\text{NCS}$ (154,2 ppm),^[14] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ (129,7 ppm), $\text{ClC}(\text{O})\text{NCO}$ (129,9 ppm) y $\text{BrC}(\text{O})\text{NCO}$ (120,4 ppm).^[15, 16]

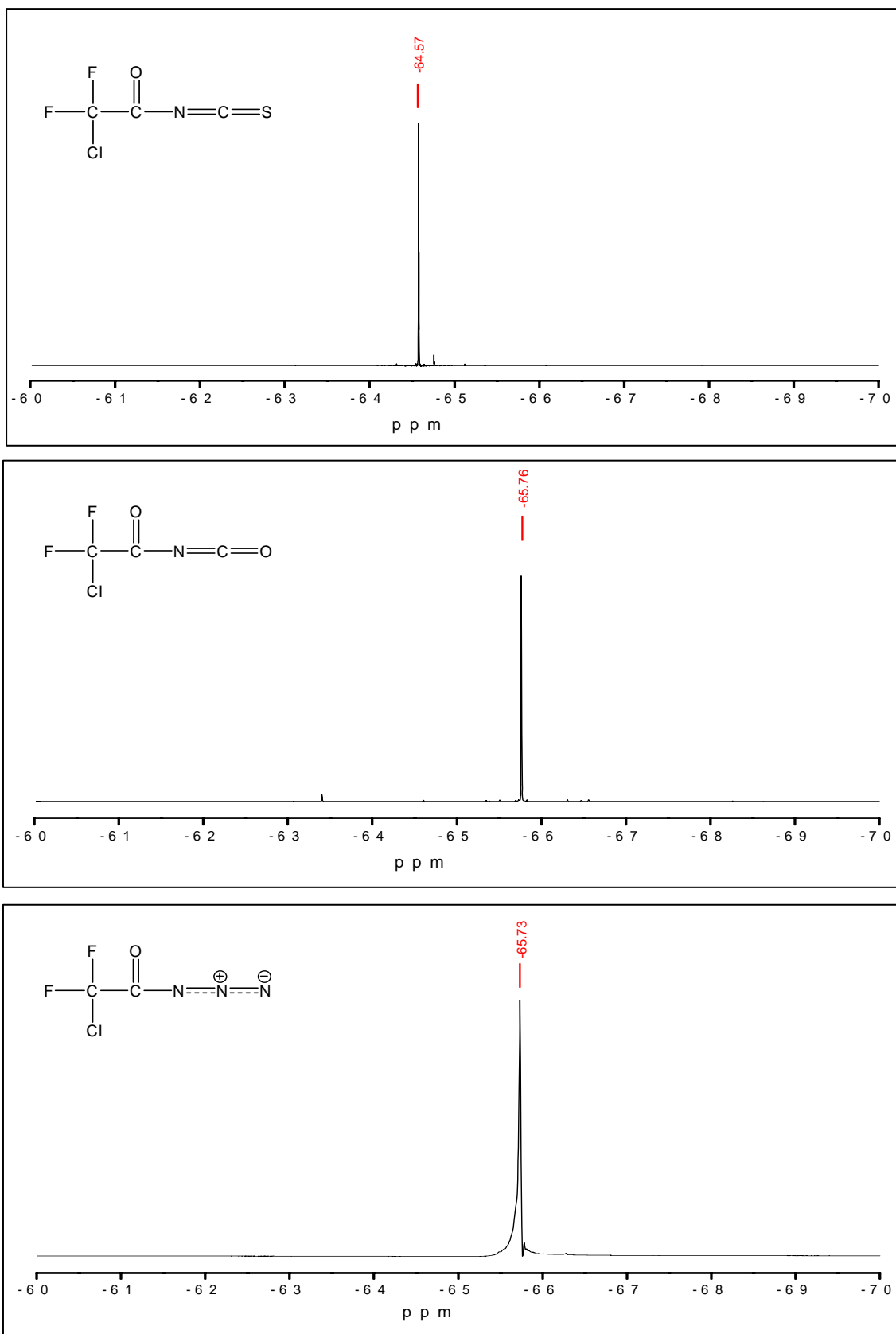


Figura 7.3. Espectros RMN de ¹⁹F de CClF₂C(O)NCS (trazo superior), CClF₂C(O)NCO (trazo medio) y CClF₂C(O)N₃ (trazo inferior).

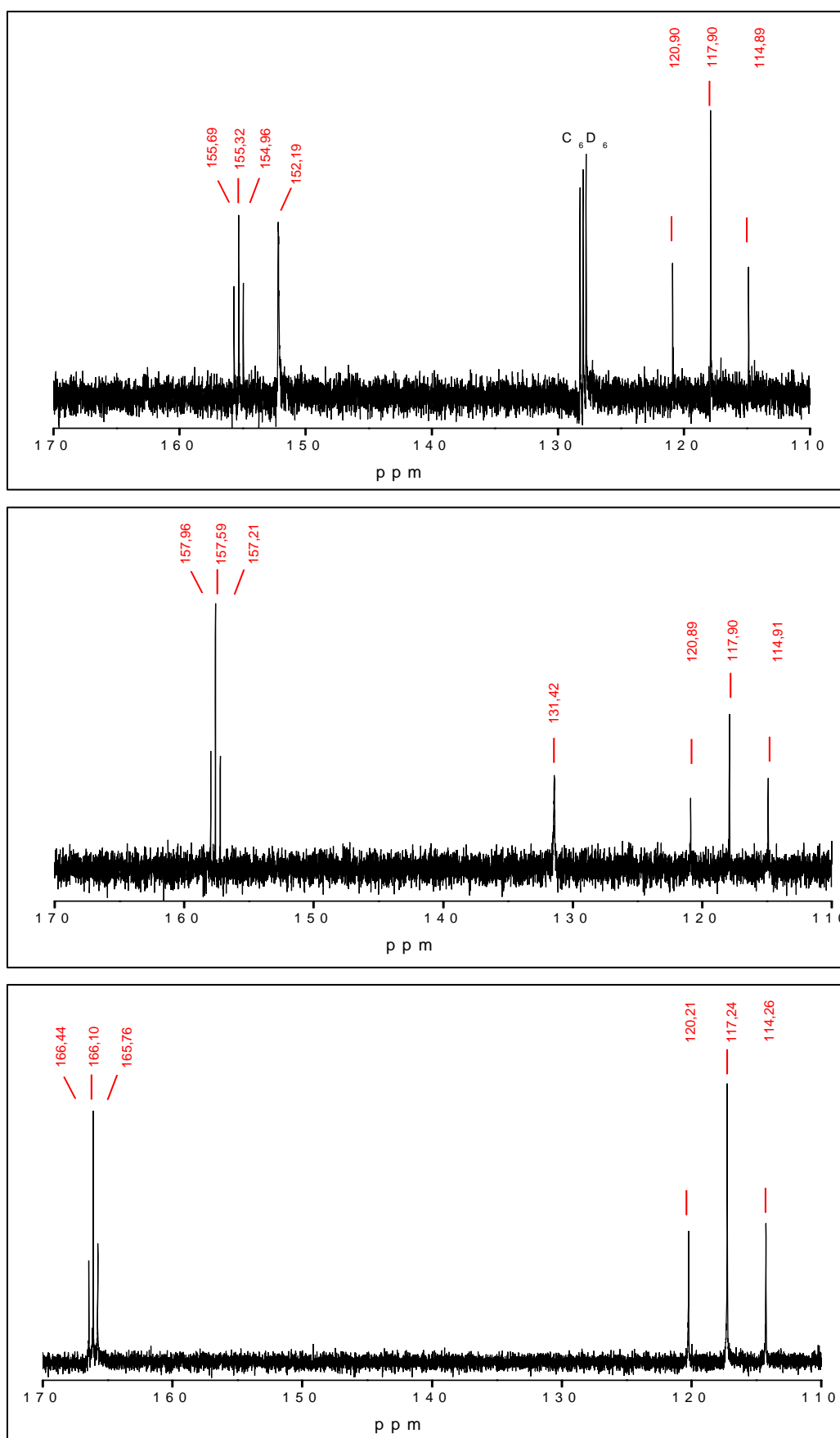


Figura 7.4. Espectros RMN de ^{13}C de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ (trazo superior), $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ (trazo medio) y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ (trazo inferior).

7.4 Espectros UV-visible

Los espectros de absorción UV-visible de CCIF₂C(O)NCS, CCIF₂C(O)NCO y CCIF₂C(O)N₃ fueron medidos en fase gaseosa, en la región espectral comprendida entre los 190 y 700 nm y se presentan en la Figura 7.5.

Los espectros UV-visible se caracterizan por presentar una banda de absorción más intensa alrededor de 200 nm y una de menor intensidad a mayores longitudes de onda (alrededor de 250 nm). Las absorciones observadas a 274, 256 y 228 nm se asignan a la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos NCS, NCO y N₃, mientras que las observadas a 199, 197 y 192 nm se atribuyen a la transición electrónica de mayor energía $\pi \rightarrow \pi^*$ en el cromóforo C=O en los tres casos. También cabe señalar que en el caso de las dos transiciones electrónicas observadas, las longitudes de ondas siguen el orden NCS > NCO > N₃, lo que indicaría que la diferencia de energía entre los orbitales moleculares que intervienen en estas transiciones varía según se esquematiza en la Figura 7.6.

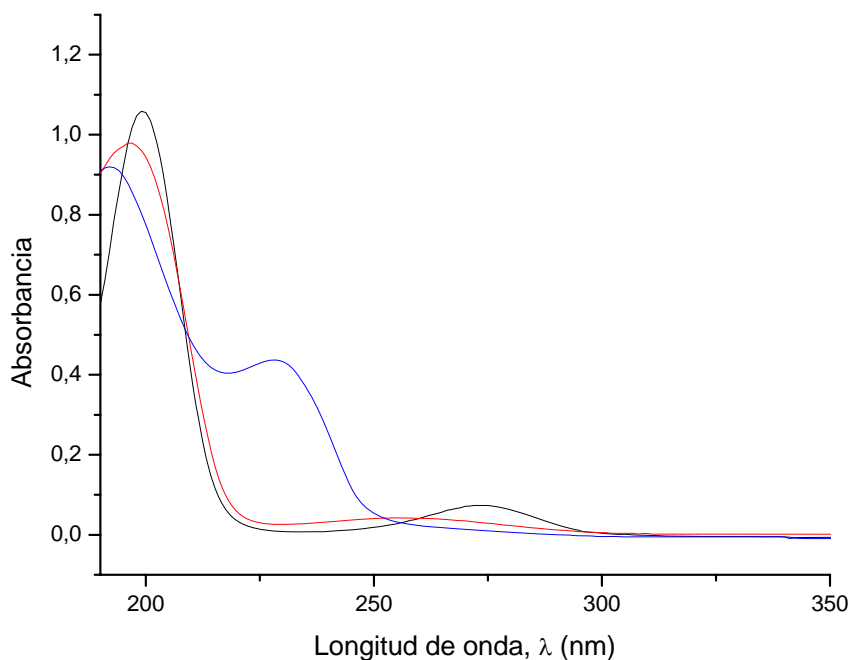


Figura 7.5. Espectros UV-visible en fase gaseosa de CCIF₂C(O)NCS (trazo negro, 0,1 mbar), CCIF₂C(O)NCO (trazo rojo, 1 mbar) y CCIF₂C(O)N₃ (trazo azul, 0,4 mbar).

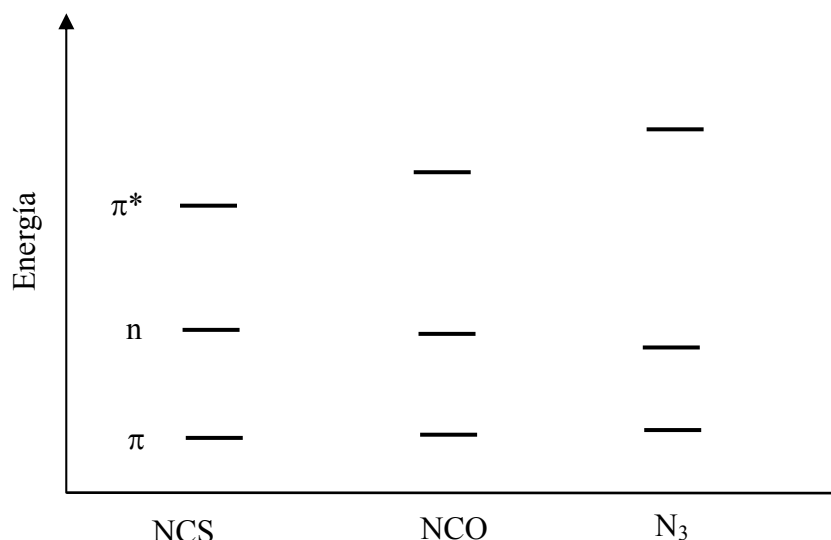


Figura 7.6. Esquema cualitativo de las energías relativas entre orbitales moleculares (n , π y π^*) que participarían en las transiciones electrónicas asignadas a los espectros UV-visible para $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{ZY}$ ($\text{ZY}=\text{NCS}$, NCO y N_3).

7.5 Estudio teórico químico-cuántico

Una rápida revisión de las propiedades conformacionales de compuestos similares estudiados en capítulos anteriores permitiría notar que para el caso de compuestos $\text{XC}(\text{O})\text{NCS}$ ($\text{R} = \text{F}$, Cl , CH_3 y CF_3) se determinó la presencia de equilibrios conformacionales entre las formas planas *syn* y *anti*, generadas por la rotación alrededor del enlace $(\text{O})\text{C}-\text{N}$. Para el caso en que $\text{X} = \text{CH}_3$ y CF_3 , se observó además que las formas eclipsadas (ϕ (H ó $\text{F}-\text{C}-\text{CO} = 0^\circ$) respecto al carbonilo son las únicas orientaciones estables alrededor del enlace $\text{C}-\text{C}(\text{O})$, acompañadas de las formas *syn* y *anti* respecto al enlace $\text{C}(\text{O})-\text{N}$ como en el caso de sus similares halogenados ($\text{X} = \text{F}$ y Cl). Resultados similares han sido reportados para compuestos del tipo $\text{XC}(\text{O})\text{NCO}$ ^[3, 4, 16] y $\text{XC}(\text{O})\text{N}_3$,^[6] como en el caso de moléculas de $\text{FC}(\text{O})\text{NCO}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{N}_3$.^[5]

Por otro lado, cuando en el grupo CX_3 de este tipo de compuestos se introduce un átomo diferente a X , por ejemplo CAX_2 , las propiedades conformacionales varían dependiendo de los sustituyentes. De hecho si se representan los compuestos estudiados en este capítulo como $\text{CClF}_2-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{CS}$, CO , N_2), las principales orientaciones que podrían adoptar se resumen en la Figura 7.7.

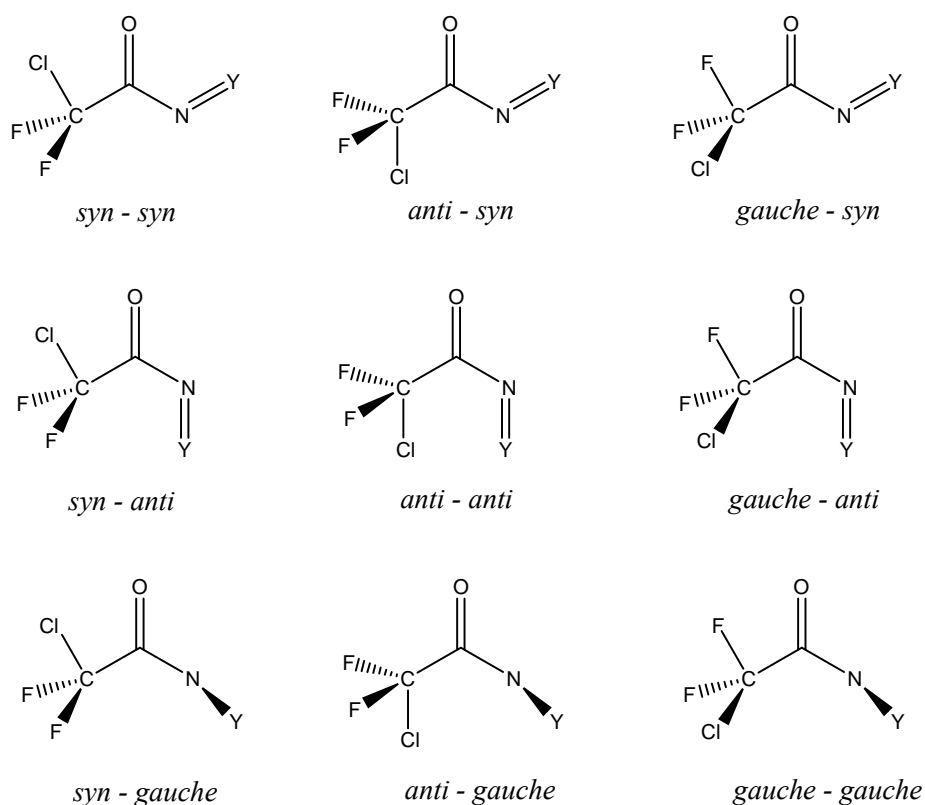


Figura 7.7. Representación de posibles conformaciones en moléculas del tipo CClF₂C(O)NY (Y = CS, CO, N₂).

Para determinar las preferencias conformacionales de los compuestos CClF₂C(O)NCS, CClF₂C(O)NCO y CClF₂C(O)N₃, se realizaron barridos de las superficies de energía potencial variando los ángulos diedros $\phi(\text{ClC-CO})$ y $\phi(\text{OC-NY})$ (Y = CS, CO y N₂) entre 0 y 180° cada 30°, utilizando el modelo de cálculo B3LYP/6-311++G(d). Las curvas obtenidas en cada caso se muestran en las Figuras 7.8 y 7.9, respectivamente.

Para los tres compuestos se observan mínimos energéticos en las orientaciones *syn* ($\phi(\text{ClC-CO}) = 0^\circ$), *gauche* ($\phi(\text{ClC-CO})$ entre $90^\circ - 120^\circ$), *syn* ($\phi(\text{OC-NY}) = 0^\circ$) y *anti* ($\phi(\text{OC-NY}) = 180^\circ$) y que darían origen a cuatro mínimos energéticos globales o conformaciones estables con las estructuras *syn-syn*, *syn-anti*, *gauche-syn* y *gauche-anti*. Los máximos de las curvas corresponden a estados de transición en los cuales los ángulos diedros $\phi(\text{ClC-CO})$ y $\phi(\text{OC-NY})$ toman valores de 180° (*anti*) y 90° (*gauche*), respectivamente.

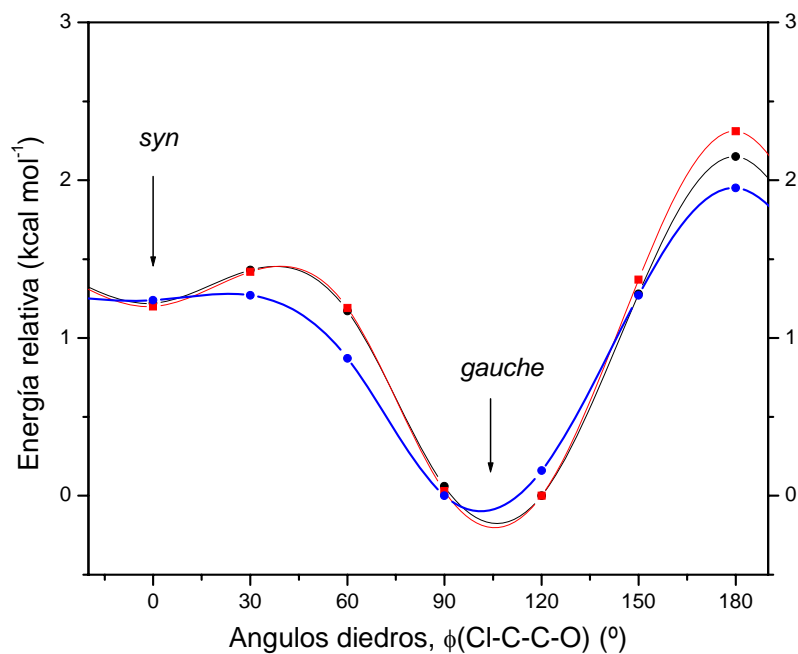


Figura 7.8. Curvas de energía potencial calculadas con el modelo B3LYP/6-311+(d) para los compuestos $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ (trazo negro), $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ (trazo rojo) y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ (trazo azul) en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{Cl-C-C-O})$.

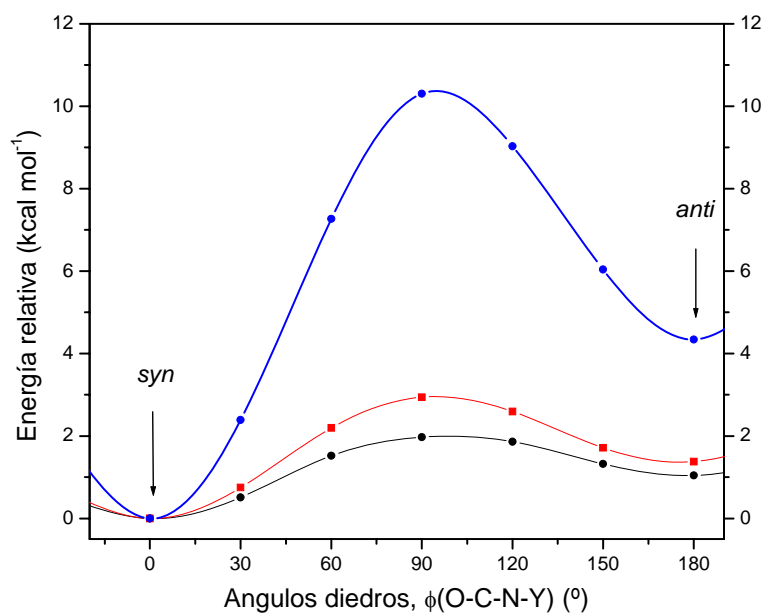


Figura 7.9. Curvas de energía potencial calculadas con el modelo B3LYP/6-311+(d) para los compuestos $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ (trazo negro), $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ (trazo rojo) y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ (trazo azul) en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{O-C-N-Y})$ ($Y = \text{C}$ y N).

Por otro lado, se realizaron cálculos de optimización de geometría con distintas aproximaciones teóricas, utilizando como parámetros geométricos de entrada las estructuras de las formas estables *syn-syn*, *syn-anti*, *gauche-syn* y *gauche-anti* que se presentan en la Tabla 7.1. Los resultados ratificaron que las estructuras evaluadas corresponden efectivamente a mínimos energéticos, ya que en ningún caso presentaron frecuencias vibracionales negativas. Además, la conformación de menor energía resultó ser la forma *gauche-syn* (simetría C₁) para los tres compuestos y la segunda conformación estable de mayor energía es la forma *gauche-anti* a 0,57 y 0,79 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-311+G(3df)) para los compuestos CCIF₂C(O)NCS y CCIF₂C(O)NCO, respectivamente. Mientras que para la especie CCIF₂C(O)N₃ la siguiente forma en orden de estabilidad es la conformación *syn-syn* (simetría C_s, 1,15 kcal mol⁻¹).

Tabla 7.1. Diferencias energéticas (kcal mol⁻¹) entre las conformaciones estables de CCIF₂C(O)NCS, CCIF₂C(O)NCO y CCIF₂C(O)N₃ obtenidas a distintos niveles de aproximación teórica (valores energéticos relativos a la conformación más estable (*gauche-syn*)).

Método	<i>gauche-syn</i>			<i>gauche-anti</i>			<i>syn-syn</i>			<i>syn-anti</i>		
	ΔE°	ΔG°	(%)	ΔE°	ΔG°	(%)	ΔE°	ΔG°	(%)	ΔE°	ΔG°	(%)
CCIF₂C(O)NCS												
B3LYP /6-311+G(d)	0,00	0,00	77	0,97	1,02	14	1,29	0,97	7	1,84	1,74	2
B3LYP /6-311+G(3df)	0,00	0,00	66	0,57	0,61	24	1,25	1,03	6	1,44	1,35	4
CBS-QB3	0,00	0,00	40	-0,11	-0,11	47	1,05	0,67	7	0,66	0,61	6
CCIF₂C(O)NCO												
B3LYP /6-311+G(d)	0,00	0,00	81	1,29	1,28	9	1,29	1,00	7	2,24	1,65	3
B3LYP /6-311+G(3df)	0,00	0,00	70	0,79	0,74	20	1,25	1,04	6	1,73	1,27	4
CBS-QB3	0,00	0,00	56	0,50	0,46	26	0,99	0,63	10	1,17	0,74	8
CCIF₂C(O)N₃												
B3LYP /6-311+G(d)	0,00	0,00	74	4,22	4,58	0	1,20	0,21	26	4,92	5,17	0
B3LYP /6-311+G(3df)	0,00	0,00	84	3,78	4,17	0	1,15	0,57	16	4,47	4,77	0
CBS-QB3	0,00	0,00	64	3,45	3,84	0	0,93	-0,08	36	3,94	4,26	0

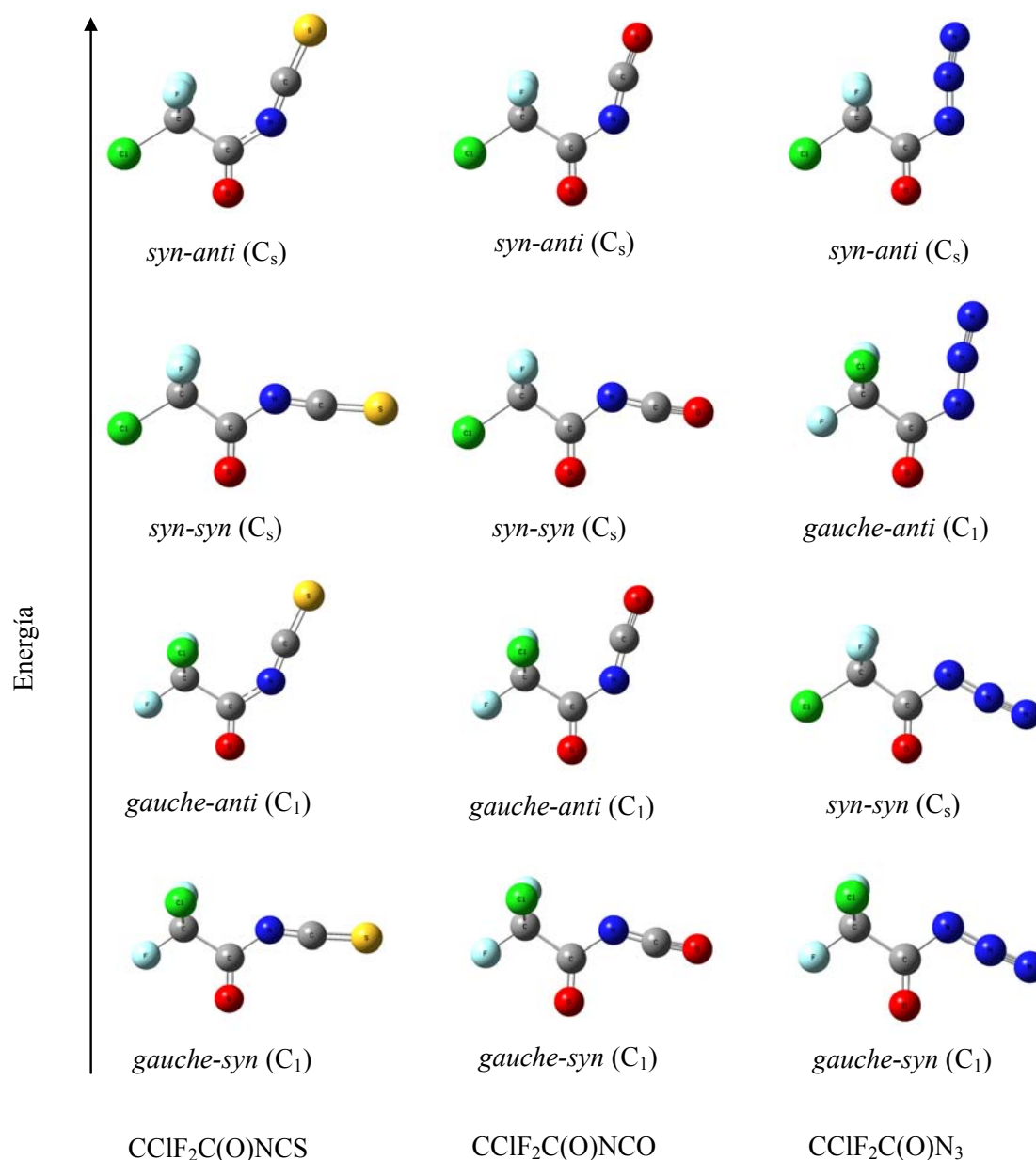


Figura 7.10. Estructuras optimizadas y energías relativas entre los conformeros estables de $\text{CCIF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$, $\text{CCIF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ y $\text{CCIF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ calculadas con el método B3LYP/6-311+G(3df).

Las estructuras optimizadas y las energías relativas de los conformeros rotacionales determinados para los compuestos $\text{CCIF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$, $\text{CCIF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ y $\text{CCIF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ se muestran en la Figura 7.10. A partir de los valores calculados de la energía libre de Gibbs, ΔG° y utilizando la ecuación de Boltzmann (ecuación 2.3) se estimaron las poblaciones informadas en la Tabla 7.1. La forma de menor energía *gauche-syn* se encuentra en fase gaseosa en una proporción de aproximadamente del 70% para el caso de isotiocianato e isocianato y valores cercanos al 85% se predicen

para la azida (B3LYP/6-311+G(3df)). Poblaciones de alrededor del 20% se esperan para la segunda conformación estable, *gauche-anti* para CCIF₂C(O)NCS y CCIF₂C(O)NCO y *syn-syn* para el caso de CCIF₂C(O)N₃. Además, no se descarta la posibilidad de observar también en fase gaseosa, las otras dos conformaciones estables, *syn-syn* y *syn-anti*, para el isotiocianato e isocianato. Sin embargo, para el caso de la azida la proporción de las dos conformaciones posibles restantes *gauche-anti* y *syn-anti* no serían prácticamente detectadas por los métodos utilizados.

7.6 Estudio vibracional y conformacional

Hasta la fecha no se ha reportado ningún estudio sobre la obtención y caracterización espectroscópica de los compuestos carbonílicos pseudohalogenados estudiados en este capítulo. En esta sección se incorpora un estudio vibracional detallado de los mismos, mediante el uso de la espectroscopía infrarroja (gas, matrices de Ar a bajas temperaturas) y Raman (líquido). Además, se complementó el análisis con las frecuencias armónicas calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df) y la información reportada sobre moléculas similares (CF₃C(O)NCS,^[2] CH₃C(O)NCS,^[1] CF₃C(O)NCO,^[3] CH₃C(O)NCO^[4], FC(O)N₃^[5] y CCIF₂C(O)SCl,^[10] principalmente).

Adicionalmente, en esta sección se utilizó la espectroscopia vibracional para evaluar los equilibrios conformacionales predichos por los cálculos químico cuánticos, los que preveen la existencia de por lo menos dos conformaciones estables y distinguibles en la fase gaseosa a temperatura ambiente. Cabe señalar que las conformaciones *gauche-syn* y *gauche-anti* (simetría C₁) resultaron las formas rotacionales de menor energía para el caso de los compuestos CCIF₂C(O)NCS y CCIF₂C(O)NCO, mientras que para CCIF₂C(O)N₃ se esperan mayoritariamente las formas *gauche-syn* y *syn-syn* (simetría C_s). Estas conformaciones presentarían en todos los casos $3N - 6 = 21$ modos fundamentales, todos activos en infrarrojo y Raman.

7.6.1. Espectros IR y Raman de CCIF₂C(O)NCS

Los espectros IR de CCIF₂C(O)NCS en fase gaseosa, aislado en matriz de Ar (~1:1000, método de depósito continuo) y Raman del líquido se muestran en la Figura

7.11. Los números de ondas (cm^{-1}) y las intensidades (experimentales y teóricas) se presentan en la Tabla 7.2. Los espectros vibracionales observados son consistentes con la presencia de las dos conformaciones esperadas de menor energía.

Como una característica particular de los isotiocianatos es la señal más intensa del espectro IR, el estiramiento antisimétrico del grupo NCS, señal que es muy poco intensa en el espectro Raman. Además, esta banda de absorción se encuentra desdoblada en el espectro IR del gas con absorciones máximas a 1982 cm^{-1} y 1951 cm^{-1} , las que son asignadas al $\nu(\text{NCS})$ de las conformaciones *gauche-anti* y *gauche-syn*, respectivamente. La separación entre estas bandas, $\Delta\nu_{(\text{NCS})}$, es de 31 cm^{-1} y esta en buen acuerdo con el valor calculado de 33 cm^{-1} , utilizando el modelo B3LYP/6-311+(3df). Se descarta que el desdoblamiento sea debido a la presencia de contorno de banda por la magnitud del $\Delta\nu_{(\text{NCS})}$ y también porque estas dos absorciones fueron observadas a $1961,9$ y $1939,1 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro IR del compuesto aislado en matriz de Argón, acorde a lo esperado por la presencia del equilibrio conformacional.

En los espectros de IR (gas) y Raman (líquido) se observan señales intensas a 1774 cm^{-1} y 1747 cm^{-1} , respectivamente las que se atribuyen al estiramiento carbonílico ($\text{C}=\text{O}$). Por otro lado, en el espectro IR en matriz de Ar se observaron dos bandas de absorción a $1768,2 \text{ cm}^{-1}$ y $1755,4 \text{ cm}^{-1}$, las cuales son asignados al $\nu(\text{C}=\text{O})$ de las formas *gauche-anti* y *gauche-syn*, respectivamente. La diferencia experimental, $\Delta\nu_{(\text{C}=\text{O})}$, es de 13 cm^{-1} mientras que la calculada es de 15 cm^{-1} , considerando la presencia de las dos conformaciones en equilibrio en la fase gaseosa.

La absorción de mediana intensidad a 1291 cm^{-1} y el hombro de banda débil a 1260 cm^{-1} son asignados al modo acoplado entre el estiramiento C-C y C-N ($\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C}-\text{N})$) de los conformeros *gauche-syn* y *gauche-anti*, respectivamente. Los correspondientes modos fueron observados a $1300,7$ y $1263,7 \text{ cm}^{-1}$ en los espectros IR en matriz de argón, mientras que en el espectro Raman (líquido) fue observada sólo la banda correspondiente al conformero de mayor energía, de acuerdo a los cálculos que predicen una intensidad Raman prácticamente nula para el conformero *gauche-syn*.

Las absorciones intensas localizadas a 1188, 1130 y 995 cm⁻¹ en el espectro IR (gas) son atribuidas a los estiramientos antisimétricos y simétrico del grupo CCIF₂ (ver Tabla 7.2). Aunque en el espectro IR (gas) y en el Raman (líquido) las bandas no se observan desdobladas, en el espectro IR de matrices los tres modos vibracionales se presentan como bandas con $\Delta\nu$ menores a 13 cm⁻¹ similares a los valores calculados. Además, en el espectro IR (gas) se observan una banda de intensidad media a 842 cm⁻¹ y un hombro de banda de menor intensidad a 870 cm⁻¹. Estos son asignados a los estiramientos simétricos del grupo NCS (acoplado con $\nu_3(\text{CCIF}_2)$, $\nu(\text{C-N})$) de las formas *gauche-syn* y *gauche-anti*, respectivamente. En el espectro IR de matrices se observan las correspondientes señales localizadas a 839,5 y 873,0 cm⁻¹, respectivamente.

A menores frecuencias se localizan principalmente bandas de absorción correspondientes a modos de deformaciones y torsiones de la molécula y en general concuerdan con los valores provenientes de los cálculos químico cuánticos y con los reportados para moléculas similares. Además, estos modos se presentan, en términos generales acoplados y su descripción aproximada se resume en la Tabla 7.2.

Como se comentó en esta sección, en los espectros vibracionales se evidencia la presencia del equilibrio conformacional (*gauche-syn*; *gauche-anti*) en las fases gaseosa y líquida. Para determinar la estabilidad relativa entre las dos conformaciones, se midieron espectros IR en matriz de argón de la mezcla calentada a distintas temperaturas antes del depósito, en los cuales se observaron pequeñas variaciones de las intensidades relativas de las bandas atribuidas a las dos formas rotacionales. Estas indican un leve incremento en las intensidades de las bandas asignadas a la forma de menor energía, *gauche-syn*, en oposición a lo esperado y a lo predicho por los cálculos químico cuánticos. Sin embargo, este hecho podría entenderse si se considera que para este compuesto la barrera energética de rotación interna alrededor del enlace C–N es menor a 1 kcal mol⁻¹ (ver tabla 7.9). Este hecho no garantiza que el equilibrio conformacional en fase gaseosa, a una determinada temperatura, permanezca inalterado durante el proceso de enfriamiento y depósito en la matriz a 16 K. Estudios realizados previamente determinaron que una de barrera de rotación interna de alrededor de 3 kcal mol⁻¹^[17-19] permitiría asegurar que el equilibrio conformacional en fase gaseosa no se modifique y que no exista interconversión rotacional durante el proceso de enfriamiento, justificando de esta manera la variación observada. Es más, debido a la

pequeña energía rotacional observada para la interconversión interna *gauche-anti* → *gauche-syn*, incluso se podría atribuir el pequeño incremento de la forma *gauche-syn* (cuando se incrementó la temperatura del depósito) al proceso de isomería rotacional en condiciones de matriz similar a lo observado para el caso del compuesto similar FC(O)NCS (*anti*→*syn*, capítulo 3),^[13] ya que el incremento de la temperatura del horno ubicado en frente de la matriz incrementa levemente también la temperatura de la matriz, acelerando la cinética de esta posible isomería rotacional a bajas temperaturas.

Considerando los espectros vibracionales y lo expuesto anteriormente se asume que la forma *gauche-syn* es la orientación preferida del compuesto CCIF₂C(O)NCS y la de mayor energía es la *gauche-anti*.

Tabla 7.2. Frecuencias experimentales, teóricas (cm⁻¹) y asignación de los modos vibracionales de CCIF₂C(O)NCS

Modo	Experimental			Calculado ^[c]		Asignación Propuesta ^[d]
	IR (Gas) ^[a]	IR (Matriz Ar) ^[b]	Raman (Líquido) ^[b]	<i>gauche-syn</i>	<i>gauche-anti</i>	
v ₁	1982 mf 1951 mf	1961,9 1939,1	1955 (6)	2025 (1806)	2058 (1460)	ν _{as} (NCS)
v ₂	1774 mf	1768,2 1755,4	1747 (100)	1799 (399) 1300 (182)	1814 (875)	ν(C=O)
v ₃	1291 m 1260 d, h	1300,7 1263,7	- 1260 (6)	1190 (292)	1255 (38)	ν(C-C), ν(C-N)
v ₄	1188 f	1187,2 1181,0	1176 (11)	1136 (153)	1183 (235)	ν _{as} (CCIF ₂)
v ₅	1130 f	1132,1 1126,1	1127 (20)		1130 (100) 977 (146)	ν _s (CCIF ₂) ν _{as} (CCIF ₂)
v ₆	995 m	992,8 984,0	988 (28)	964 (168)	874 (199)	ν _s (NCS), ν _s (CCIF ₂), ν(C-N)
v ₇	870 d, h 842 m	873,4 839,5	870 (4) 839 (14)	851 (267)		
v ₈	721 md	722,6 710,4	730 (20)	740 (13)	723 (40)	δCC(O)N
v ₉	688 d 562 md	680,2 568,0	675 (16) 564 (56)	689 (138)	569 (27) 620 (31)	ν _s (C-N), δ(NCS), ν _s (CCIF ₂)
v ₁₀	620 d	628,2 616,1	628 (36) 617 (45)	613 (40)		δCF ₂ , ν(C-Cl)
v ₁₁	-		503 (11)	508 (5)	540 (9)	δ(NCS)
v ₁₂	-		-	498 (<1)	486 (<1)	δ(NCS)
v ₁₃	450 md		450 (25) 441 (27)	456 (10)	448 (6)	δCF ₂ , δCC(O)N, δ(NCS)
v ₁₄	419 md		430 (57)	419 (<1)	421 (<1)	δCF ₂ , ν(C-Cl)
v ₁₅			361 (30) 334 (9)	356 (2)	361 (1) 329 (1)	δCC(O)N ρ(CCIF ₂)
v ₁₆			317 (17) 253 (17) 227 (24)	312 (2)	251 (6)	ρ(CCIF ₂)
v ₁₇			189 (39)	224 (1) 178 (1)	185 (2)	δCICC), δCCN)
v ₁₈				70 (1)	62 (<1)	δCNC)
v ₁₉				67 (1)	85 (1)	τ((O)C-NCS)
v ₂₀				33 (<1)	25 (<1)	τ(CCIF ₂ -C(O))
v ₂₁						

^[a]Intensidad de bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil; h, hombro. ^[b]Intensidades relativas entre paréntesis, *Señal más intensa. ^[c]Frecuencias (cm⁻¹) e intensidades entre paréntesis (km mol⁻¹) calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df). ^[d]ν, δ, ρ y τ representan modos de estiramiento, deformación, rocking y torsión.

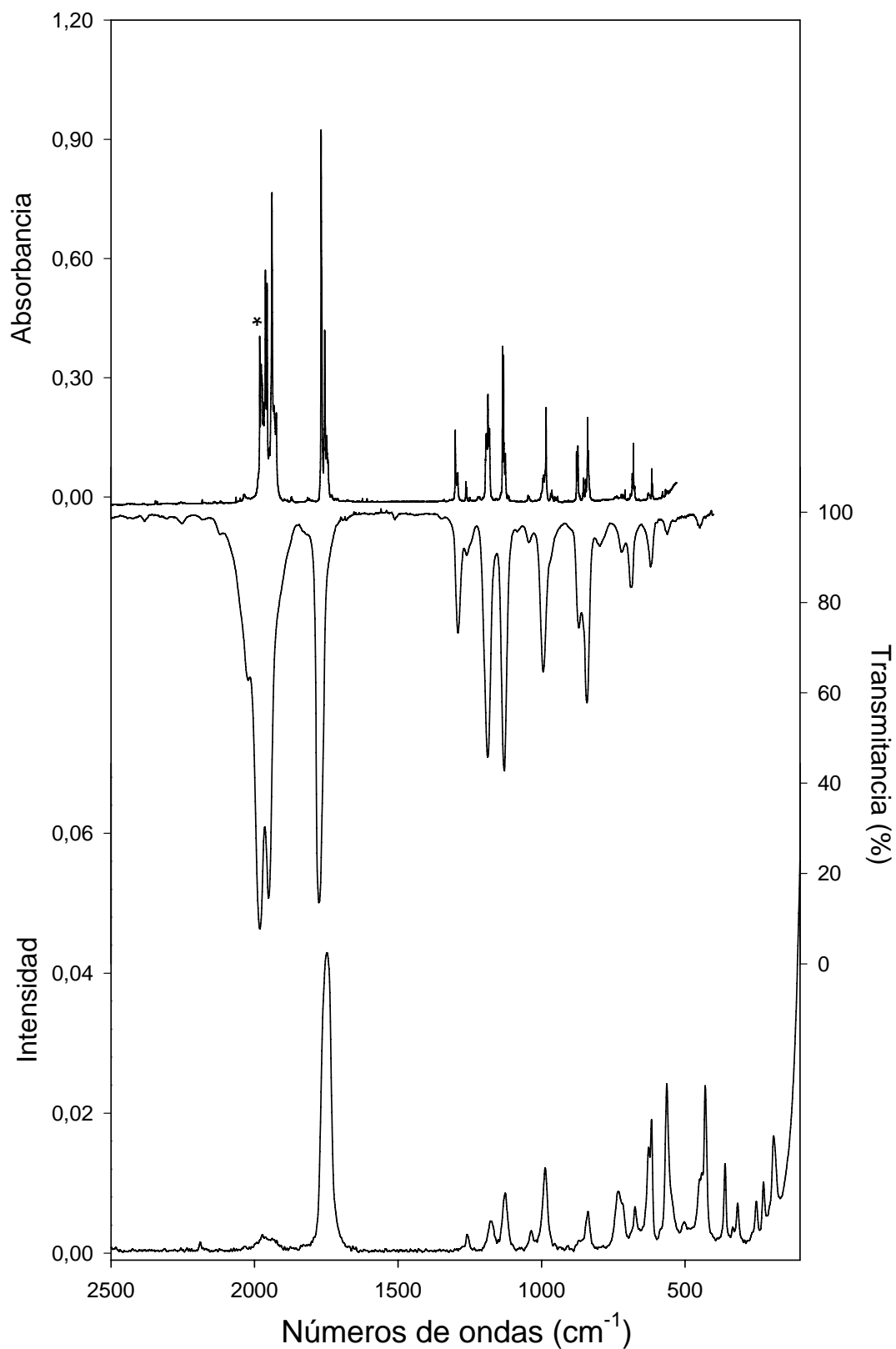


Figura 7.11. Espectros IR de CClF₂C(O)NCS aislado en matriz de Argón (~1:1000) a 15 K (trazo superior) y en estado gaseoso a 25 °C (trazo medio). Espectro Raman de CClF₂C(O)NCS en estado líquido a 25 °C (trazo inferior). *Representa una señal debida a la impureza HNCS.

7.6.2. Espectros IR y Raman de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$

Los espectros IR de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ en fase gaseosa, aislado en matriz de Ar (1:2000, método de depósito continua) y Raman del líquido se muestran en la Figura 7.11. Los números de ondas (cm^{-1}) e intensidades, experimentales y teóricas, se presentan en la Tabla 7.3. Los espectros vibracionales experimentales son consistentes con la presencia de dos conformaciones de menor energía predichas por los cálculos.

La banda de absorción más intensa del espectro IR (gas) se observa a 2269 cm^{-1} y es asignada al estiramiento antisimétrico del grupo NCO, este modo se observa en el espectro Raman (líquido) como una señal muy poco intensa ubicada a 2260 cm^{-1} . En la misma región del espectro IR de matrices se observa una señal desdoblada a $2260,2$ y $2256,1$, las mismas que son atribuidas a este mismo modo vibracional de las formas *gauche-anti* y *gauche-syn*, respectivamente.

En el espectro IR (gas) y Raman (líquido) se detectan en la región del estiramiento carbonílico, bandas de absorción intensas a 1783 y 1761 cm^{-1} , respectivamente, además junto a esta última (1761 cm^{-1}) se observa un hombro de banda a 1775 cm^{-1} que se atribuye a la presencia de la segunda forma estable, *gauche-anti*. La presencia de dos bandas C=O en Raman asignadas a las dos formas conformacionales, se corrobora con las bandas bien resueltas observadas a $1779,6$ y $1766,7 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro IR de matrices a baja temperatura. El $\Delta\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ observado es de 13 cm^{-1} que resulta cercano al valor calculado de 19 cm^{-1} con el método B3LYP/6-311+g(3df).

El estiramiento simétrico del grupo NCO se observa como una banda de mediana intensidad alrededor de 1400 cm^{-1} , característica de los isocianatos. Además, en el espectro IR (gas) la banda de absorción se encuentra desdoblada por el equilibrio *gauche-anti gauche-syn* y solapadas a 1457 y 1431 cm^{-1} , respectivamente. En el espectro IR de matrices este modo vibracional se asigna a las bandas de intensidad media a $1457,6$ y $1436,7 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, con un $\Delta\nu_{\text{s}(\text{NCO})} = 21 \text{ cm}^{-1}$, el cual coincide exactamente con el valor calculado (21 cm^{-1}).

La banda poco intensa observada a 1244 y la de intensidad media a 1247 cm⁻¹ en los espectros IR y Raman, respectivamente, son atribuidas al estiramiento C–C (acoplado con el $\nu_{as}(\text{CClF}_2)$, el mismo es observado desdoblado a 1252,6 y 1241,3 cm⁻¹ en el espectro IR de matrices debido a las conformaciones *gauche-syn* y *gauche-anti*. Las bandas intensas observadas a 1179, 1057 y 933 cm⁻¹ en el espectro IR (gas) son asignadas a los estiramientos antisimétricos y simétrico del grupo CClF₂, según se detalla en la Tabla 7.3. Estos modos se observan desdoblados en el espectro de matrices debido a la presencia de las dos conformaciones y los $\Delta\nu$ experimentales coinciden con los estimados por la química teórica. Por otro lado, la mayoría de los modos vibracionales correspondientes a las deformaciones y torsiones se localizan a menores frecuencias, así como el estiramiento C–Cl (acoplado a $\delta(\text{CF}_2)$, a 431 cm⁻¹), el cual constituye la banda más intensa del espectro Raman (líquido) y cuya intensidad es prácticamente nula en IR.

Los espectros IR (gas, matriz de argón) y Raman (líquido) muestran claramente absorciones correspondientes a los conformeros en equilibrio *gauche-syn/gauche-anti*. Para estimar la estabilidad relativa entre los mismos, se midieron espectros IR de matrices calentando previamente la mezcla a distintas temperaturas. Para ello se hizo pasar lentamente la sustancia diluida en argón (1:2000) a través del dispositivo de pirólisis acoplado a la entrada de la matriz (ver detalles en capítulo 2). El aumento de la temperatura produjo un incremento esperado en la intensidad relativa de todas las bandas de absorción asignadas al conformero *gauche-anti* a expensas de las bandas correspondientes a la forma predominante *gauche-syn* (Figura 7.13). Considerando esta evidencia experimental, puede afirmarse que las dos conformaciones de CClF₂C(O)NCO *gauche-syn* y *gauche-anti* están en equilibrio en fase gaseosa y siendo la primera la de menor energía.

Además, para calcular el valor experimental de la diferencia de entalpía entre ambos conformeros ($\Delta H^\circ = H^\circ_{gauche-anti} - H^\circ_{gauche-syn}$), se integraron las áreas de las bandas de los espectros IR de matrices de argón para las diferentes temperaturas de la dilución CClF₂C(O)NCO:Ar. (25, 205 y 310 °C), se derivó la siguiente relación de van't Hoff, $\ln K'(T) = - 662,5/T [\text{K}] + 2,177$, a partir de la cual y con la diferencia de entropía, $\Delta S^\circ = 0,10 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, entre ambos conformeros calculada al nivel de

aproximación B3LYP/6-311+G(3df) se determinó el valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{exp}}$ de $1,3 \pm 0,2$ kcal mol⁻¹, el que concuerda aproximadamente con los valores obtenidos a diferentes niveles de cálculos (Tabla 7.1).

Tabla 7.3. Frecuencias experimentales y teóricas (cm⁻¹) y asignación de los modos vibracionales de CCIF₂C(O)NCO

Modo	Experimental			Calculado ^[c]		Asignación Propuesta ^[d]
	IR (Gas) ^[a]	IR (Matriz Ar) ^[b]	Raman (Líquido) ^[b]	<i>gauche-syn</i>	<i>gauche-anti</i>	
v ₁	2269 mf	2260,2 2256,1	2260 (8)	2335 (1333)	2346 (1178)	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$
v ₂	1783 f	1779,6 1766,7	1775 h (76)	1815 (297)	1834 (547)	$\nu(\text{C=O})$
v ₃	1457 h 1431 m	1457,6 1436,7	1458 (39) 1440 h (34)	1483 (260)	1502 (116)	$\nu_{\text{s}}(\text{NCO}), \nu(\text{C-N})$
v ₄	1244 d	1252,6 1241,3	1247 (21)	1243 (39)	1228 (69)	$\nu(\text{C-C}), \nu_{\text{as}}(\text{CCIF}_2)$
v ₅	1179 m	1177,6 1163,7	1168 (6)	1164 (198)	1150 (158)	$\nu_{\text{as}}(\text{CCIF}_2)$
v ₆	1057 f	1057,6 1046,5	1055 h (17) 1045 (21)	1048 (323)	1047 (235)	$\nu_{\text{s}}(\text{CCIF}_2), \nu(\text{C-N})$
v ₇	933 f	930,9 925,8	931 (10) 924 h (11)	919 (186)	911 (201)	$\nu_{\text{as}}(\text{CCIF}_2), \nu(\text{C-N})$
v ₈	785 d	782,8 -	781 (31) 737 h (14)	788 (70)	738 (19)	$\nu(\text{C-N}), \nu_{\text{s}}(\text{CCIF}_2), \delta(\text{NCO})$
v ₉	717 d	710,0	730 (15)	718 (86)	665 (18)	$\delta(\text{CC(O)N})$
v ₁₀	-	-	-	632 (41)	625 (22)	$\delta(\text{NCO})$
v ₁₁	624 d	624,8 599,0 578,0	627 (93) 596 (21) 579 (23)	617 (10)	613 (52) 599 (13)	$\delta(\text{CF}_2), \nu(\text{C-Cl}), \delta(\text{NCO})$ $\delta(\text{NCO})$
v ₁₃	491 md		494 (8)	589 (9)	502 (3)	$\delta(\text{CF}_2)$
v ₁₄			431 (100)	493 (6)	421 (<1)	$\nu(\text{C-Cl}), \delta(\text{CF}_2)$
v ₁₅			369 h (36) 363	421 (<1)	421 (<1)	$\delta(\text{CC(O)N})$
v ₁₆			344 (13) 327 (19)	358 (2)	366 (2)	$\rho(\text{CCIF}_2)$
v ₁₇			264 (8) 241 (21)	321 (<1)	338 (3)	$\rho(\text{CCIF}_2)$
v ₁₈			197 (34)	239 (1)	263 (6)	$\rho(\text{CCIF}_2)$
v ₁₉				188 (1)	188 (1)	$\delta(\text{CCN}), \delta(\text{CICC})$
v ₂₀				98 (<1)	96 (1)	$\delta(\text{CNC})$
v ₂₁				75 (1)	93 (<1)	$\tau((\text{O})\text{C-NCO})$
v ₂₁				40 (<1)	25 (<1)	$\tau(\text{CCIF}_2\text{-C(O)})$

^[a]Intensidad de bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil; h, hombro. ^[b]Intensidades relativas entre paréntesis, *Señal más intensa. ^[c]Frecuencias (cm⁻¹) e intensidades entre paréntesis (km mol⁻¹) calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df). ^[d] ν, δ, ρ y τ representan modos de estiramiento, deformación, rocking y torsión.

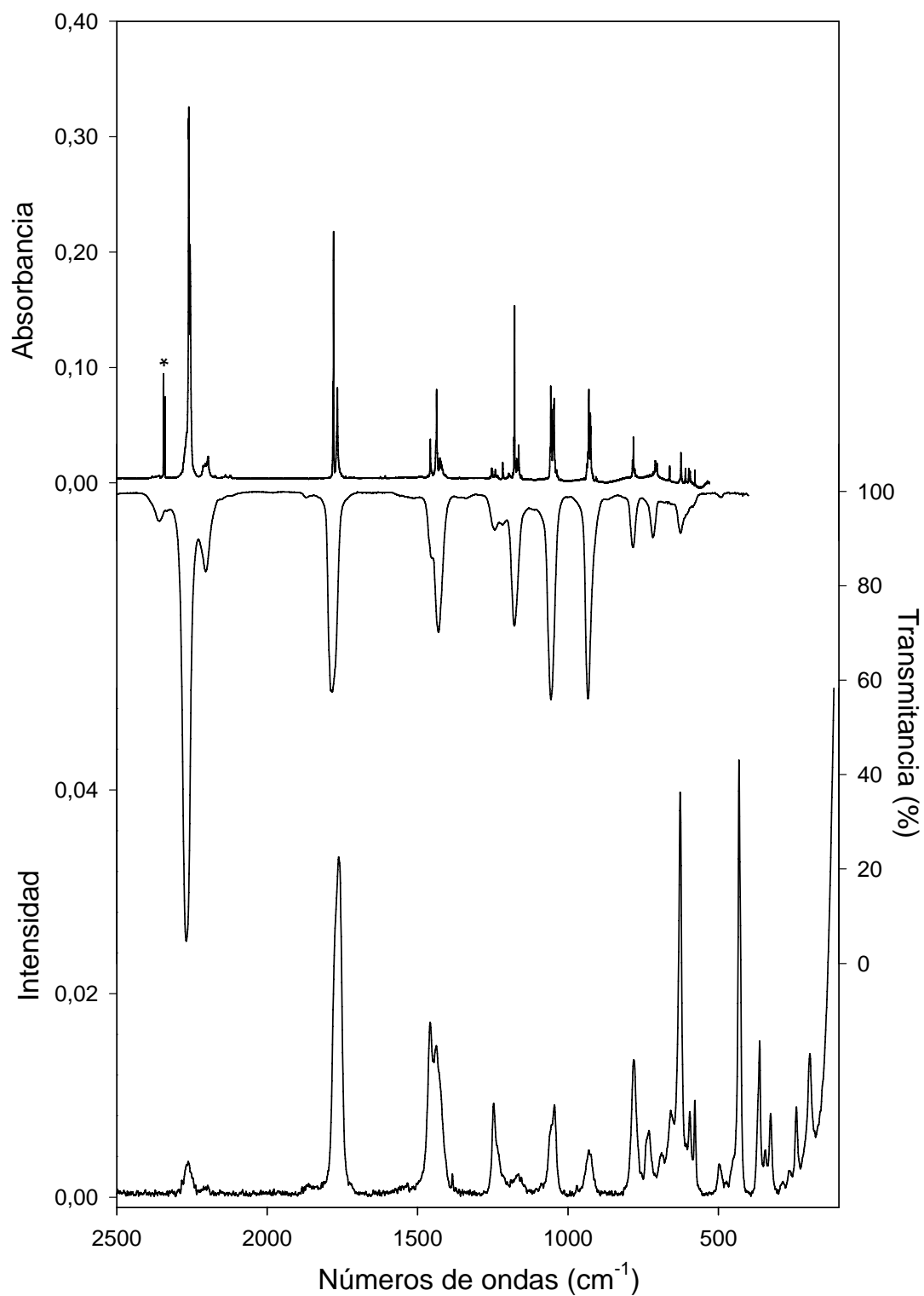


Figura 7.12. Espectros IR de CClF₂C(O)NCO aislado en matriz de argón (1:2000) a 16 K (trazo superior) y en estado gaseoso a 25 °C (trazo medio). Espectro Raman de CClF₂C(O)NCO en estado líquido a 25 °C (trazo inferior). *Impureza.

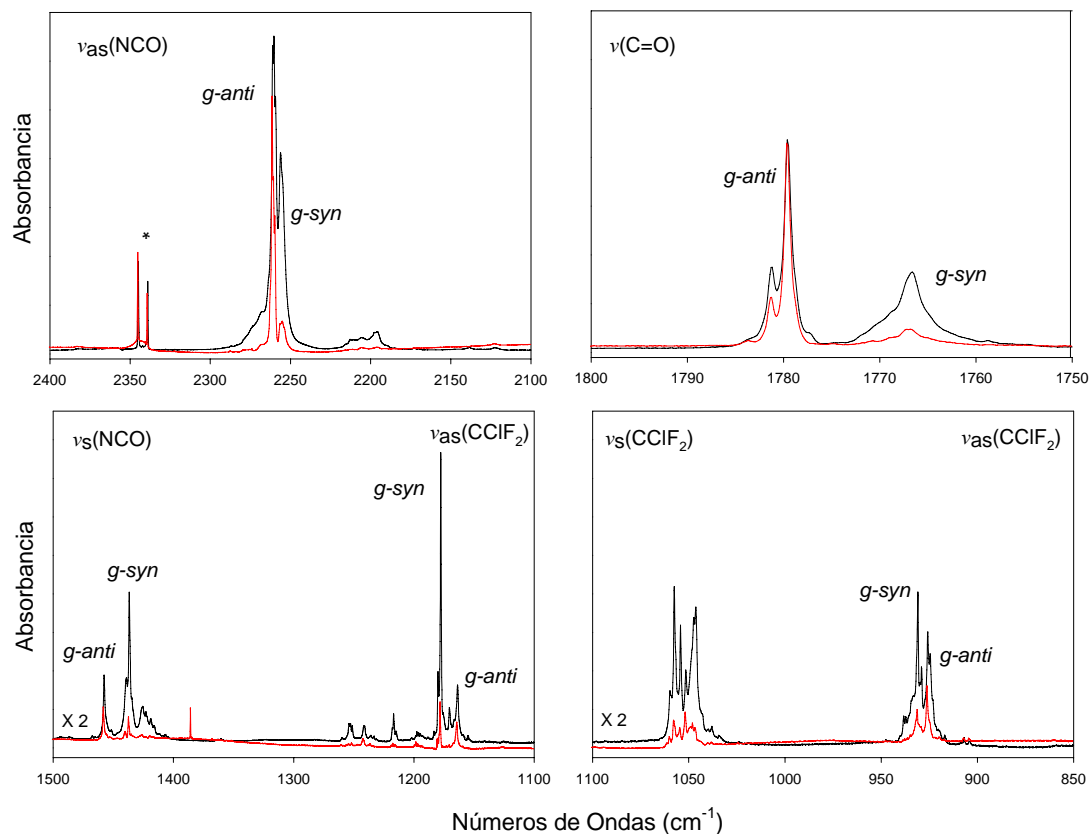


Figura 7.12. Espectros IR de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ aislado en matriz de argón a 15 K en la región de los estiramientos $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{CClF}_2)$. Matrices depositadas a 25 °C (trazo en negro) y a 310 °C (trazo en rojo).

7.6.3. Espectros IR y Raman de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$

Los espectros IR de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ en fase gaseosa, aislado en matriz de Ar (1:2000, método de depósito continua) y Raman del líquido se muestran en la Figura 7.14. Los números de ondas (cm^{-1}) y las intensidades, experimentales y teóricas, se presentan en la Tabla 7.4.

Los espectros experimentales IR (gas) y Raman (líquido) $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ presentan bandas anchas, que podrían contener las absorciones de los dos conforméromos esperados. Por esta razón, se midieron los espectros IR del compuesto aislado en matriz de Argón (1:2000), para obtener una mayor resolución de las señales de absorción. Este espectro presentó bandas desdobladas que se deben a la presencia de sitios de matriz y no a la existencia de dos conformaciones, conclusión a la que se arriba por la falta de correspondencia entre los $\Delta\nu$ calculados y los experimentales. Sin embargo, este

resultado no es suficiente para descartar la presencia del segundo mínimo energético (*syn-syn*), ya que la barrera de rotación interna alrededor del enlace C–C, hacia la forma de menor energía *gauche-syn* es ínfima (Figura 7.8). Esto podría favorecer la interconversión rotacional (*syn-syn* → *gauche-syn*) durante el proceso de enfriamiento y depósito de la mezcla en la matriz.^[17] Por lo tanto, las señales observadas en los espectros vibracionales son asignadas a la forma *gauche-syn*, aunque es probable la presencia de una pequeña proporción del conformero *syn-syn* de CClF₂C(O)N₃ en fase gaseosa y líquida.

En el espectro IR (gas) se observa una banda intensa a 2164 cm⁻¹ que se asigna al estiramiento antisimétrico del grupo azida (N₃), por comparación con los cálculos químico cuánticos y lo reportado para moléculas similares.^[8, 20] Contrariamente a lo observado para el $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$, el $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ se observa como una señal intensa en el espectro Raman a 2167 y 2160 cm⁻¹, la cual esta desdoblada posiblemente por la resonancia del grupo N₃. Además, en este mismo espectro se observa una señal intensa a 1740 cm⁻¹ que se asigna al estiramiento C=O y localizadas a 1759 y 1752,0 cm⁻¹ en los espectros IR del gas y en matriz de argón.

La señal de intensidad media a 1279 cm⁻¹ en el espectro IR (gas) se asigna al estiramiento simétrico del grupo N₃ (acoplado con otros modos), modo que es poco intenso en Raman y aparece a 1282 cm⁻¹. A menores frecuencias, se observa una banda muy intensa a 1195 cm⁻¹ (IR, gas), cuya intensidad es muy débil en Raman (1185 cm⁻¹) y se atribuyen principalmente al modo acoplado entre los estiramientos C–C y $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$. De manera similar a los isocianatos e isotiocianatos, los estiramientos antisimétricos y simétricos del grupo CClF₂ se observan en la región comprendida entre 1170 y 900 cm⁻¹, siendo intensos en IR y débiles en Raman (excepto el $\nu_{\text{s}}(\text{CClF}_2)$, según lo esperado). Además, la banda de intensidad media en IR y Raman y localizada a 849 cm⁻¹ en ambos espectros, es asignada al modo acoplado entre $\nu(\text{C–N})$, $\nu_{\text{s}}(\text{CClF}_2)$ y $\delta(\text{N}_3)$.

A menores frecuencias se observan los modos correspondientes a las deformaciones y torsiones de la molécula, como la deformación simétrica del grupo CF₂, la que es atribuida a la banda más intensa del espectro Raman a 631 cm⁻¹. La banda de intensidad media en IR(gas) a 518 cm⁻¹ es asignada a la deformación del grupo N₃, y

la banda intensa a 432 cm^{-1} en el espectro Raman al estiramiento C–Cl, modo que fue observado a valores muy próximos en el isocianato (431 cm^{-1}) e isotiocianato (430 cm^{-1}) de clorodifluoroacetilo.

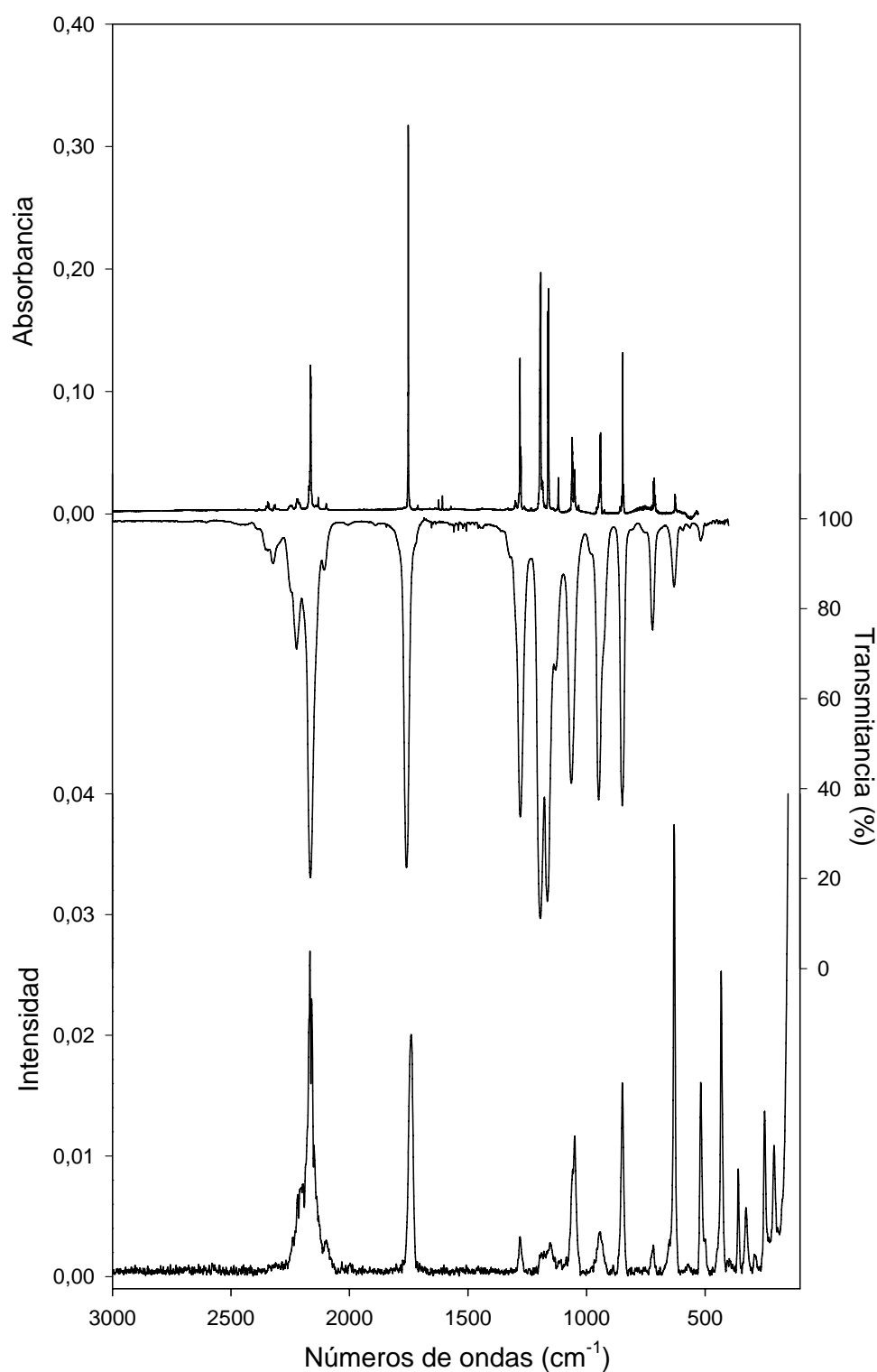


Figura 7.14. Espectros IR de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ aislado en matriz de argón a 16 K (trazo superior) y en estado gaseoso a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (trazo medio). Espectro Raman de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ en estado líquido a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (trazo inferior).

Tabla 7.4. Frecuencias experimentales y teóricas (cm⁻¹) y asignación de los modos vibracionales de CCIF₂C(O)N₃

Modo	Experimental			Calculado ^[c]		Asignación Propuesta ^[d]
	IR (Gas) ^[a]	IR (Matriz Ar) ^[b]	Raman (Líquido) ^[b]	<i>gauche-syn</i>	<i>syn-syn</i>	
v ₁	2164 f	2164,4/2162,9	2167/2160 (72)	2295 (448)	2295 (437)	ν _{as} (N ₃)
v ₂	1759 f	1752,0	1740 (53)	1801 (257)	1804 (201)	ν(C=O)
v ₃	1279 m	1280,8*/1278,1/1276,4	1282 (8)	1304 (439)	1296 (504)	ν _s (N ₃), ν(C-N), ν _s (CCIF ₂)
v ₄	1195 mf	1196,1/1193,4	1185 (4)	1235 (138)	1205 (74)	ν(C-C), ν _{as} (CCIF ₂), ν _s (N ₃)
v ₅	1165 mf	1163,2/1160,6	1151 (7)	1164 (168)	1110 (186)	ν _{as} (CCIF ₂)
v ₆	1064 m	1060,6*/1058,1/1050,3	1059/1050 (30)	1063 (248)	1094 (104)	ν _s (CCIF ₂), ν(C-N)
v ₇	949 m	943,3/941,2/938,4	945 (10)	934 (134)	922 (254)	ν _{as} (CCIF ₂), ν(C-N))
v ₈	849 m	847,1*/845,1/843,5	849 (42)	851 (115)	850 (237)	ν(C-N), ν _s (CCIF ₂), δ(N ₃)
v ₉	721 d	717,6/714,5/710,4	718 (7)	722 (55)	756 (18)	δCC(O)N)
v ₁₀	625 d	627,8 625,8	631 (100)	625 (33)	662 (3)	δCF ₂), ν(C-Cl)
v ₁₁	-	-	-	586 (<1)	591 (4)	δ(N ₃)
v ₁₂	518 md	-	518 (42)	534 (6)	533 (3)	δ(N ₃)
v ₁₃	-	-	498 (7)	500 (4)	380 (1)	δCF ₂)
v ₁₄	-	-	432 (67)	421 (<1)	439 (<1)	δCF ₂), ν(C-Cl)
v ₁₅	-	-	360 (32)	356 (1)	416 (<1)	δCC(O)N)
v ₁₆	-	-	327 (15)	323 (<1)	282 (<1)	ρ(CCIF ₂)
v ₁₇	-	-	249 (37)	245 (3)	264 (2)	ρ(CCIF ₂)
v ₁₈	-	-	209 (28)	199 (1)	225 (5)	δCCN), δCICC)
v ₁₉	-	-	-	133 (<1)	121 (<1)	δCNN)
v ₂₀	-	-	-	84 (<1)	89 (<1)	τ((O)C-N ₃)
v ₂₁	-	-	-	40 (<1)	13 (2)	τ(CCIF ₂ -C(O))

^[a]Intensidad de bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil; h, hombro. ^[b]Intensidades relativas entre paréntesis, *Sitio de matriz más intenso. ^[c]Frecuencias (cm⁻¹) e intensidades entre paréntesis (km mol⁻¹) calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df). ^[d]ν, δ, ρ y τ representan modos de estiramiento, deformación, rocking y torsión.

7.7 Pirólisis de CCIF₂C(O)N₃ aislado en matriz de argón a baja temperatura

La dilución del compuesto en argón (1:2000) se hizo pasar lentamente a través del dispositivo de pirólisis, a la temperatura de 110 y 280 °C, con la finalidad de evaluar el comportamiento de señales que podrían ser debidas al esperado equilibrio conformacional. Los espectros IR de la mezcla a 25 y 280 °C y depositados sobre la ventana de la matriz a 15 K, se muestran en la Figura 7.15.

Como se comentó anteriormente, el espectro IR del compuesto aislado en matriz de Ar a baja temperatura presenta bandas desdobladas, las que fueron atribuidas únicamente al conformero *gauche-syn* y a señales debidas a distintos sitios de matriz y no a la segunda conformación esperada *syn-syn*. Para sustentar esta interpretación se realizó un depósito sobre la matriz enfriada a 15 K, haciendo pasar la mezcla por el dispositivo de pirólisis calentado a 110 °C, sin observarse cambios en las intensidades relativas de las señales desdobladas, lo que corroboraría que son señales correspondientes a distintos sitios de matriz.

Cuando la temperatura del dispositivo se elevó a 280 °C, se produjo la descomposición térmica parcial del compuesto, que se evidenció por la aparición de nuevas bandas en el espectro IR de matrices (Figura 7.15), las que se resumen en la Tabla 7.5. La banda nueva e intensa observada a 2280,7 cm^{-1} , en la zona característica del estiramiento antisimétrico del grupo NCO se la atribuye a la formación de la especie CClF_2NCO . Simultáneamente, se observa la formación de una banda poco intensa a 1460,3 cm^{-1} debida al estiramiento simétrico del mismo grupo. Además, se observan bandas de intensidad media a 1146,8, 1118,9 y 998,0 cm^{-1} , que son atribuidas a los estiramientos del grupo CClF_2 . La asignación de estas bandas se realizó por comparación con las frecuencias calculadas para la forma *gauche*- CClF_2NCO ($\phi(\text{CIC-NC}) = 59^\circ$) con el modelo B3LYP/6-311+g(3df), debido a que hasta la fecha no se encontraron datos vibracionales reportados para este compuesto.

El isocianato de clorodifluorometano, se formaría por eliminación de nitrógeno molecular de la azida y generación del radical nitreno $\text{CClF}_2\text{C(O)-N:}$, el que se estabiliza mediante el conocido reordenamiento de Curtius.^[21] Además, se generaron otras bandas de absorción intensas a 1941,3, 1913,4, 1216,0, 965,4 y 769,0 cm^{-1} que corresponden a los modos vibracionales $\nu(\text{CO})$, $2(\nu_s(\text{CF}_2))$, $\nu_{as}(\text{CF}_2)$, $\nu_s(\text{CF}_2)$ y $\delta(\text{FCO})$, respectivamente, de la especie difluoruro de carbonilo (OCF_2).^[22] Esta podría formarse también a partir del radical nitreno $\text{CClF}_2\text{C(O)-N:}$ y generando también la especie CICN . Sin embargo, en los espectros IR no se observaron señales asociadas con la molécula de CICN , posiblemente por la débil intensidad de esta molécula en infrarrojo. Los principales procesos inducidos por la pirolisis en $\text{CClF}_2\text{C(O)N}_3$ se esquematizan en la Figura 7.16.

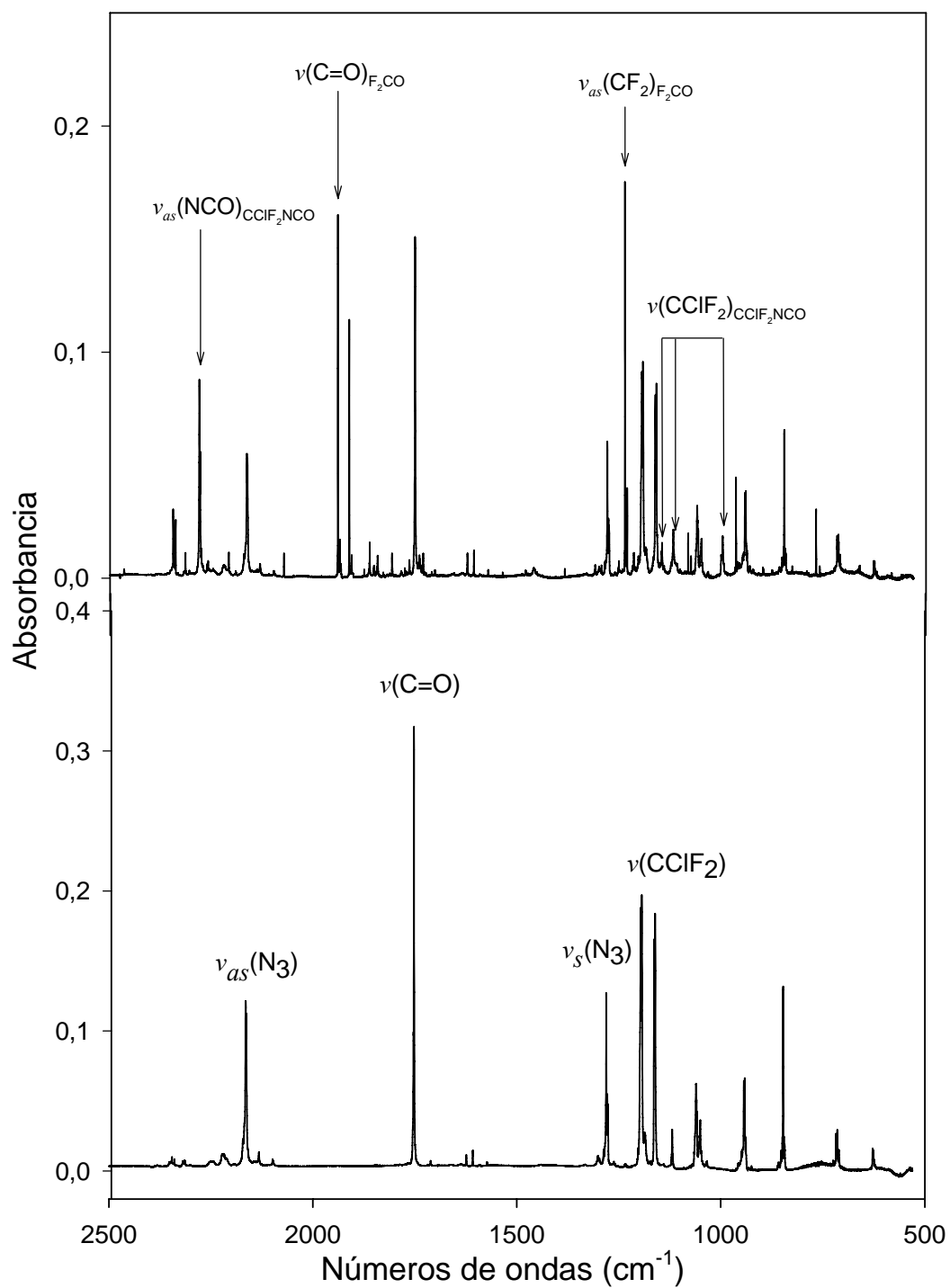


Figura 7.15. Espectros IR de CClF₂C(O)N₃ aislado en matriz de Ar (1:2000) a 15 K, de diluciones calentadas antes del depósito a 25 °C (trazo inferior) y 280 °C (trazo superior).

Tabla 7.5 Frecuencias, intensidades y asignación de las bandas de absorción producidas después de depositar a 15 K la dilución de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ (1:2000) calculada a 280 °C.

IR (Matriz Ar)		Asignación		Referencias
ν (cm^{-1})	$I^{[a]}$	Molécula	Modo Vibracional	
2315,0		FCN?	$\nu(\text{CN})$	2316 ^[b]
2280,7		CClF_2NCO	$\nu_{as}(\text{NCO})$	2319 (1139) ^[c]
1941,4		OCF_2	$\nu(\text{CO})$	1941 ^[d]
1913,4		OCF_2	$2(\nu_s(\text{CF}_2))$, Reson. Fermi	1913 ^[d]
1460,3		CClF_2NCO	$\nu_s(\text{NCO})$	1501(172) ^[c]
1237,7		-	-	-
1216,0		OCF_2	$\nu_{as}(\text{CF}_2)$	1239 ^[d]
1146,8		CClF_2NCO	$\nu(\text{CClF}_2)$	1156 (337) ^[c]
1118,9		CClF_2NCO	$\nu(\text{CClF}_2)$	1101 (297) ^[c]
1082,7		-	-	-
1075,6		FCN?	$\nu(\text{C-F})$	1076 ^[b]
998,0		CClF_2NCO	$\delta_{as}(\text{CClF}_2)$	965 (412) ^[c]
965,4		OCF_2	$\nu_s(\text{CF}_2)$	966 ^[d]
899,2		-	-	-
769,0		OCF_2	$\delta(\text{FCO})$	764 ^[d]

^[a]Intensidad relativa entre paréntesis. ^[b]Ref.^[23]. ^[c]Este trabajo, frecuencias calculadas con B3LYP/6-311+(3df), intensidades entre paréntesis (km mol^{-1}). ^[d]Ref.

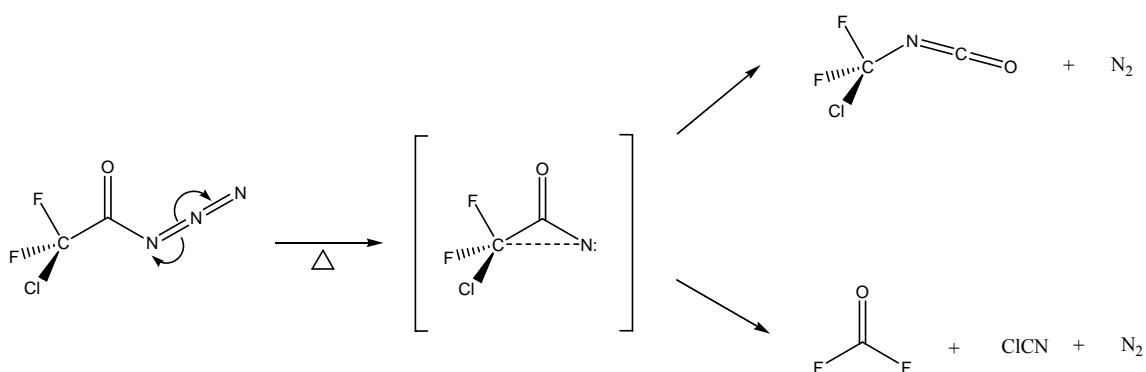


Figura 7.16. Esquema del proceso de descomposición térmica de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$, producido por pirólisis del compuesto aislado en argón (1:2000) a 280 °C y detectado por espectroscopia IR de matrices a 15 K.

7.8 Estudio fotoquímico en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas

Los espectros UV-visible mostrados en la sección 7.4 mostraron que los compuestos $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$, $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ absorben esta radiación entre 200 y 300 nm. Para evaluar su comportamiento fotoquímico, estos compuestos

fueron aislados en matrices de argón a 15 K y en estas condiciones fueron expuestos a la incidencia de la radiación proveniente de una lámpara de mercurio de alta presión ($200 \leq \lambda \leq 800$) usando filtros, y también a la radiación producida por un láser de Ar/F ($\lambda = 193$ nm). En la Figura 7.17 se muestran los espectros IR resultantes de la diferencia entre el compuesto aislado en matrices antes y después de su fotólisis. Las frecuencias de las bandas generadas después de la fotólisis y su asignación tentativa se muestran en las Tablas 7.6 y 7.7.

Cuando se irradió el CCIF₂C(O)NCS, con luz proveniente de una lámpara de mercurio utilizando un filtro de corte de $\lambda > 225$ nm, sólo se detectaron pequeños cambios en los espectros IR debidos al reordenamiento de las moléculas en los sitios de matriz. También se observó un leve incremento de la intensidad de las bandas asignadas al confórmero de menor energía, *gauche-syn*, a expensas de la forma calculada de mayor energía, *gauche-anti*. Este comportamiento anómalo y opuesto al esperado se atribuye a la interconversión *gauche-anti* \rightarrow *gauche-syn* que tendría lugar entre la fotólisis y la medición del espectro IR. Esta podría ocurrir ya que la barrera energética calculada de rotación interna (alrededor del C–N) es pequeña para este tipo de compuestos (Figura 7.9).^[13]

Por otro lado, cuando se irradió el CCIF₂C(O)NCS con luz monocromática de 193 nm proveniente de un láser de Ar/F (3mJ, 4 min), se observó una disminución de la intensidad de las bandas del compuesto de aproximadamente el 75% y la generación de nuevas bandas de absorción. La señal localizada a $2138,7$ cm⁻¹ se asignó al estiramiento C=O de la molécula de monóxido de carbono^[24] formada fotoquímicamente durante este proceso. Paralelamente, se observó la formación de bandas intensas a $1983,0$ y $1221,2$ cm⁻¹ que se atribuyen a los estiramientos $\nu_{as}(\text{NCS})$ y $\nu(\text{C–N})$ (acoplado con $\nu_s(\text{NCS})$), respectivamente, de CCIF₂NCS. Mientras que las bandas observadas a $1142,2$, $1047,1$ y $885,4$ cm⁻¹ son debidos a los estiramientos del grupo CCIF₂. La asignación fue realizada por comparación con las frecuencias armónicas calculadas para el confórmero *gauche*-CCIF₂NCS ($\phi(\text{CICCN}) = 61^\circ$), utilizando el modelo B3LYP/6-311+(d), debido a que no se han reportado datos vibracionales experimentales en la literatura. Además, la formación de CCIF₂NCS se originaría por la recombinación de los grupos CCIF₂ y NCS generados durante el proceso de decarbonilación del compuesto.

Tabla 7.6. Frecuencias, intensidades y asignación de las bandas de absorción producidas después de irradiar, durante 4 minutos con radiación de 193 nm proveniente de un láser de ArF, a $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ aislado en matriz de argón a 15 K.

IR (Matriz Ar)		Asignación		Referencias
ν (cm^{-1})	$I^{[a]}$	Molécula	Modo Vibracional	
2138,7		CO	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	2139 ^[b]
2088,6		CClF_2NCS	$2\nu_s(\text{CClF}_2)?$	
1983,0		CClF_2NCS	$\nu_{as}(\text{NCS})$	2058 (1535) ^[c]
1806,0		-		
1354,6		-		
1316,5		-		
1268,2		-		
1221,2/1216,4		CClF_2NCS	$\nu(\text{C}-\text{N}), \nu_s(\text{NCS})$	1242 (510) ^[c]
1142,2		CClF_2NCS	$\nu_{as}(\text{CClF}_2)$	1117 (281) ^[c]
1095,7		-		
1047,1		CClF_2NCS	$\nu_s(\text{CClF}_2)$	1021 (345) ^[c]
919,5		-		
885,4		CClF_2NCS	$\nu_{as}(\text{CClF}_2)$	884 (382) ^[c]

^[a]Intensidad relativa entre paréntesis. ^[b]Ref. 24. ^[c]Este trabajo, frecuencias calculadas con B3LYP/6-311+(3df), intensidades entre paréntesis (km mol^{-1}).

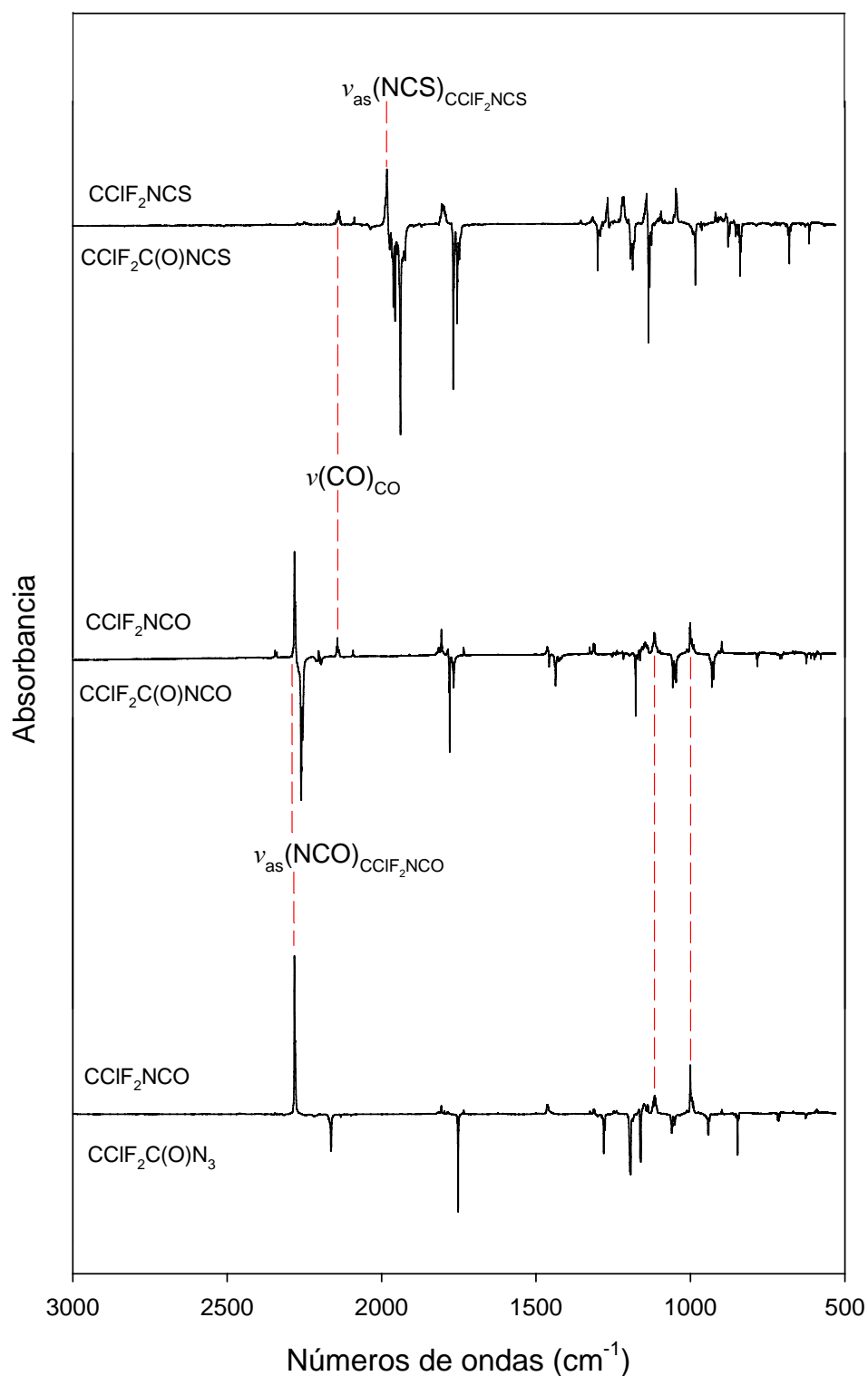


Figura 7.17. Espectros IR resultantes de la diferencia entre los espectros medidos antes y después del proceso de fotólisis para el CCIF₂C(O)NCS (trazo superior, 193 nm, 3 mJ, 4 min.), CCIF₂C(O)NCO (trazo medio, 193 nm, 2 mJ, 20 min.) y CCIF₂C(O)N₃ (trazo inferior, 200-225 nm, 10 min) aislados en matriz de argón a 15 K. Las señales hacia arriba corresponden a las bandas nuevas generadas en el proceso de fotólisis y hacia abajo corresponden al decaimiento de las absorciones correspondientes a los compuestos de partida.

El $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ presentó un comportamiento similar a su homólogo isotiocianato. No se detectó ningún cambio en el espectro IR del compuesto cuando la matriz fue expuesta a radiación UV (200 - 225 nm) durante 6 minutos. Sin embargo, cuando se hizo incidir luz de $\lambda = 193$ nm (láser Ar/F, 2mJ, 20 min), las bandas de absorción del compuesto desaparecieron casi completamente y generándose nuevas señales. La más intensa se localizó a $2282,1 \text{ cm}^{-1}$, la que se asigna al estiramiento antisimétrico del grupo NCO de la especie CClF_2NCO , mientras que el estiramiento simétrico del mismo grupo es atribuido a la señal poco intensa localizada a $1463,7 \text{ cm}^{-1}$. Las bandas de intensidad media entre 1150 y 1000 cm^{-1} fueron asignadas a los estiramientos del grupo CClF_2 como se detalla en la Tabla 7.7. El análisis de este compuesto se hizo principalmente por comparación con los modos vibracionales calculados para la especie CClF_2NCO (simetría C_1) y las frecuencias observadas resultan cercanas a las del mismo compuesto generado por pirolisis de la azida, $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ (ver sección 7.7)

Cabe señalar que además de la formación de CClF_2NCO se genera monóxido de carbono, lo que se manifiesta por la aparición de la banda de absorción IR a $2142,8 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento $\text{C}\equiv\text{O}$. Esta última se encuentra ligeramente desplazada del modo observado para la molécula libre,^[24] debido a la interacción entre las moléculas generadas en el mismo sitio de matriz (interacciones de van der Waals). En el espectro IR medido después del proceso de fotólisis se observan otras bandas de poca intensidad y para su asignación deberán plantearse nuevos mecanismos de evolución.

La fotólisis de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ se realizó con radiación UV filtrada de 200 - 225 nm durante 10 minutos, lo que produjo la completa descomposición de la azida. Paralelamente, en el espectro IR medido después de la fotólisis, se observó la formación de nuevas bandas de absorción las que en su mayoría coinciden con las generadas en la fotólisis de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ (Tabla 7.7) y atribuidas a la formación de la especie CClF_2NCO . Sin embargo, el mecanismo de formación de CClF_2NCO a partir de la azida es diferente y está relacionado con la eliminación de N_2 y la formación del radical nitreno $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}\cdot$, el cual da lugar a la formación de CClF_2NCO mediante el reordenamiento de Curtius (ver Figura 7.16).^[21] También es interesante notar que en el proceso de pirolisis se observó este mismo canal de descomposición. Sin embargo, en la

fotólisis del CCIF₂C(O)N₃ no se observó la formación de la especie OCF₂ identificada durante el proceso de pirólisis del compuesto.

Los principales procesos fotoquímicos de los compuestos pseudohalogenados estudiados en este capítulo, CCIF₂C(O)ZY (ZY = NCS, NCO y N₃), se esquematizan en la Figura 7.18.

Tabla 7.7. Frecuencias, intensidades y asignación de las bandas de absorción producidas después de irradiar durante 20 minutos con luz de 193 nm a CCIF₂C(O)NCO y durante 10 minutos con luz UV de 200 a 225 nm a CCIF₂C(O)N₃, aislados en matriz de argón a 15 K.

IR (Matriz Ar)				Asignación		Referencias
CCIF ₂ C(O)NCO	CCIF ₂ C(O)N ₃			Molécula	Modo Vibracional	
ν (cm ⁻¹)	I ^[a]	ν (cm ⁻¹)	I ^[a]			
2282,1		2282,3		CCIF ₂ NCO	ν_{as} (NCO)	2359 (1139) ^[b]
2204,0	-			-		
2142,8	-			CO	ν (C≡O)	2139 ^[c]
2092,4	-			-		
1815,4		1815,4		-		
1806,7		1806,7		-		
1784,7		1784,4		-		
1735,2		1734,1		-		
1463,7		1463,0		CCIF ₂ NCO	ν_s (NCO)	1501 (172) ^[b]
1326,2		1325,5		-		
1313,3		1313,6/1311,8		-		
1238,2		1239,4		-		
1165,6		1160,5		-		
1156,5	-			-		
1146,6		1150,5		CCIF ₂ NCO	ν_{as} (CCIF ₂)	1156 (337) ^[b]
1138,6/1137,3		1138,6/1137,3		-		
1117,2/1114,8		1116,0		CCIF ₂ NCO	ν_s (CCIF ₂)	1101 (297) ^[b]
1001,3/995,3		1001,7/995,7		CCIF ₂ NCO	ν_{as} (CCIF ₂)	965 (412) ^[b]
898,9		898,6		-		
-		667,5		-		
588,0		591,3		-		

^[a]Intensidad relativa entre paréntesis. ^[b]Este trabajo, frecuencias calculadas con B3LYP/6-311+(3df), intensidades entre paréntesis (km mol⁻¹). ^[c]Ref. 24.

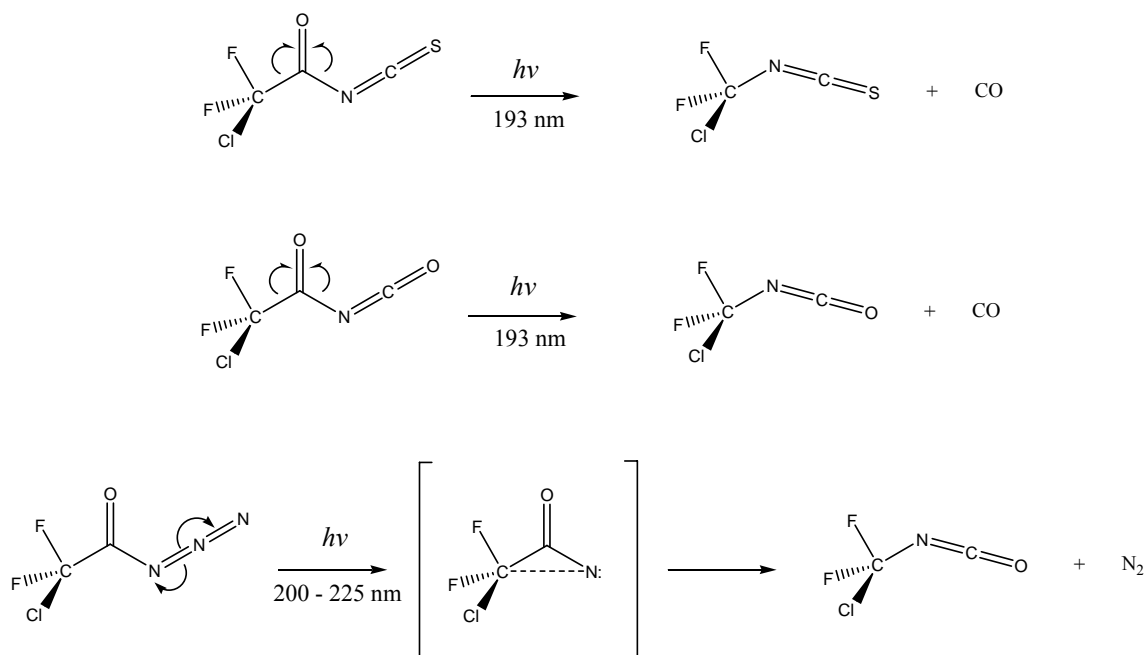


Figura 7.18. Esquema de los principales mecanismos de descomposición fotolítica de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{ZY}$ ($\text{ZY} = \text{NCO}, \text{NCS}, \text{N}_3$) aislados en matriz de argón (1:2000) a 15 K y detectados por espectroscopia IR.

7.9 Espectros de Masas y Fotoelectrónico HeI de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$

Los espectros de masas por ionización HeI y fotoelectrónico HeI de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ en estado gaseoso se muestran en las Figuras 7.19 y 7.20, respectivamente. Los valores de las energías de ionización experimentales (EI en eV), las energías de ionización verticales calculadas al nivel OVGf/6-311+G(d) (Ev en eV), los orbitales moleculares y los caracteres moleculares se resumen en la Tabla 7.8, mientras que en la Figura 7.21 se muestra la representación esquemática de los ocho orbitales moleculares más externos calculados con el modelo B3LYP/6-311+G(d). Los valores calculados de Ev corresponden a la conformación más estable *gauche-syn*, considerando que la diferencia energética entre estos conformeros es pequeña como para detectarse con la resolución empleada.

El espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, acoplado en la cámara de fotoionización del compuesto, permite confirmar la identidad de la muestra, lo cual es de gran utilidad cuando los compuestos son susceptibles a descomponerse. Considerando que la muestra de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$, contenida en un tubo de 4 mm de diámetro externo sellado al vacío, fue enviada y medida días después se determinó su

espectro de masas simultáneamente con el de fotoionización electrónica. El espectro de masas producido por la incidencia de fotones provenientes de la fuente de HeI (21,21 eV) presenta como pico base una señal a $m/z = 70$ u.m.a que corresponde al ión C(O)NCO⁺. También se observa una señal a $m/z = 85$ u.m.a correspondiente al fragmento CClF₂⁺ conteniendo el isótopo ³⁵Cl y a $m/z = 87$ u.m.a el fragmento correspondiente al ³⁷Cl (con la intensidad relativa esperada de aproximadamente 1:3). Por otro lado, la señal a $m/z = 120$ u.m.a. corresponde a un fragmento producido por la pérdida de un átomo de cloro, CF₂C(O)NCO⁺. Aunque el ion molecular no se observa en el espectro, las fragmentos detectados corroboran la identidad del compuesto y le dan confiabilidad al espectro fotoelectrónico determinado para CCIF₂C(O)NCO.

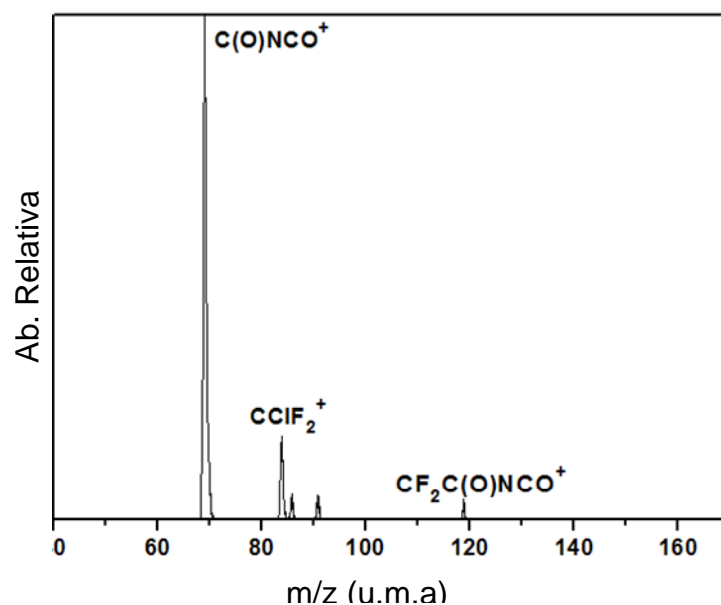


Figura 7.19. Espectro de masas por fotoionización HeI de CCIF₂C(O)NCO.

El espectro fotoelectrónico de CCIF₂C(O)NCO es interpretado por comparación con los espectros de compuestos relacionados (CH₃C(O)NCO (simetría C_s)^[6] y CHClF₂ (simetría C_s)^[25]). La primera banda del espectro fotoelectrónico de CH₃C(O)NCO (10.72 eV) fue asignada a la ionización vinculada al par libre no enlazante (n) del átomo de oxígeno (grupo carbonilo) mientras que las dos bandas a 11,33 y 12,48 eV fueron atribuidas a ionizaciones de los orbitales no enlazantes π_{NCO} y π'_{NCO} de simetría a' y a'', respectivamente. Para el caso del compuesto CCIF₂C(O)NCO (simetría C₁) la primera banda del espectro fotoelectrónico aparece a 11,54 eV y se asigna al par libre del átomo de oxígeno (n_O). La segunda señal del espectro a 12,10 eV se asigna a la ionización del

orbital no enlazante (n_b) π_{nb} (NCO). Mientras que la tercera y cuarta banda del espectro observadas a 12,50 y 12,86 eV son atribuidas a las ionizaciones desde los pares libres del átomo de cloro (n_{Cl}). Cabe señalar que para el $CHClF_2$ se reportó la banda correspondiente a los pares libres degenerados del átomo de cloro a 12,6 eV, lo cual respalda la asignación propuesta.

Las quinta y sexta bandas observadas a 13,20 y 14,77 eV son atribuidas a ionizaciones del par libre del átomo de nitrógeno (n_N) y del orbital π enlazante (b) del carbonilo ($\pi_{b(C=O)}$). El $\pi_{b(C=O)}$ fue asignado en el mismo intervalo de energía en los espectros fotoelectrónicos de $FC(O)SCl$ (14,9 eV)^[26] y $FC(O)CN$ (15,88 eV).^[27] La banda a 15,53 eV correspondería a la ionización de un par libre de los átomo de fluor (n_F) del grupo $CClF_2$. A mayores energías se observa una banda ancha que podría deberse a los otros pares libres de los átomos de fluor. En el espectro fotoelectrónico del compuesto $CHClF_2$ se observaron las energías de ionización de los pares libres de los átomos de fluor a partir de 15,9 eV.

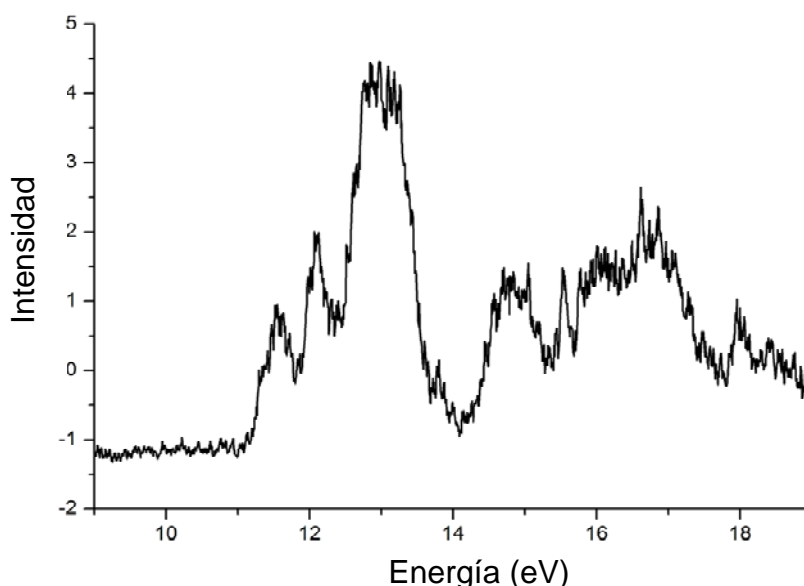


Figura 7.20. Espectro fotoelectrónico HeI de $CClF_2C(O)NCO$.

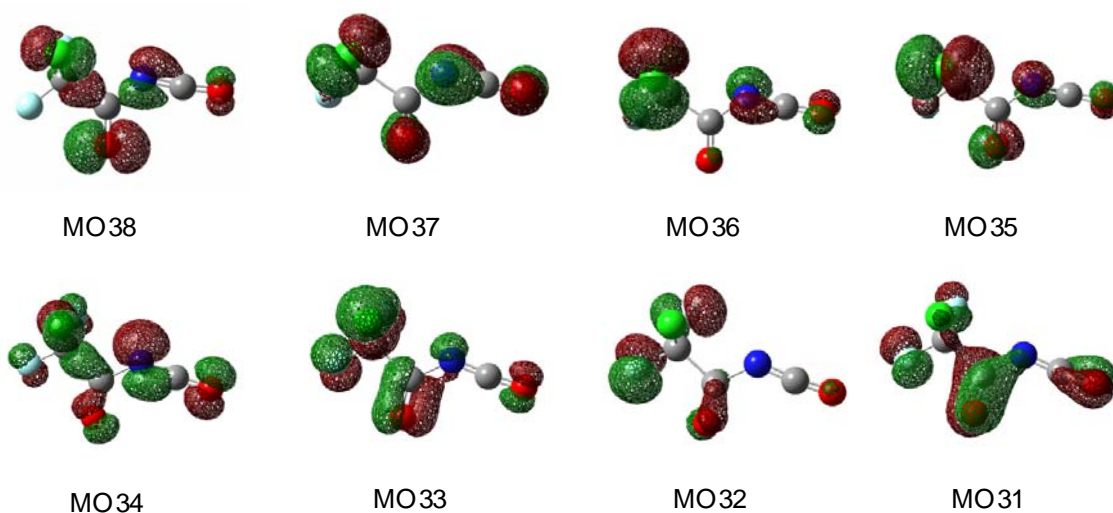


Figura 7.21. Representación esquemática de los ocho orbitales moleculares ocupados de más alta energía (HOMOs) de CCIF₂C(O)NCO, derivados del modelo B3LYP/6-311+G(d)

Tabla 7.8. Energías de ionización experimentales (IE), calculadas (E_v) y los orbitales moleculares (MO) que intervienen en la ionización de CCIF₂C(O)NCO.

Banda	EI Exp. (eV)	Ev Calc. (eV)	MO	Carácter
1	11,54	12,08	38	n_O
2	12,10	12,18	37	$\pi_{nb(NCO)}$
3	12,50	12,56	36	n_{Cl}
4	12,86	12,82	35	n_{Cl}
5	13,20	13,39	34	n_N
6	14,77	15,13	33	$\pi_b(C=O)$
7	15,53	15,87	32	n_F

7.10 Espectro de Masas y Fotoelectrónico HeI de CCIF₂C(O)NCS

Los espectros de masas por ionización HeI y fotoelectrónico HeI de CCIF₂C(O)NCS en estado gaseoso se muestran en las Figuras 7.22 y 7.23, respectivamente. Además, los valores de energías de ionización experimentales (EI en eV), las energías de ionización verticales calculadas al nivel OVGF/6-311+G(d) (Ev en

eV), los orbitales moleculares y los caracteres moleculares se presentan en la Tabla 7.9, mientras que en la Figura 7.24 se muestra la representación esquemática de los ocho orbitales moleculares más externos calculados con el modelo B3LYP/6-311+G(d). Los valores calculados de Ev corresponden a la conformación más estable *gauche-syn*, considerando el mismo criterio utilizado en el caso anterior.

El espectro de masas (HeI, 21,21 eV) presenta como pico base la señal a $m/z = 86$ u.m.a que corresponde al ión $C(O)NCS^+$, en similitud con el $C(O)NCO^+$ observado en el espectro del compuesto $CClF_2C(O)NCO$, y una señal a $m/z = 58$ u.m.a correspondiente al fragmento NCS^+ . A mayor relación de m/z se observa una señal a 108 u.m.a. que correspondería a la pérdida de un átomo de cloro y del carbonilo. El ion molecular tampoco se presenta en el espectro, sin embargo los fragmentos observados corroboran la identidad del compuesto y confirman que el espectro fotoelectrónico determinado corresponde a $CClF_2C(O)NCS$.

El espectro fotoelectrónico de $CClF_2C(O)NCS$ (Figura 7.21) es interpretado por comparación con los espectros de los compuestos similares $CH_3C(O)NCS$ (simetría C_s)^[6], $HNCS$ (simetría C_s)^[28] y $CHClF_2$ (simetría C_s)^[25]. Las dos primeras bandas del espectro se encuentran muy próximas entre si a 10,43 y 10,54 eV. De acuerdo al análisis de los cálculos de OVGf estas bandas solapadas se generarían por la ionización de los dos orbitales más externos (HOMOs) con valores de energías de ionización calculadas (Ev) muy cercanas de 10,38 eV y 10,62 eV, respectivamente. Los principales componentes de estas bandas son orbitales no enlazantes π del grupo NCS (principalmente los pares libres localizados en el átomo de azufre, n_S), diferenciándose entre ellos por su orientación. Esta característica fue reportada también para el caso de $CH_3C(O)NCS$, en el que estas bandas fueron observadas a 9,75 ($\pi_{nb(NCS)}$) y 9,83 eV ($\pi'_{(nb)NCS}$), respectivamente.

La banda a 11,50 eV es atribuida a la ionización del par libre del átomo de oxígeno (n_O) del carbonilo, en similitud con lo observado para el caso del compuesto $CClF_2C(O)NCO$ (11,54 eV). En esta ionización también se podría incluir la participación de los orbitales enlazantes π del grupo NCS. Por otro lado, las bandas localizadas a 12,54 y 12,84 eV son asignadas a las ionizaciones de los pares libres del

átomo de cloro (n_{Cl}), ya que coinciden con las observadas para el homólogo isocianato (12,50 y 12,86 eV) y con la reportada para el compuesto CHClF₂ (12,6 eV, solapadas) mencionadas anteriormente.

Las bandas observadas a 13,54 y 14,48 eV son atribuidas a ionizaciones desde los orbitales π enlazantes de los grupos C=O y NCS. La diferencia entre ellas se debe a que en el primer caso se observan otras contribuciones de orbitales del grupo CClF₂ y debido a la orientación de los orbitales. Además, a mayores frecuencias las bandas resultan anchas, por lo que es difícil asignarlas sin ambigüedades.

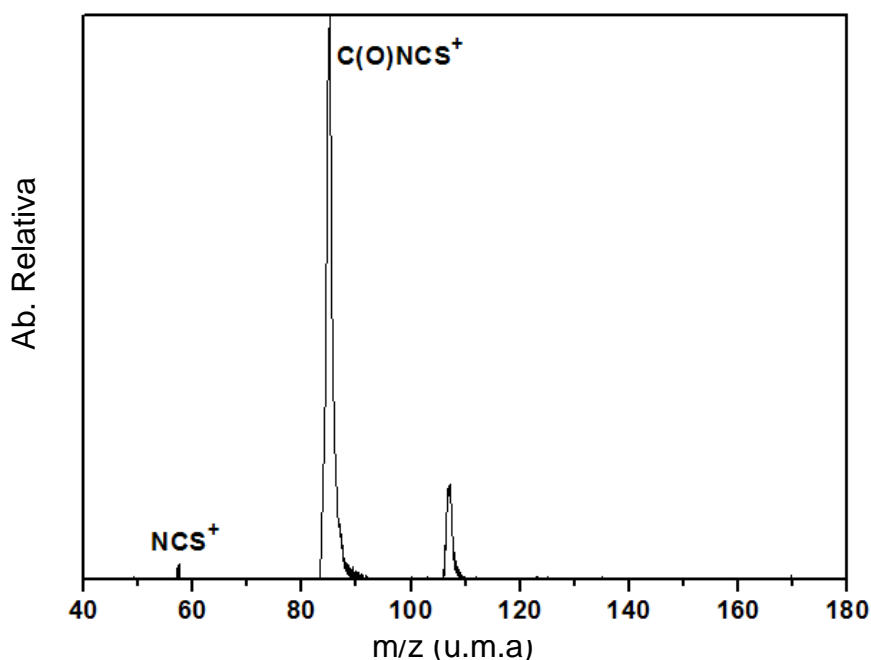


Figura 7.22. Espectro de masas de la fotoionización HeI de CClF₂C(O)NCS

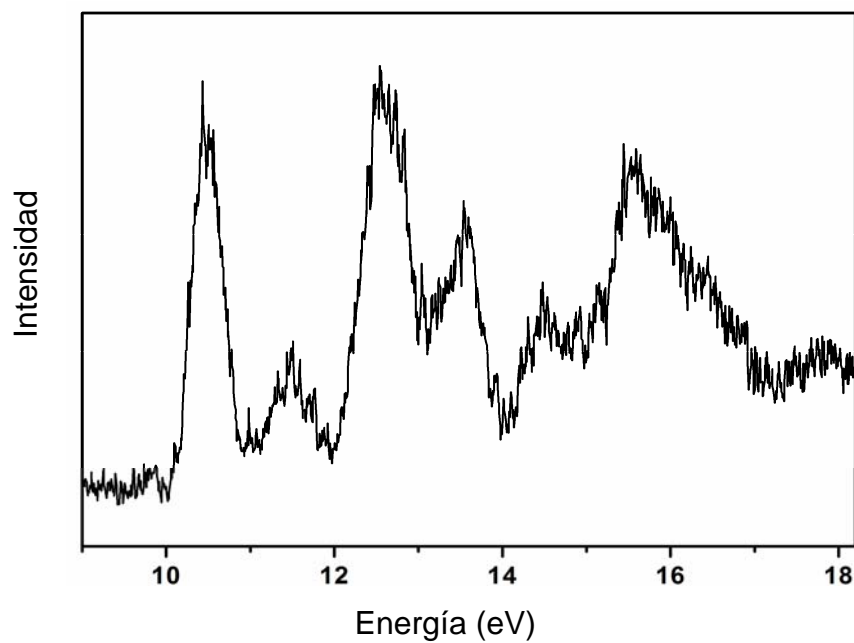


Figura 7.23. Espectro fotoelectrónico HeI de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$.

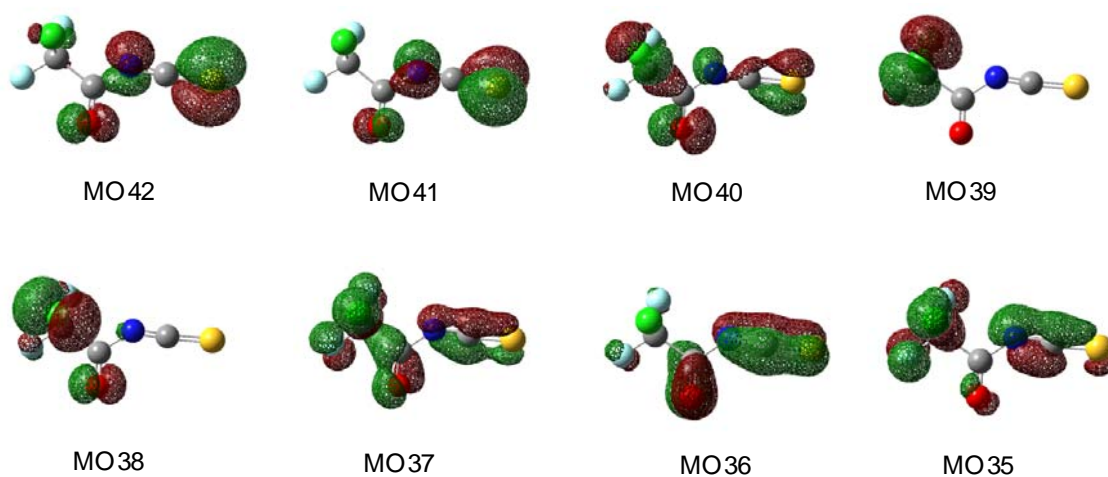


Figura 7.24. Representación esquemática de los ocho orbitales moleculares ocupados de más alta energía (HOMOs) de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$, derivados del modelo B3LYP/6-311+G(d).

Tabla 7.9. Energías de ionización experimentales (IE), calculadas (E_v) y orbitales moleculares MO que intervienen en la ionización de CClF₂C(O)NCS.

Banda	EI Exp. (eV)	Ev Calc. (eV)	MO	Carácter
1	10,43	10,38	42	π_{nb} (NCS)
2	10,54	10,62	41	π_{nb} (NCS)
3	11,50	12,13	40	n_O, π_b (NCS)
4	12,54	12,53	39	n_{Cl}
5	12,84	12,94	38	n_{Cl}
6	13,54	14,02	37	π_b (NCS), π_b (C=O)
7	14,48	14,34	36	π_b (NCS), π_b (C=O)

7.11 Conclusiones

Los derivados pseudohalogenados CClF₂C(O)NCS, CClF₂C(O)NCO y CClF₂C(O)N₃ fueron sintetizados y caracterizados por primera vez en este trabajo. Los compuestos son líquidos a temperatura ambiente cuyas presiones de vapor siguen el siguiente orden $P_{VNCO} > P_{VN3} > P_{VNCS}$.

A partir de los espectros RMN de ¹³C (grupo C=O) se propone que la electronegatividad relativa de los sustituyentes NCS, NCO y N₃ de los compuestos CClF₂C(O)X, siguen el siguiente orden: N₃ (166.1 ppm) > NCO (157.6 ppm) > NCS (155.3 ppm), siendo diferente al determinado anteriormente por espectroscopia fotoelectrónica (NCO > N₃ > NCS). Además, los desplazamientos químicos del átomo de carbono carbonílico muestran también que la diferencia de electronegatividad entre los grupos NCO y NCS es muy pequeña.

Los compuestos CClF₂C(O)NCS, CClF₂C(O)NCO y CClF₂C(O)N₃ presentan dos mínimos energéticos alrededor de los enlaces C–C (*gauche* y *syn*) y C–N (*syn* y *anti*), lo que da origen a cuatro conformaciones estables, *gauche-syn*, *gauche-anti*, *syn-syn* y *syn-anti*. La forma *gauche-syn* resultó ser la forma de menor energía en todos los casos y fue detectada en las fases gaseosa y líquida mediante espectroscopía vibracional. La presencia de la forma *gauche-anti* fue detectada en los compuestos CClF₂C(O)NCS y CClF₂C(O)NCO y aunque no se logró determinar su presencia con los métodos

utilizados, no se descarta la presencia de la segunda forma rotacional de mayor energía *syn-syn* para $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$.

Los espectros fotoelectrónicos determinados para los compuestos $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ fueron asignados considerando la conformación más estable observada en los dos casos (*gauche-syn*). Estos espectros mostraron ciertas similitudes, considerando que las primeras energías de ionización corresponden a los orbitales no enlazantes de los grupos pseudohalogenados y carbonílicos, seguidos de los orbitales correspondientes a los pares libres del átomo de cloro. Además, la primera energía de ionización vertical de los compuestos 11,54 y 10,43 eV, respectivamente, indica la mayor electronegatividad del grupo NCO, conforme a lo derivado por RMN. Desafortunadamente no se dispone del espectro fotoelectrónico de la azida para ampliar esta tendencia.

Los compuestos $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ (líquidos) resultaron ser estables por algunos días a temperatura ambiente en recipientes de vidrio sellados al vacío. Sin embargo, existe el riesgo de explosión si se mantiene el $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ en estas condiciones. Por otro lado, los tres compuestos resultaron ser bastante estables en fase gaseosa, incluso al calentarlos durante los experimentos de pirolisis (diluidos en Ar). Para el caso de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$, no se observó descomposición hasta 100 °C, mientras que a 280 °C el compuesto presenta dos caminos de degradación térmica, generando principalmente las especies CClF_2NCO , OCF_2 y N_2 .

La exposición de los compuestos a radiación de 220 – 225 nm o monocromática de 193 nm, indujo al proceso de decarbonilación de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$, generando las especies CO, CClF_2NCS y CClF_2NCO . Por otro lado, la fotólisis de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ también generó la especie CClF_2NCO , pero en este caso el mecanismo que interviene está relacionado con la formación y reordenamiento del radical nitreno.

7.12 Referencias

- [1] J. R. Durig, G. A. Giurgis, K. A. Krutules, *J. Mol. Struct.* **1994**, 328, 97.
- [2] J. R. Durig, A. G. Gamil, K. A. Krutules, *J. Mol. Struct.* **1995**, 26, 475.
- [3] J. R. Durig, G. A. Giurgis, K. A. Krutules, *J. Mol. Struct.* **1994**, 328, 55.

- [4] J. R. Durig, G. A. Guirgis, K. A. Krutules, J. F. Sullivan, *J. Raman Spectrosc.* **1993**, *24*, 259.
- [5] H.-G. Mack, C. Della Vedova, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1993**, *291*, 197.
- [6] X. Zeng, L. Yao, M. F. Ge, D. X. Wang, *J. Mol. Struct.* **2006**, *789*, 92.
- [7] R. H. Abu-Eittah, H. Moustafa, A. M. Al-Omar, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 276.
- [8] X. Zeng, M. Gerken, H. Beckers, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9694.
- [9] J. A. Gómez, *Tesis Doctoral. Universidad de la Plata, Argentina* **2008**.
- [10] L. Pirani, *Tesis de Licenciatura. Universidad de la Plata, Argentina* **2007**.
- [11] M. F. Erben, R. Boese, H. Willner, C. O. Della Védova, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 4917.
- [12] J. W. F. Martin, J.; Hanson, M. L.; Solomon, K. R.; Mabury, S. A.; Ellis, D. A.; Scott, B. F.; Muir, D. C. G. , *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 274.
- [13] L. A. Ramos, S. E. Ulic, R. M. Romano, M. F. Erben, C. W. Lehmann, E. Bernhardt, H. Beckers, H. Willner, C. O. Della Védova, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11142.
- [14] R. Bunnenberg, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1746.
- [15] D. Klapstein, W. M. Nau, *Spectrochim. Acta* **1994**, *50A*, 307.
- [16] C. O. Della Védova, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1992**, *48A*, 1179
- [17] M. Bodenbinder, S. E. Ulic, H. Willner, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6441.
- [18] A. A. El-Bindary, P. Klaeboe, C. J. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 73.
- [19] G. O. Braathen, A. Gatial, P. Klaeboe, C. J. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 67.
- [20] F. Y. Liu, X. Zeng, Q. Sun, L. P. Meng, S. J. Zheng, X. C. Ai, J. P. Zhang, M. F. Ge, D. X. Wang, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2005**, *78*, 1246.
- [21] C. Wentrup, H. Bornemann, *European Journal of Organic Chemistry* **2005**, *2005*, 4521.
- [22] D. E. Milligan, M. E. Jacox, A. M. Bass, J. J. Comeford, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3187.
- [23] J. Jacobs, H. Willner, G. Pawelke, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5793.
- [24] H. Dubost, *Chem. Phys.* **1976**, *12*, 139.
- [25] T. Cvitas, H. Gusten, L. Klasinc, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 2687.
- [26] M. F. Erben, C. O. Della Védova, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3740.
- [27] W. Von Niessen, S. G. Fougère, D. Janvier, D. Klapstein, *J. Mol. Struct.* **1992**, *265*, 133.
- [28] S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, J. D. Murdoch, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2* **1972**, *68*, 86.

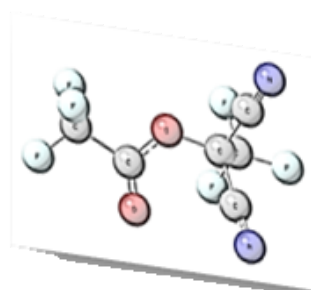
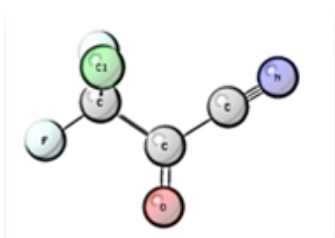
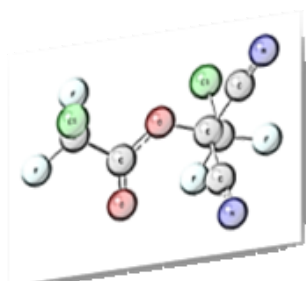
CAPITULO 8

Cianuro de Clorodifluoroacetilo



“Dímeros” de Cianuro de

Clorodifluoroacetilo y Trifluoroacetilo:



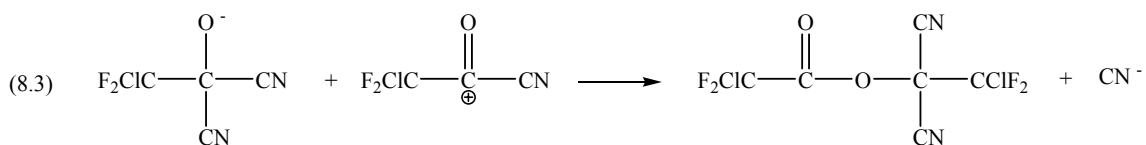
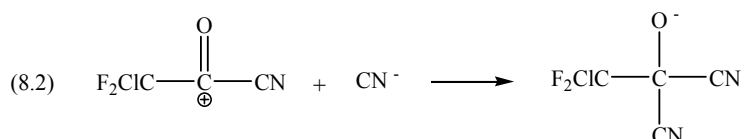
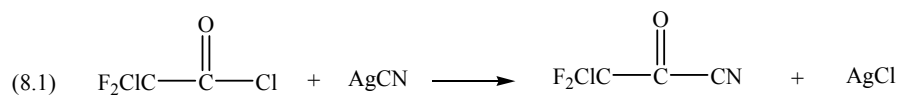
8. Cianuro de Clorodifluoroacetilo CClF₂C(O)CN y “Dímeros” de Cianuro de Clorodifluoroacetilo y Trifluoroacetilo: CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂ y CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃.

Los cianuros de acilo, XC(O)CN, han sido extensamente estudiados considerando sus interesantes propiedades y amplia aplicabilidad.^[1, 2] El compuesto FC(O)CN fue obtenido por Tullock y Koffman^[3] mediante la reacción entre C(O)F₂ y HCN. Posteriormente se reportó un método alternativo de síntesis que consistió en la pirólisis de fluoruro de 2-cloro-2-(clorotioimino)-acetilo,^[4] método que también se utilizó para la síntesis del compuesto clorado, ClC(O)CN.^[5] Los compuestos FC(O)CN y ClC(O)CN presentan estructuras planas y sus propiedades espectroscópicas han sido estudiadas en detalle.^[6-8] Mucho más tarde, el derivado hidrogenado HC(O)CN fue obtenido por pirólisis de cianamiloacetoneitrilo, en condiciones controladas debido a su alta reactividad y corto tiempo de vida media.^[9] Este compuesto ha recibido especial atención ya que es altamente probable su formación en el medio interestelar debido a la presencia de radicales y iones CN y HC(O) en el espacio.^[2, 10-14] Por otro lado, el cianuro de acetilo, CH₃C(O)CN, resultó ser una especie estable e inflamable que también reviste gran interés y a partir del cual se obtuvo una gran serie de derivados. Una reacción de importancia reportada para este compuesto es la de “dimerización”, que da lugar a la formación del diciano éster CH₃C(O)OC(CN)₂CH₃,^[15] el que por pirólisis da origen al monómero cianuro de vinilideno, CH₂=C(CN)₂, ampliamente utilizado en la industria.^[16]

Considerando las notables características observadas para este tipo de compuestos, se sintetizó y caracterizó por primera vez en este trabajo la especie pseudohalogenada CClF₂C(O)CN. Además, la presencia de un átomo de cloro en su estructura da la posibilidad de un equilibrio conformacional, situación que es analizada en este capítulo. También se presenta por primera vez la síntesis del diciano éster correspondiente, CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂, y se lo caracteriza junto con su similar perfluorado el CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃.^[17]

8.1 Reacción de dimerización de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ para la formación de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$

En la síntesis de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$, a partir de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ y AgCN , se observó la formación de un compuesto más pesado, identificado como $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$. Esta especie se formaría a partir de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ y su subsecuente reacción con los iones CN^- , para dar lugar a la formación de una especie iónica similar a la cianhidrina, que se comporta como nucleófilo sobre el carbonilo de otra molécula de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$. El mecanismo propuesto para esta reacción implica un proceso de tres pasos, según se esquematiza en las ecuaciones 8.1 a 8.3.



Se ratificó la participación de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ como intermediario, ya que el $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$, se obtuvo también a partir de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ con AgCN . Este mecanismo fue reportado también para el compuesto $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CN}$ que dio origen al homólogo $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CH}_3$.^[15] La reacción fue realizada a partir de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CN}$, HCN y piridina como catalizador. De igual manera, el derivado perfluorado $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$ fue reportado como un producto derivado de la reacción entre $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ y AgCN ,^[17] pero no su caracterización. Otras especies similares fueron sintetizadas a partir de anhídridos, cianuro de hidrógeno y piridina con mejores rendimientos.

Los derivados α,α -dicianoalquil carboxilatos, $\text{RC}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{R}'$, son utilizados como precursores de compuestos de interés químico e industrial, por lo que son caracterizados en este trabajo. Entre las aplicaciones particulares se podría mencionar

que el compuesto CH₃C(O)OC(CN)₂CH₃ genera por pirólisis el cianuro de vinilideno CH₂=C(CN)₂ compuesto ampliamente utilizado.^[16] Por otro lado, el compuesto dimérico, derivado de cianuro de benzoilo posee la propiedad de reaccionar con aldehídos en presencia de bases para dar cianohidrinbenzoatos.

Las condiciones experimentales específicas para la obtención y caracterización de CClF₂C(O)CN, CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂ y CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃, se describen en la siguiente sección.

8.2 Síntesis

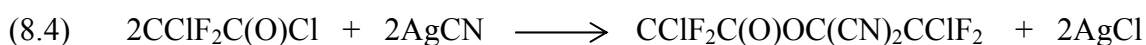
El **cianuro de clorodifluoroacetilo, CClF₂C(O)CN**, fue sintetizado mediante la reacción entre el cloruro de difluorocloroacetilo, ClF₂CC(O)Cl, y cianuro de plata, AgCN, (ecuación 8.1) de manera similar a lo reportado para el derivado perfluorado CF₃C(O)CN.^[17]

Se colocaron 2,5 g de AgCN en un balón de 250 ml provisto de una llave Young, se lo conectó a una línea de vacío y se secó el AgCN a 50 °C durante 2 horas. Posteriormente se condensó en el balón 1,5 g de CClF₂C(O)Cl, se homogeneizó la mezcla y se dejó reaccionar durante 1,5 horas a 200 °C. Posteriormente los volátiles se destilaron fraccionadamente a presión reducida con trampas a -50, -100 y -196 °C. El CClF₂C(O)CN quedó retenido en las dos primeras trampas y en la de -50 °C se detectó además un líquido amarillento más pesado y con una pequeña cantidad de CClF₂C(O)Cl en la de -100 °C. Posteriormente, el contenido de la primera trampa fue destilado utilizando las temperaturas de a -25, -100 y -196 °, obteniéndose CClF₂C(O)CN puro en la trampa a -100 °C. Por otro lado, el reactivo CClF₂C(O)Cl (ligeramente más volátil) contenido en la segunda trampa de la primera destilación (-100 °C) fue eliminado usando vacío dinámico. Finalmente se juntó la fracción de CClF₂C(O)CN puro obtenidas en las dos destilaciones. El rendimiento de la reacción fue de aproximadamente el 70 %.

Cabe señalar que la presión de vapor de CClF₂C(O)Cl y el producto buscado CClF₂C(O)CN son similares porque lo que su separación por destilación en vacío

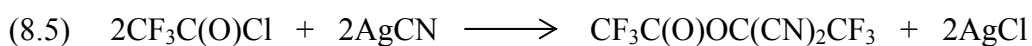
resulta muy tediosa. Por ello se intentó consumir completamente el reactivo durante la reacción con el AgCN y para ello es importante que el recipiente de reacción tenga una superficie de contacto bastante grande (balón 250 ml) y también considerando que la reacción se lleva a cabo a 200 °C y a esta temperatura el reactivo está completamente vaporizado y esta se desarrolla principalmente en la superficie del sólido

Por otro lado, cuando la temperatura de reacción es menor (~ 50 °C) la reacción ocurre pero deriva en otro compuesto, que contiene 2 moléculas de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ dispuestas según se muestra en la ecuación 8.4. El compuesto formado correspondería al éster **cloro-difluoroacetato de 1,1-diciano-2-cloro-2,2-difluoroetilo**, sin embargo, por simplicidad y debido a que su formación se da por pseudo “dimerización” del cianuro de clorodifluoroacetilo, $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$, se podría nombrar como **di-(cianuro de clorodifluoroacetilo)**, en similitud a lo reportado anteriormente para el caso del derivado hidrogenado.^[15]



Para la obtención de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$ se colocaron 1,3 g de AgCN en una trampa de reacción provista de una llave Young, la que se conectó a una línea de vacío para secar el AgCN a temperatura ambiente durante 12 horas. Posteriormente se condensó en el mismo recipiente 1,0 g de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, se homogeneizó la mezcla y se dejó reaccionar durante 2 horas a 50 °C. Los volátiles se transfirieron a otra trampa y se destilaron fraccionadamente a presión reducida, con trampas a -52, -95 y -196 °C. El compuesto $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$ puro fue aislado en la primera trampa. El rendimiento de la reacción fue de aproximadamente el 75 %.

El compuesto **trifluoroacetato de 1,1-diciano-2,2,2-trifluoroetilo**, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$, que por similitud se podría denominar **di-(cianuro de trifluoroacetilo)**, se obtuvo de manera similar (por pseudo “dimerización” de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CN}$), haciendo reaccionar $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ con AgCN según se esquematiza en la ecuación 8.5, de acuerdo a la literatura^[17] con algunas modificaciones.



Para esto en un balón de 250 ml provisto de una llave Young se colocaron 1,4 g de AgCN, se conectó a una línea de vacío y se secó el sólido a 50 °C por 2 horas. Se condensó en el mismo recipiente 1,0 g de CF₃C(O)Cl, se homogeneizó la mezcla y se dejó reaccionar durante 15 horas a 80 °C. Los volátiles se destilaron fraccionadamente a presión reducida. Las trampas se mantuvieron a -70, -100 y -196 °C y el compuesto CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃ quedó retenido en la primera trampa con una pequeña cantidad del reactivo inicial, el que fue removido posteriormente con vacío dinámico. El rendimiento de la reacción fue de alrededor del 10 %.

El transcurso de las reacciones fue monitoreado mediante espectroscopia infrarroja en fase gaseosa. La descripción de las características y/o síntesis de los reactivos se encuentran en el Anexo I.

8.3 Propiedades físicas

CClF₂C(O)CN es un líquido transparente a temperatura ambiente. El compuesto funde a -75 °C y es muy volátil, en el rango de temperatura entre -60 y 0 °C. El comportamiento de su presión de vapor se describe con la ecuación $\ln p = -3993.2 (1/T) + 12.98$ (p [Atm], T [K]), y el punto de ebullición extrapolado es de 35 °C (Figura 8.1).

Por otro lado, el CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂ funde a -40 °C y también es un líquido transparente a temperatura ambiente. La presión de vapor del mismo, evaluada en el intervalo entre -20 °C y 20 °C sigue la ecuación $\ln p = -4732,6 (1/T) + 10,75$ (p [Atm], T [K]), a partir de la cual se obtuvo un punto de ebullición extrapolado de 167 °C (Figura 8.2). Para el caso de la especie similar dimérica perfluorada, CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃, se determinó un punto de fusión de -21 °C, mientras que la presión de vapor determinada entre -18 °C y 22 °C se describe mediante la expresión $\ln p = -4808,6 (1/T) + 13,57$ (p [Atm], T [K]). El punto de ebullición extrapolado resultó 81 °C, valor que concuerda con lo esperado si se considera que el reemplazar un átomo de cloro por uno de fluor incrementa la volatilidad del compuesto (Figura 8.3).

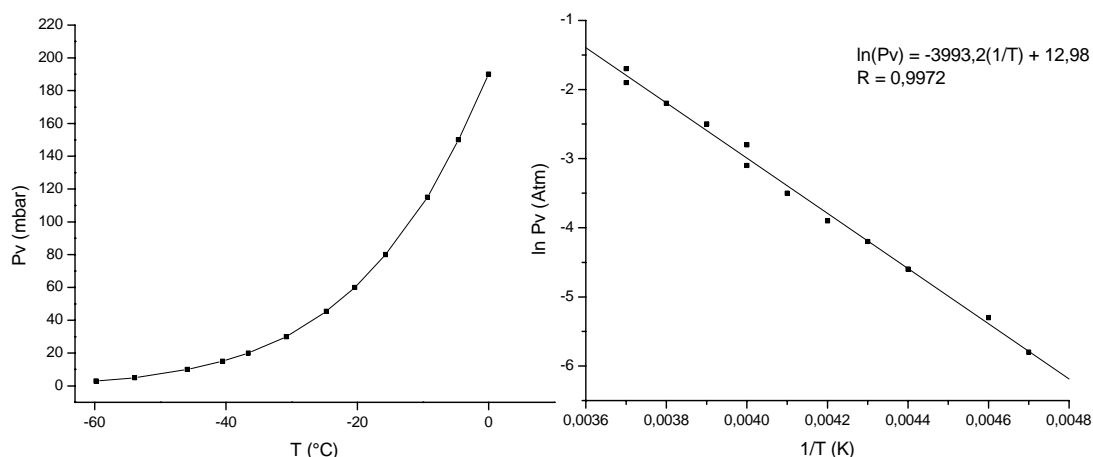


Figura 8.1. Variación de la presión de vapor de CCIF₂C(O)CN en función de la temperatura (izquierda). Gráfica de Claussius-Clapeyron para la presión de vapor de CCIF₂C(O)CN (derecha).

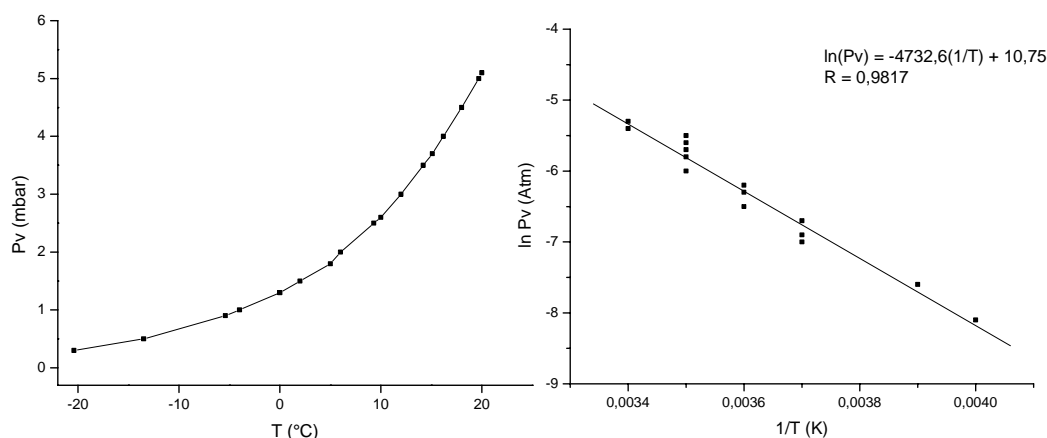


Figura 8.2. Variación de la presión de vapor de CCIF₂C(O)OC(CN)₂CCIF₂ en función de la temperatura (izquierda). Gráfica de Claussius-Clapeyron para la presión de vapor de CCIF₂C(O)OC(CN)₂CCIF₂ (derecha).

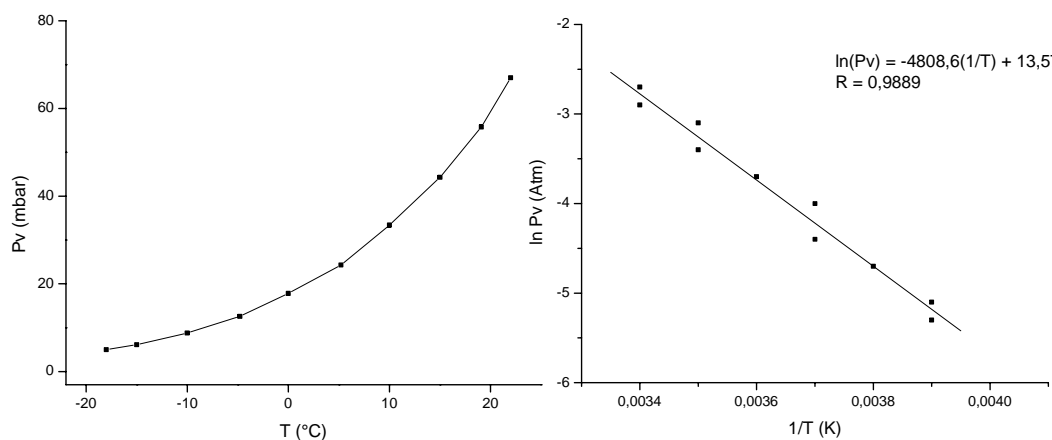


Figura 8.3. Variación de la presión de vapor de CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃ en función de la temperatura (izquierda). Gráfica de Claussius-Clapeyron para la presión de vapor de CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃ (derecha).

Los compuestos CClF₂C(O)CN, CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂ y CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃ son bastante estables a temperatura ambiente, incluso a altas temperaturas (~ 200 °C), si se encuentran envasados en recipientes de vidrio sellados al vacío. Sin embargo, son sensibles a la humedad.

8.4 Espectros de resonancia magnética nuclear

Los espectros RMN de ¹⁹F y ¹³C de CClF₂C(O)CN, CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂ y CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃ fueron medidos en muestras contenidas en un tubo de vidrio de 4 mm de diámetro, sellado a la llama en vacío y colocado dentro de un tubo de RMN de 5 mm de diámetro. Se utilizó como referencia externa C₆D₆ en los dos primeros casos y CD₂Cl₂ para el dímero perfluorado. Los espectros obtenidos se muestran en las Figuras 8.4, 8.5 y 8.6.

El espectro RMN de ¹⁹F de CClF₂C(O)CN muestra una sola señal (singlete) a -69.5 ppm, la que es asignada a los dos átomos de fluor del grupo CClF₂. Esta señal fue observada a -64,6, -65,8 y -65,7 ppm en los compuestos pseudohalogenados CClF₂C(O)NCS, CClF₂C(O)NCO y CClF₂C(O)N₃, respectivamente. Por otro lado, en el espectro de RMN de ¹³C se observan señales de multiplicidad tres (tripletes), por el acoplamiento de los átomos de carbono con los núcleos de los dos átomos de flúor. Las señales centradas a 159,4 ppm (²J_(C-F) = 40,3 Hz), 118,2 ppm (¹J_(C-F) = 301,1 Hz) y 109,6 ppm son asignadas a los átomos de carbono de los grupos C=O, CClF₂ y CN, respectivamente. La señal correspondiente al grupo CN aparece como un singlete ya que por encontrarse a tres enlaces de los átomos de fluor son pequeñas las constantes de acoplamiento (³J_(C-F)) (Figura 8.4). Cabe agregar que los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento observadas son similares a los valores de moléculas similares,^[5, 17-20] lo que corrobora la asignación realizada.

Para el caso de CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂, en el espectro RMN de ¹⁹F se observan dos señales singletes ligeramente desplazadas a -64,2 ppm y a -64,9 ppm, las que son asignadas a los dos átomos de flúor de cada grupo CClF₂. Debido a la pequeña diferencia entre las dos señales resulta difícil discernir a que grupo CClF₂ se deben. Sin embargo, se podría asignar tentativamente la señal localizada a mayores campos (-64,2 ppm), al grupo CClF₂ unido al C=O. Mientras que la señal a -64.9 ppm se atribuye al

grupo CClF_2 unido al carbono cuaternario, considerando que la densidad electrónica del átomo de carbono (CClF_2) está más desplazada hacia el $\text{C}=\text{O}$ que hacia el carbono cuaternario. Este hecho produciría que los núcleos de flúor estén menos protegidos en el CClF_2 unido al $\text{C}=\text{O}$ y por ende la señal aparecería a mayores campos (-64,2 ppm). El espectro RMN de ^{13}C muestra señales de multiplicidad tres, debidas al acoplamiento con los núcleos de los dos átomos de flúor a 155,0 ppm ($^2J_{(\text{C-F})} = 39,5$ Hz), 122,4 ppm ($^1J_{(\text{C-F})} = 302,98$ Hz), 115,8 ppm ($^1J_{(\text{C-F})} = 300,4$ Hz), 105,9 ppm y 66,8 ppm ($^2J_{(\text{C-F})} = 36,6$ Hz) y son asignadas a los átomos de carbono de los grupos $\text{C}=\text{O}$, CClF_2 (unido al $\text{C}=\text{O}$), CClF_2 (unido al carbono cuaternario), CN y al C cuaternario, respectivamente. De manera similar a lo observado para el $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$, la señal de carbono del al grupo CN se presenta como una señal singlete por la pequeña constante de acoplamiento a 3 enlaces de los átomos de flúor (Figura 8.5).

El espectro RMN de ^{19}F del “dímero” perflourado $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$ presenta también dos señales poco desplazadas a -73,8 ppm y -75,5 ppm que corresponderían a los átomos de flúor de los dos grupos CF_3 . En el caso de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$, es difícil también atribuir las señales a uno u otro grupo CF_3 por la poca diferencia entre las señales. Sin embargo, considerando el mismo argumento que para el caso anterior, la señal a mayores campos -73,8 ppm, se asigna al grupo CF_3 unido al carbonilo, mientras que la señal a -75,5 ppm, correspondería al CF_3 unido al carbono cuaternario. Por otro lado, el espectro RMN de ^{13}C presenta señales de multiplicidad cuatro, debidas al acoplamiento del átomo de carbono con los núcleos de los tres átomos de flúor. Las señales se observan centradas a 153,6 ppm ($^2J_{(\text{C-F})} = 49,0$ Hz), 118,6 ppm ($^1J_{(\text{C-F})} = 289,1$ Hz), 113,8 ppm ($^1J_{(\text{C-F})} = 285,8$ Hz), 105,30 ppm y 62,6 ppm ($^2J_{(\text{C-F})} = 41,3$ Hz) y son asignadas a los carbonos de los grupos $\text{C}=\text{O}$, CClF_2 (unido al $\text{C}=\text{O}$), CClF_2 (unido al carbono cuaternario), CN y al carbono cuaternario, respectivamente. Nuevamente, la señal del CN se observa como un singlete debido al insignificante valor de la constante de acoplamiento como en los casos anteriores (Figura 8.6).

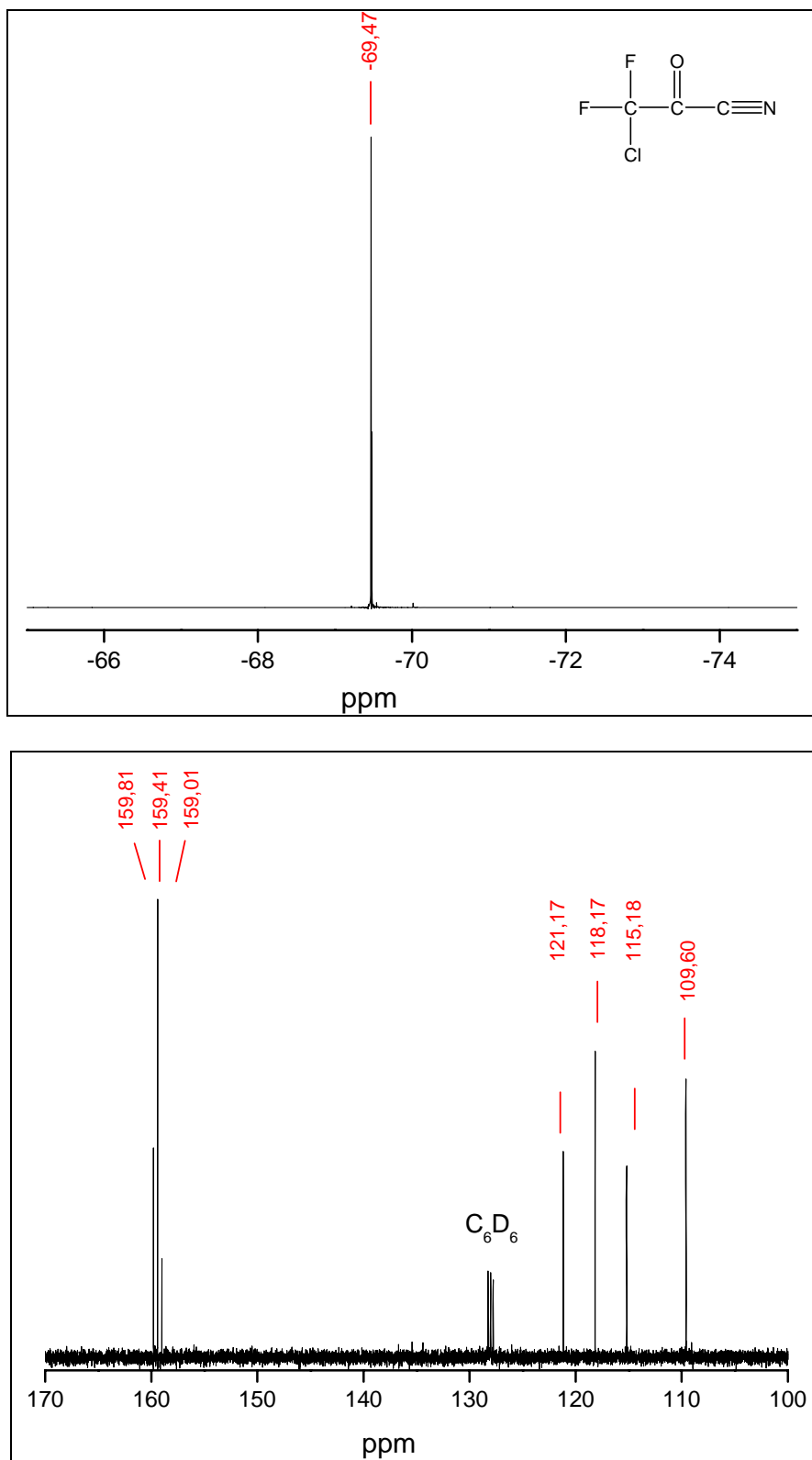


Figura 8.4. Espectros RMN de ¹⁹F (trazo superior) y ¹³C (trazo inferior) de CClF₂C(O)CN puro, medidos a 25 °C, utilizando C₆D₆ como solvente externo.

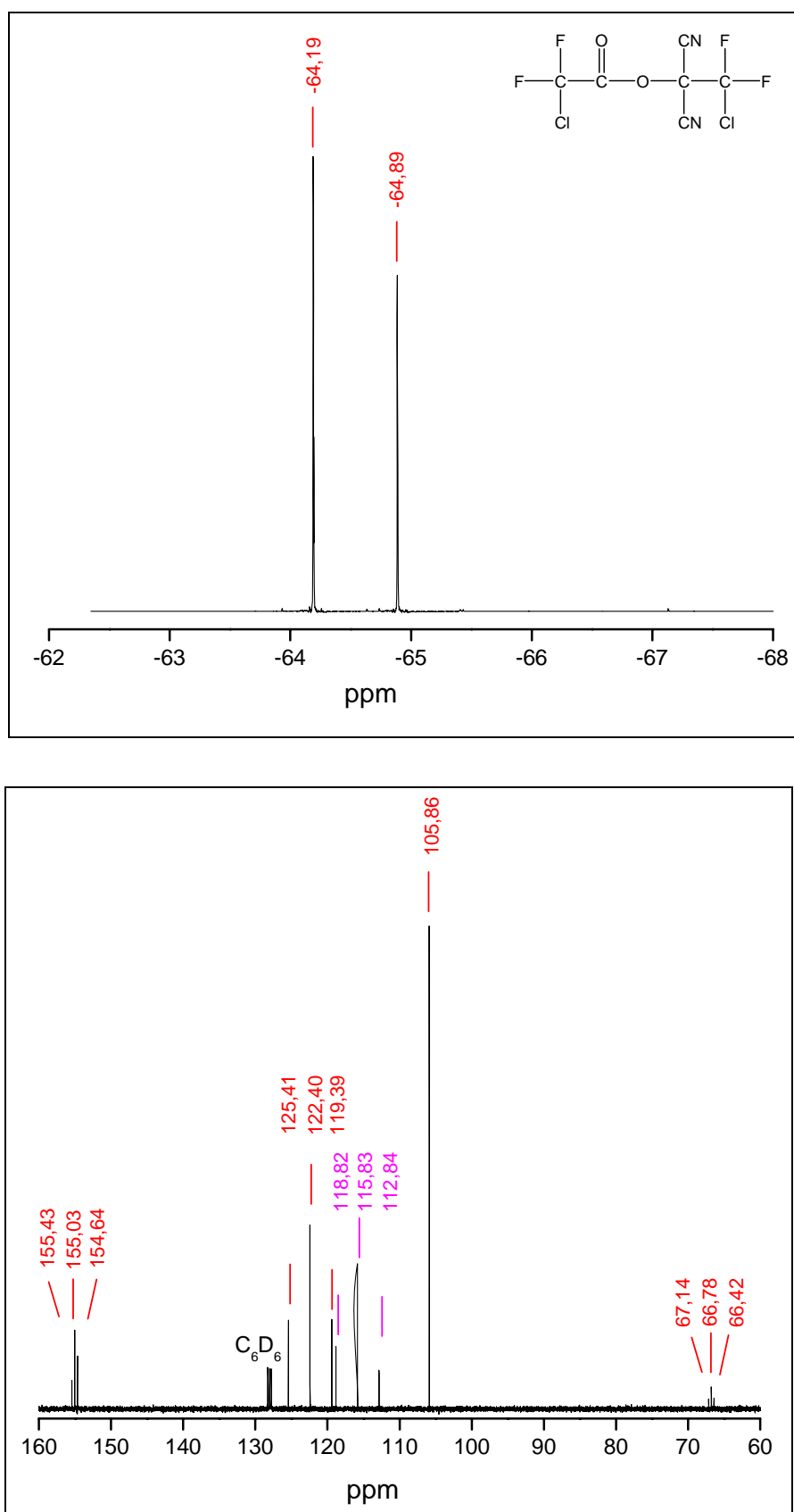


Figura 8.5. Espectros RMN de ^{19}F (trazo superior) y ^{13}C (trazo inferior) de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$ puro, medidos a 25°C , utilizando C_6D_6 como solvente externo.

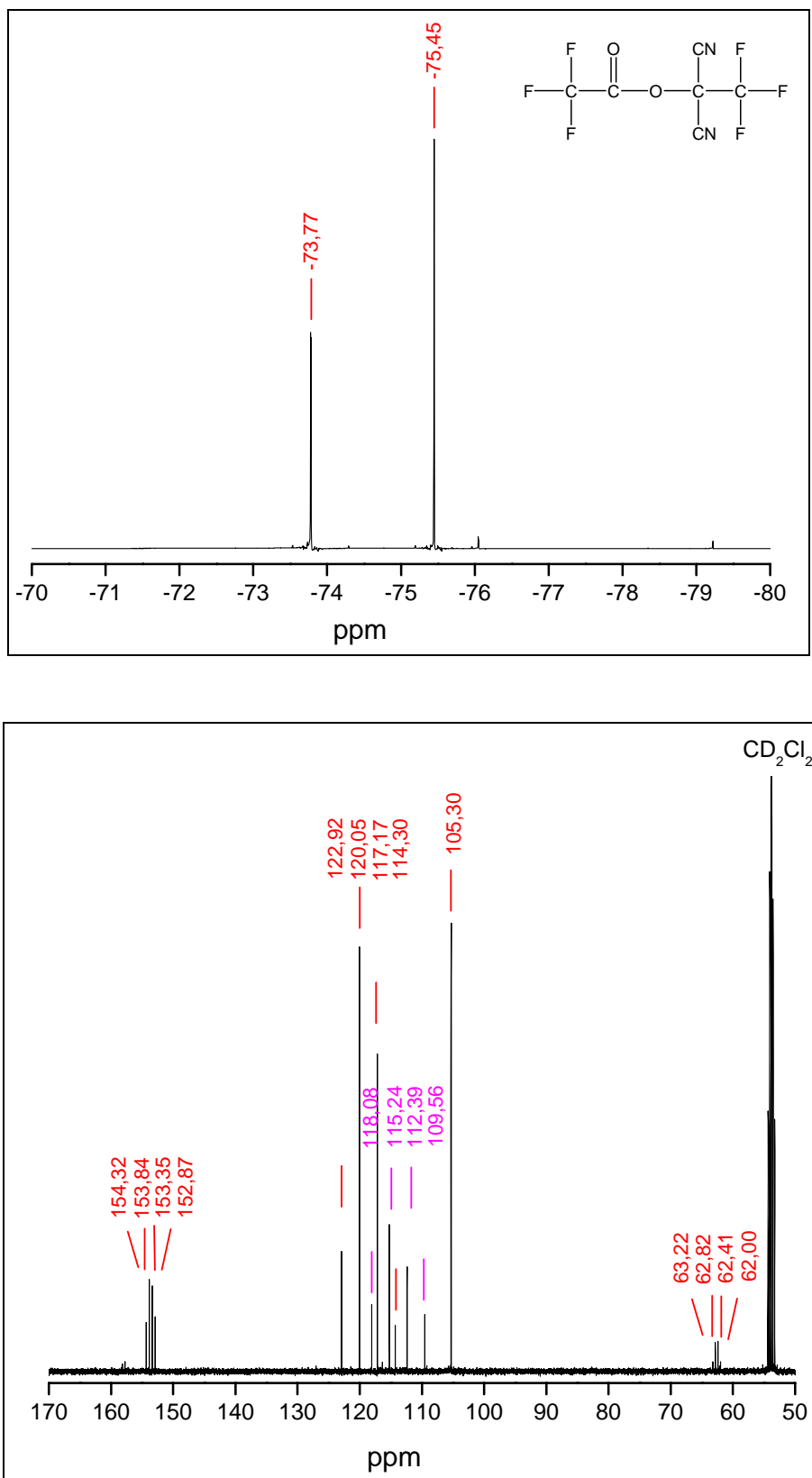


Figura 8.6. Espectros RMN de ¹⁹F (trazo superior) y ¹³C (trazo inferior) de CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃ puro, medidos a 25 °C, utilizando CD₂Cl₂ como solvente externo.

8.5 Espectros UV-visible

Los espectros de absorción UV-visible de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$, $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$ fueron medidos en fase gaseosa, en la región espectral comprendida entre los 190 y 700 nm y se presentan en la Figura 8.7.

El espectro UV-visible de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ se caracteriza por presentar una banda de absorción poco intensa a 318 nm, que se atribuye a la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$. Además, se observa el decaimiento de una banda de mayor intensidad cuyo máximo se localiza a una longitud de onda menor que 190 nm y se atribuye a la transición electrónica de mayor energía $\pi \rightarrow \pi^*$ generada por la absorción de luz del cromóforo $\text{C}=\text{O}$.

Los espectros UV-visible de los dos compuestos pseudo “diméricos” $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$ son muy similares entre si y se caracterizan por presentar una banda poca intensa a 219 y 217 nm, respectivamente, atribuidas a la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ en los dos casos. Se observa también el decaimiento de absorciones posiblemente de mayor intensidad, cuyo máximo se encontraría a longitudes de ondas menores que 190 nm y asociada también con la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ del carbonilo.

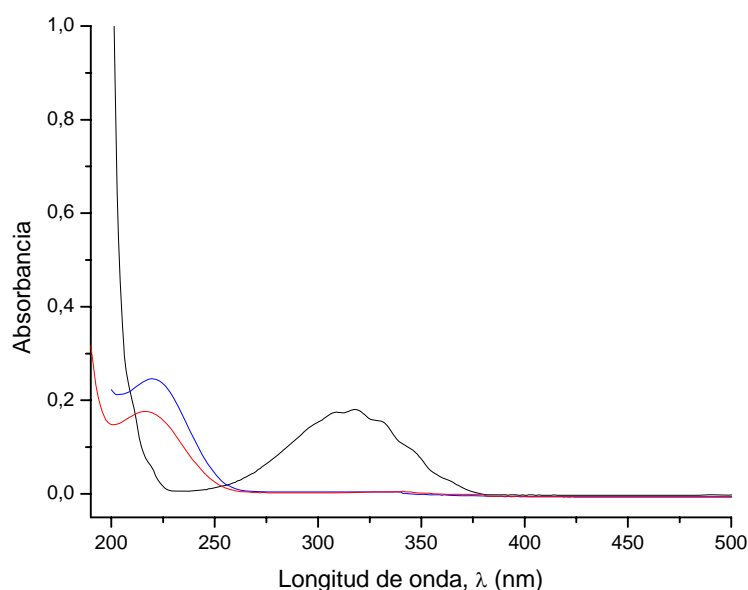


Figura 8.7. Espectros UV-visible de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ (trazo negro, 5 mbar), $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$ (trazo azul, 3 mbar), $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$ (trazo rojo, 5 mbar) en fase gaseosa.

8.6 Estudio teórico químico-cuántico.

Para determinar la estructura más estable y evaluar la posibilidad de equilibrios conformacionales en los compuestos estudiados en este capítulo, se realizaron barridos de las superficies de energía potencial alrededor de los enlaces que podrían dar origen a más de una forma conformacional. Para el caso de CClF₂C(O)CN este proceso se realizó variando el ángulo diedro $\phi(\text{ClC-C(O)})$ entre 0 y 180° cada 30° utilizando el modelo de cálculo B3LYP/6-311+G(d). Para el CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂ se realizaron barridos alrededor de los ángulos diedros $\phi(\text{ClC-C(O)})$, $\phi(\text{(O)C-OC})$ y $\phi(\text{OC-CCl})$ también entre 0 y 180° cada 30°, utilizando la misma aproximación teórica. Para CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃ se evaluaron de manera similar los ángulos diedros $\phi(\text{FC-C(O)})$, $\phi(\text{(O)C-OC})$ y $\phi(\text{OC-CF})$ con el modelo HF/6-31G(d). Las curvas obtenidas en cada caso se muestran en las Figuras 8.8, 8.9 y 8.10, mientras que para los tres compuestos las estructuras optimizadas, relajando todos los parámetros, se muestran en la Figura 8.11.

Para el compuesto CClF₂C(O)CN se observan dos mínimos en las orientaciones *syn* ($\phi(\text{ClC-C(O)}) = 0^\circ$) y *gauche* ($\phi(\text{ClC-C(O)}) \sim 100^\circ$) (Figura 8.8) y dos máximos, que corresponden a estados de transición, en los que los ángulos diedros toman valores próximos a 50° y 180°. Utilizando las estructuras de las formas estables *syn* y *gauche* como parámetros geométricos de entrada, se realizaron cálculos de optimización de geometría con distintas aproximaciones teóricas, los cuales se muestran en la Tabla 8.1. Estos cálculos ratificaron que las conformaciones *syn* (simetría *C_s*) y *gauche* (simetría *C₁*) corresponden a formas estables de CClF₂C(O)CN. Además, a partir de los valores de energía relativa entre estos mínimos energéticos se estimó que la conformación *gauche* es la más estable y que la diferencia de energía con respecto a la forma *syn* es de 0,91 kcal mol⁻¹ utilizando el modelo MP2/6-311+G(d) y valores cercanos con otras aproximaciones de cálculo.

A partir de los valores calculados de energía libre de Gibbs, $\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{syn}} - G^\circ_{\text{gauche}} = 0,73 \text{ kcal mol}^{-1}$ (MP2/6-311+G(d)), de la ecuación de Boltzmann (ecuación 2.3) y considerando el grado de degeneración 2 para la forma *gauche*, se predice una población aproximada de 87% de la forma *gauche*-CClF₂C(O)CN y 13% de la forma de mayor energía *syn* en fase gaseosa a 25 °C.

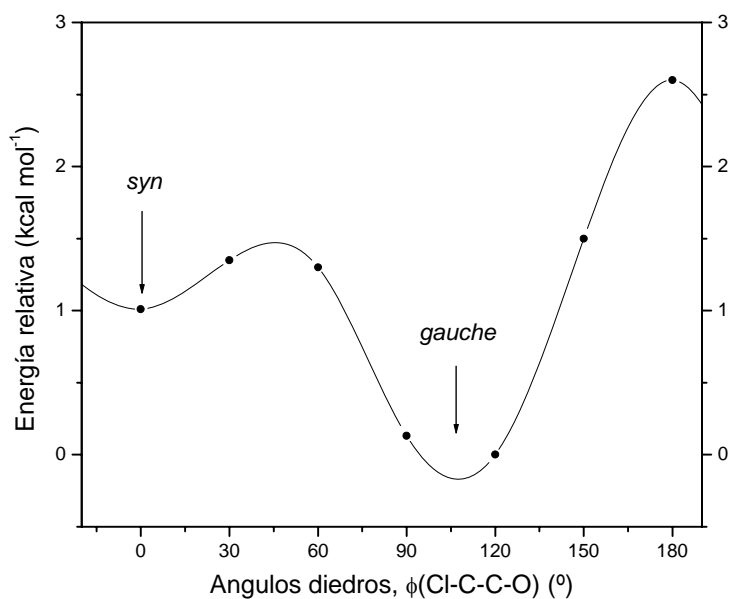


Figura 8.8. Curva de energía potencial de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ en función de la variación del ángulo diedro $\phi(\text{Cl-C-C}(\text{O}))$ calculada con el modelo B3LYP/6-311+G(d).

Por otro lado, en las curvas de energía potencial de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$ se observan mínimos energéticos en las orientaciones *syn* ($\sim 0^\circ$) y *gauche* ($\sim 100^\circ$) del ángulo diedro $\phi(\text{Cl-C-C}(\text{O}))$. Mientras que solamente se observa un mínimo en la orientación *syn* ($\sim 0^\circ$) que corresponde al ángulo diedro $\phi((\text{O})\text{C-OC})$. Para la variación del $\phi(\text{OC-CCl})$ se observan dos mínimos correspondientes a las formas *gauche* ($\sim 60^\circ$) y *anti* ($\sim 180^\circ$) (Figura 8.9). De estas curvas se desprende la factibilidad de encontrar cuatro mínimos energéticos globales o conformaciones estables denominadas *gauche-syn-gauche*, *gauche-syn-anti*, *syn-syn-gauche*, *syn-syn-anti* (Figura 8.11). A partir de estas estructuras se realizaron cálculos de optimización geométrica utilizando el modelo HF/6-31g(d) y cuyos resultados se muestran en la Tabla 8.1.

Los valores de energía relativa entre estos mínimos muestran que la conformación *gauche-syn-gauche* (simetría C_1) es la forma más estable y que la diferencia de energía con respecto a las formas *gauche-syn-anti*, *syn-syn-gauche*, *syn-syn-anti* es de 0,56, 1,04 y 1,60 kcal mol⁻¹, respectivamente (HF/6-31G(d)). Adicionalmente, considerando las diferencias de energías libres de Gibbs y la degeneración dependiente de la simetría, se estimó una proporción de 78, 13, 8 y 1% en fase gaseosa a 25 °C para las cuatro

conformaciones, respectivamente. Cabe señalar que las energías relativas y sus abundancias debe ser ajustada si se considera el modelo utilizado para el cálculo.

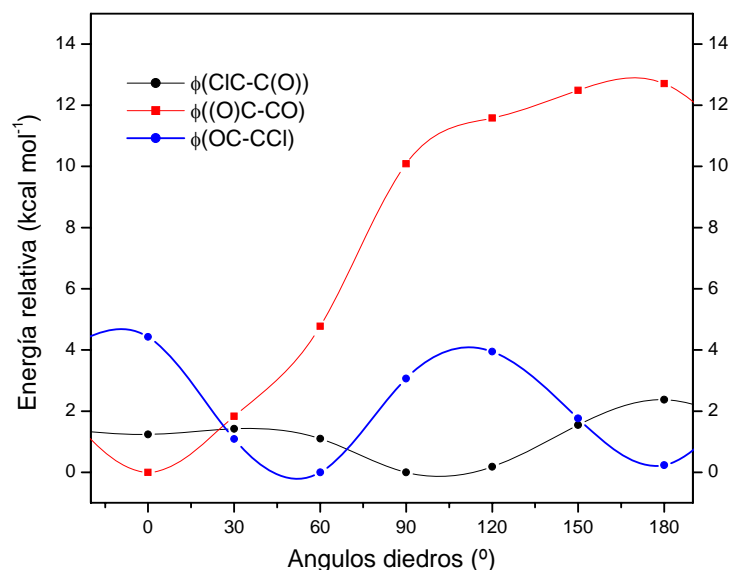


Figura 8.9. Curvas de energía potencial de CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂ en función de la variación de los ángulos diedros $\phi(\text{CIC-C(O)})$ (trazo negro), $\phi((\text{O})\text{C-OC})$ (trazo rojo) y $\phi(\text{OC-CCI})$ (trazo azul), calculadas con el modelo HF/6-31G(d).

En la curva de energía potencial de CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃, generada por la variación de $\phi(\text{FC-C(O)})$, se pueden observar mínimos a 0° y 120° que corresponden a la forma eclipsada de un átomo de flúor respecto al C=O u orientación *syn* ($\phi(\text{FC-C(O)}) = 0^\circ$). Además, y de manera similar a lo estimado para el “dímero” clorado, se observa un único mínimo energético en la variación del ángulo diedro $\phi((\text{O})\text{C-OC})$ a 0°, que corresponde a la orientación *syn*. Mientras que en la curva generada por la variación de $\phi(\text{OC-CF})$ se observan dos mínimos energéticos a 60° y 180°, los que corresponden a una única orientación *anti* (180°) por tratarse de átomos de flúor equivalentes (Figura 8.10). De estos resultados parciales se deduce que el CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃ se presentaría como una única conformación estable denominada *syn-syn-anti*. De manera similar que en los casos anteriores, se realizaron cálculos de optimización de la estructura, relajando todos los parámetros, al nivel de cálculo HF/6-31G(d) (Figura 8.11).

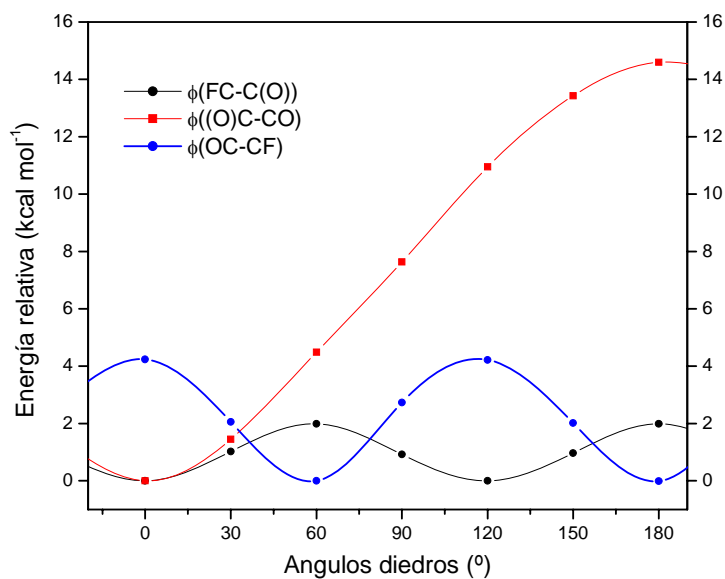


Figura 8.10. Curvas de energía potencial de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$ en función de la variación de los ángulos diedros $\phi(\text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{O})$ (trazo negro), $\phi((\text{O})\text{C}-\text{OC})$ (trazo rojo) y $\phi(\text{OC}-\text{CF})$ (trazo azul), calculadas con el modelo HF/6-31G(d).

Por otro lado, los cálculos de frecuencias armónicas, realizados sobre las estructuras optimizadas para las formas estables de los compuestos $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$, $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$, no presentaron frecuencias negativas lo que confirma que estas son efectivamente estructuras estables de estos compuestos. Los valores de frecuencias e intensidades calculadas concuerdan con los valores determinados experimentalmente y se comentan en la siguiente sección.

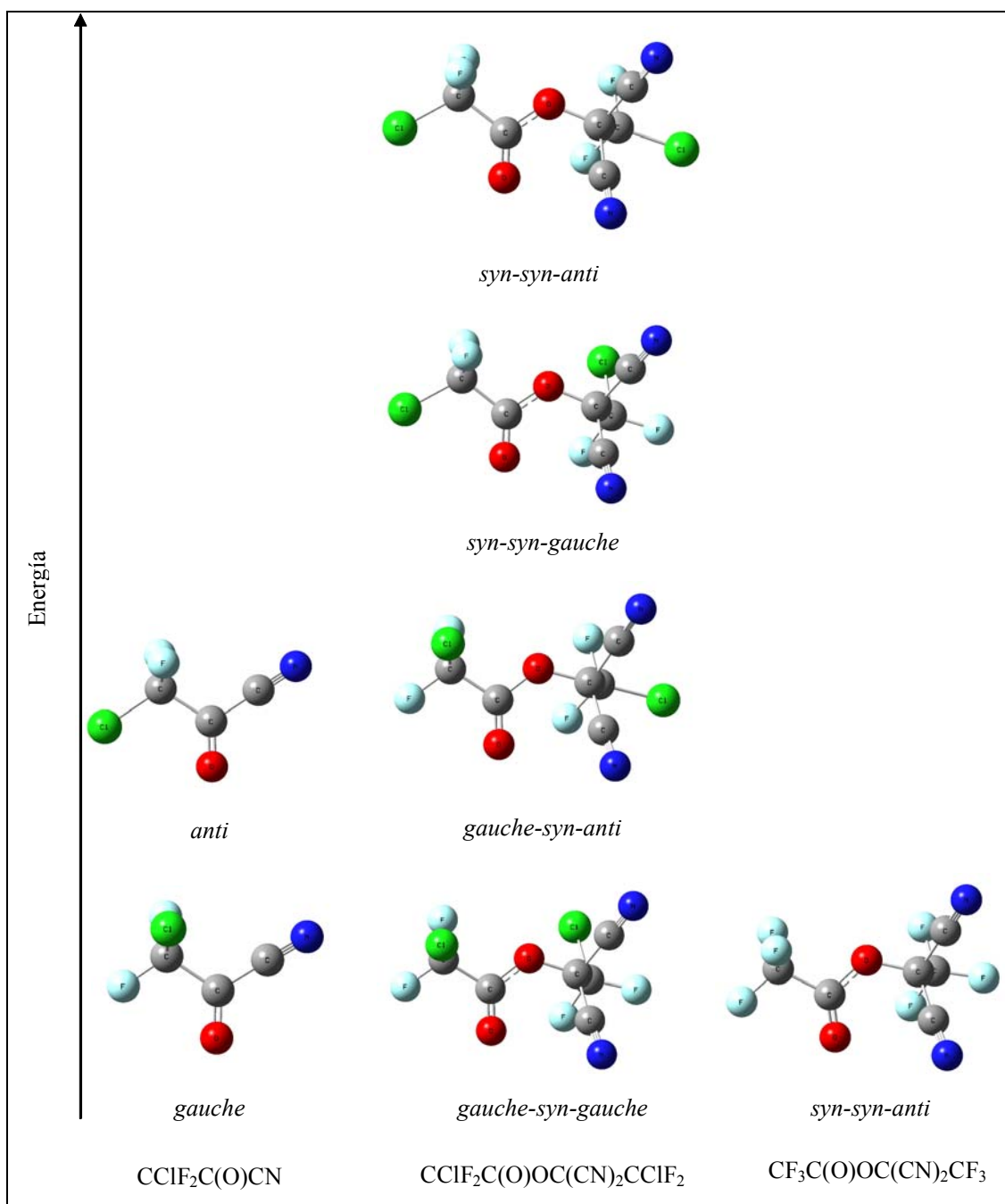


Figura 8.11. Estructuras optimizadas y energías relativas entre los conformeros estables de CClF₂C(O)CN, CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂ y CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃ calculadas con el método HF/6-31G(d).

Tabla 8.1. Diferencias energéticas (kcal mol⁻¹) entre las conformaciones estables de CClF₂C(O)CN y CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂ obtenidas a distintos niveles de aproximación teórica.^[a]

CClF ₂ C(O)CN												
Método	<i>gauche</i>			<i>syn</i>								
	ΔE°	ΔG°	(%)	ΔE°	ΔG°	(%)						
B3LYP /6-311+G(d)	0,00	0,00	90	1,11	0,90	10						
B3LYP /6-311+G(3df)	0,00	0,00	91	1,18	0,94	9						
MP2 /6-311+G(d)	0,00	0,00	87	0,91	0,73	13						
CBS-QB3	0,00	0,00	85	0,83	0,61	15						
CClF ₂ C(O)OC(CN) ₂ CClF ₂												
Método	<i>gauche-syn-gauche</i>			<i>gauche-syn-anti</i>			<i>syn-syn-gauche</i>			<i>syn-syn-anti</i>		
	ΔE°	ΔG°	(%)	ΔE°	ΔG°	(%)	ΔE°	ΔG°	(%)	ΔE°	ΔG°	(%)
HF /6-31G(d)	0,00	0,00	78	0,56	0,64	13	1,04	0,95	8	1,60	1,58	1

^[a]Valores energéticos relativos a la conformación más estable *gauche* para CClF₂C(O)CN y *gauche-syn-gauche* para CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂.

8.7 Estudio vibracional y conformacional (IR-Raman)

Como en los capítulos anteriores, en esta sección se reportan los espectros y frecuencias vibracionales IR (gas) y Raman (líquido) de los compuestos en estudio. Además, utilizando la espectroscopía vibracional y las frecuencias armónicas derivadas de los cálculos químico-cuánticos, se evalúa la presencia de equilibrios conformacionales en fase gaseosa y líquida. Para esta finalidad resulta especialmente útil la información aportada por los espectros IR de los compuestos aislados en matrices de argón (1:2000) a baja temperatura dada la buena resolución de las bandas de absorción y la posibilidad de obtener espectros de matrices a diferentes temperaturas de depósito en los experimentos de pirólisis.

La asignación de los modos normales de vibración se realizó por comparación con las frecuencias calculadas y con información reportada para moléculas similares como CF₃C(O)CN,^[17] FC(O)CN,^[7] HC(O)CN, CF₂CIC(O)NCO, CClF₂C(O)NCS y CClF₂C(O)N₃.

8.7.1 Espectros IR y Raman de CF₂ClC(O)CN

Los espectros IR de CClF₂C(O)CN en fase gaseosa, aislado en matriz de Ar (1:2000, método de depósito continuo) y Raman del líquido se muestran en la Figura 8.12. Los números de ondas (cm⁻¹) e intensidades, experimentales y teóricas, se presentan en la Tabla 8.2. Además, en la Figura 8.13 se muestran espectros IR del compuesto en fase gaseosa a distintas temperaturas, en la región de 1400 a 800 cm⁻¹.

Los espectros vibracionales experimentales son consistentes con la presencia de dos conformaciones de menor energía, predichas por los cálculos químico-cuánticos. Se espera para estas formas $3N - 6 = 18$ modos fundamentales, todos activos en infrarrojo y Raman.

Como es característico, el estiramiento C≡N, es la banda más intensa del espectro Raman a 2232 cm⁻¹. Sin embargo y contrariamente a lo observado en los compuestos tiocianatos carbonílicos RC(O)SCN, el estiramiento C≡N de CClF₂C(O)CN se presenta como una banda intensa en el espectro infrarrojo. Además, junto a la absorción a 2232 cm⁻¹ en el espectro Raman, se observa un hombro de banda a 2236 cm⁻¹ que es atribuido a la presencia del conformero de mayor energía, *syn*-CClF₂C(O)CN. El estiramiento C≡N para compuestos similares fue reportado a 2257 cm⁻¹ para FC(O)CN^[7] y 2240 cm⁻¹ para CF₃C(O)CN,^[17] lo que confirma la presente asignación. Adicionalmente, la diferencia entre las frecuencias calculadas para las dos conformaciones, $\Delta\nu = 2$ cm⁻¹, está de acuerdo con el valor de 4 cm⁻¹ obtenido del espectro Raman del líquido.

Las bandas de absorción intensas localizadas a 1763 y 1761 cm⁻¹ en los espectros IR(gas) y Raman(líquido), respectivamente, son asignadas al estiramiento C=O, por comparación con la proveniente de cálculos químico cuántico y con compuestos similares (1765 cm⁻¹ en CF₃C(O)CN).^[17] En el espectro IR, y a menores frecuencias, se observa una banda de intensidad media a 1255 cm⁻¹ que se asigna al estiramiento (O)C-C (acoplado con $\nu(\text{CClF}_2)$) del conformero de menor energía y una señal de menor intensidad a 1218 cm⁻¹, que se atribuye al conformero *syn*. El $\Delta\nu$ entre las dos formas rotacionales para este modo es de 37 cm⁻¹ y resulta aproximado al valor calculado de 47 cm⁻¹ con el modelo B3LYP/6-311+G(3df). También, en esta región del

espectro IR aparecen tres señales muy intensas a 1179, 1060 y 933 cm^{-1} que corresponden principalmente a los estiramientos simétrico y antisimétricos del grupo CClF_2 , los que son casi imperceptibles en el espectro Raman. Cabe señalar que junto a la banda de 933 cm^{-1} , se observa un hombro de intensidad media a 904 cm^{-1} , que se asigna al estiramiento antisimétrico del grupo CClF_2 de la segunda forma estable *syn*. Los cálculos de las frecuencias armónicas predicen que este último modo vibracional es el más intenso de la forma *syn*, y coincide con lo observado en el espectro IR (gas) del compuesto.

En el espectro Raman se distingue una señal intensa a 645 cm^{-1} , que es asignada a la deformación C-C-N de la forma *gauche*, mientras que a 698 cm^{-1} se observa una banda de menor intensidad, la que se atribuye a este modo para la forma de menor energía *syn*. Al igual que en modos anteriores, las diferencias calculadas ($\Delta\nu = 53 \text{ cm}^{-1}$) coinciden adecuadamente con las experimentales ($\Delta\nu = 47 \text{ cm}^{-1}$). Por otro lado, en el espectro Raman se observa una señal intensa a 437 cm^{-1} , que se asigna al estiramiento C-Cl (acoplado con $\delta(\text{CF}_2)$) y que aparece como una señal muy poco intensa en el espectro IR. Frecuencias similares fueron observadas para este modo en compuestos con el grupo $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})$ como por ejemplo en $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}_3$ (432 cm^{-1}), $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ (431 cm^{-1}) y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ (430 cm^{-1}) (Ver capítulo 7).

Los espectros IR (gas) y Raman (líquido) presentan señales correspondientes a las dos conformaciones estables *gauche* y *syn*, sin embargo, para obtener señales con mayor resolución se midió el espectro IR del compuesto aislado en matriz de argón (1:2000) a 16 K (Figura 8.12, trazo superior). Este muestra la mayor parte de sus señales desdobladas en pocos números de ondas, que se atribuyen a la presencia de distintos sitios de matriz. Además, se observan señales de muy poca intensidad y cercanas a las asignadas a la forma de mayor energía *syn*, sin embargo, es claro que el equilibrio conformacional en fase gaseosa a temperatura ambiente fue perturbado durante el depósito. Esto resulta aceptable si se considera que la barrera de rotación interna alrededor del enlace $\text{ClC-C}(\text{O})$ es de aproximadamente 0,5 kcal/mol, valor inferior al determinado (~ 3 kcal/mol) para garantizar que el equilibrio conformacional no se perturbe durante la formación de la matriz a 16 K.^[21-24] Por esta razón, no resultó adecuado el depósito de la dilución a diferentes temperaturas (pirólisis) para evaluar la

estabilidad relativa entre los conformeros y sus parámetros termodinámicos. Sin embargo, se determinaron espectros IR del compuesto en estado gaseoso a distintas temperaturas, observándose el incremento de la intensidad de las bandas atribuidas a la forma *syn*, con el aumento de la temperatura conforme a lo esperado (considerando que la forma *gauche* es la conformación termodinámicamente más estable en fase gaseosa (Figura 8.13)).

Tabla 8.2. Frecuencias experimentales, teóricas (cm⁻¹) y asignación de los modos vibracionales de CClF₂C(O)CN.

Modo	Experimental			Calculado ^[c]		Asignación Propuesta ^[d]
	IR (Gas) ^[a]	IR (Matriz Ar) ^[b]	Raman (Líquido) ^[b]	<i>gauche</i>	<i>syn</i>	
	3504 d	3498,1				2ν ₂
ν ₁	2233 m	2236,1/2232,4*	2236 h (100) 2232	2341 (42)	2339 (46)	ν(CN)
ν ₂	1763 f	1760,0*/1557,2	1761 (48)	1820 (157)	1828 (113)	ν(C=O)
ν ₃	1255 m	1258,1/1252,2*	1249 (2)	1243 (56)		ν(C-C(O)), ν(CClF ₂)
	1218 d	1213,0			1193 (63)	
	1179 mf	1177,8	1171 (2)	1162 (179)		ν _{as} (CClF ₂)
ν ₄	1121 d	1120,7			1107 (180)	
ν ₅	1060 mf	1054,0*/1052,0	1053 (3)	1053 (228)	1100 (122)	ν _s (CClF ₂), ν(C(O)-C)
	933 mf	924,1/920,6	925 (4)	913 (171)		ν _{as} (CClF ₂), ν(C(O)-C)
ν ₆	904 m	890,5			896 (322)	
ν ₇	732 d	731,6/729,1*	730 (7)	746 (18)	764 (11)	δ(CC(O)C)
	714 md		698 (5)		708 (1)	
ν ₈	643 d	644,0/640,8	645 (36)	655 (18)		δ(C-C-N)
ν ₉	625 d	619,2	624 (6)	626 (21)	617 (4)	δ(CF ₂), ν(C-Cl), δ(C-C-N)
ν ₁₀	490 md		493 (3)	502 (2)	412 (2)	δ(CC(O)N)
ν ₁₁	433 md		437 (27)	428 (3)	447 (2)	δ(CF ₂), ν(C-Cl)
ν ₁₂			388 (7)	387 (8)	383 (19)	δ(CF ₂), δ(C-C-N)
ν ₁₃			345 (8)	339 (2)	381 (<1)	ρ(CClF ₂)
ν ₁₄				279 (8)	293 (4)	δ(C-C-N)
ν ₁₅			269 (10)	271 (12)	197 (12)	ρ(CClF ₂)
ν ₁₆			171 (12)	164 (6)	223 (5)	δ(Cl-C-C)
ν ₁₇			137 (22)	128 (2)	126 (2)	δ(CCC)
ν ₁₈				43 (0)	26 (0)	τ(CClF ₂ -C(O))

^[a]Intensidad de bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil; h, hombro. ^[b]Intensidades relativas entre paréntesis, *Sitio de matriz más intenso. ^[c]Frecuencias (cm⁻¹) e intensidades entre paréntesis (km mol⁻¹) calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df). ^[d]ν, δ, ρ y τ representan modos de estiramiento, deformación, rocking y torsión.

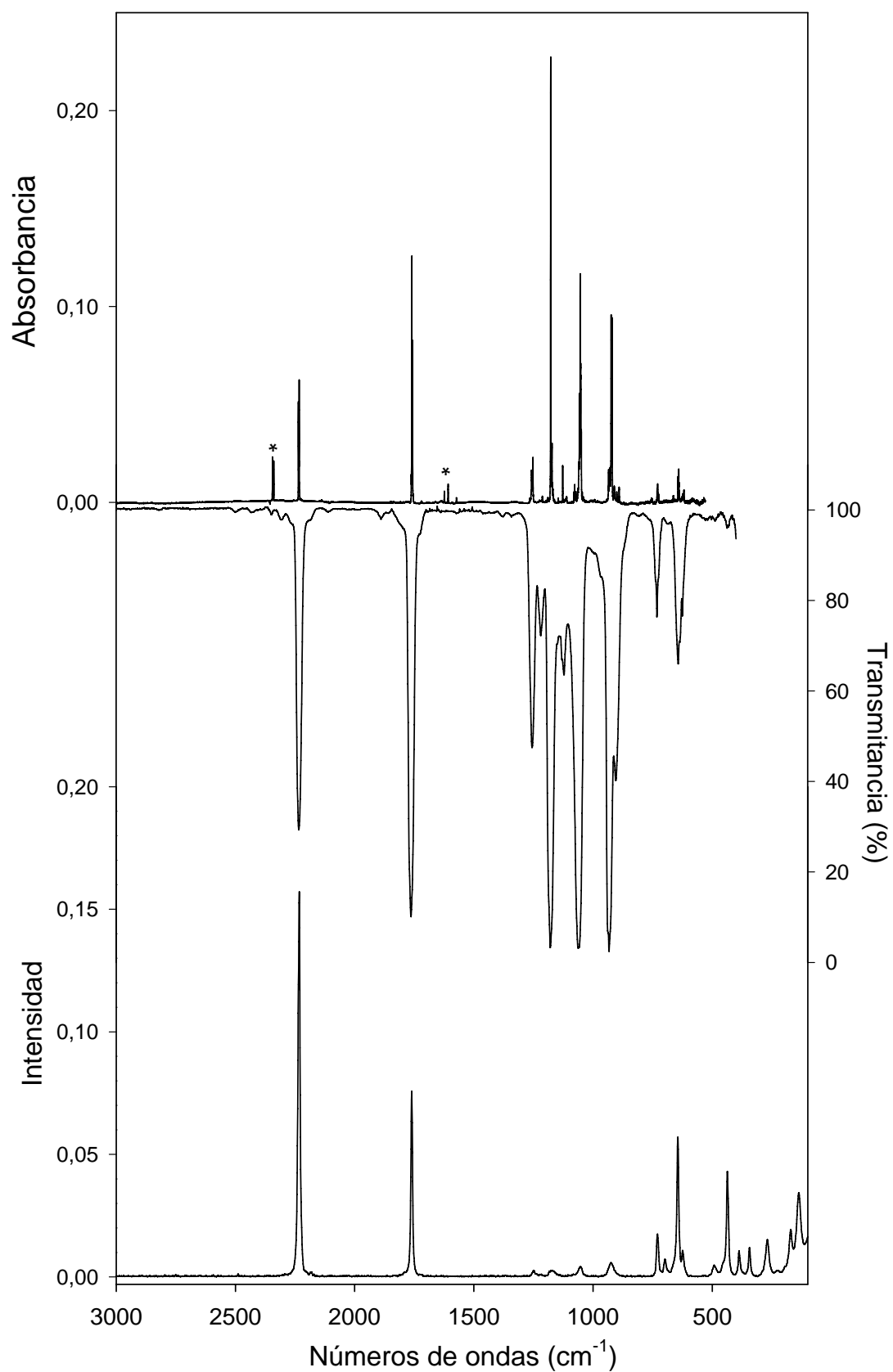


Figura 8.12. Espectros IR de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ aislado en matriz de Argón (1:2000) a 16 K (trazo superior) y en estado gaseoso a 25 °C (trazo medio). Espectro Raman de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ en estado líquido a 25 °C (trazo inferior). *Señales debidas a CO_2 y H_2O .

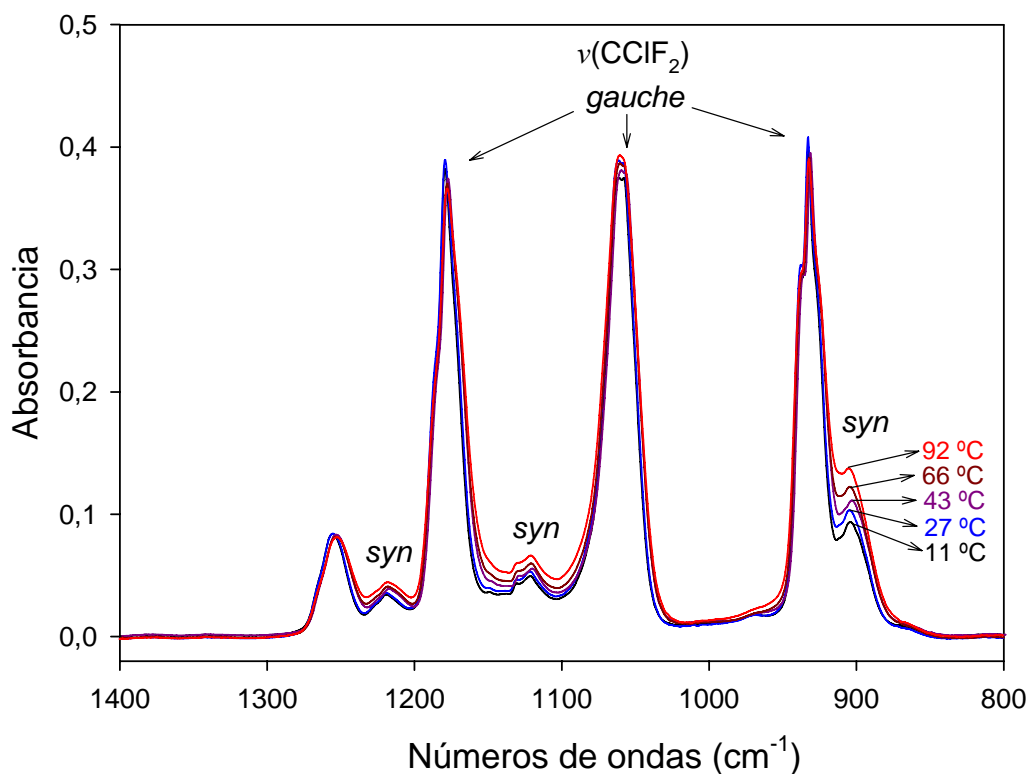


Figura 8.13. Espectros IR de CClF₂C(O)CN en fase gaseosa a distintas temperaturas (11 – 92 °C) en la zona de los estiramientos del grupo CClF₂. Los espectros fueron normalizados respecto al $\nu(\text{CO})$.

8.7.2 Espectros IR y Raman de CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂

Los espectros IR de CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂ en fase gaseosa, aislado en matriz de Ar (1:2000, método de depósito continuo) y Raman del líquido se muestran en la Figura 8.14. Los números de ondas (cm⁻¹) e intensidades, experimentales y teóricas, se presentan en la Tabla 8.3.

Los cálculos químico cuánticos predicen cuatro estructuras estables para este compuesto denominadas *gauche-syn-gauche*, *gauche-syn-anti*, *syn-syn-gauche*, *syn-syn-anti* y una composición mayoritaria de las dos primeras en la fase gaseosa a 25 °C. Estas conformaciones presentan $3N-6 = 42$ modos fundamentales vibracionales, todos activos en infrarrojo y Raman. La diferencia de las frecuencias calculadas entre las dos formas rotacionales ($\Delta\nu$) se corresponden con algunos desdoblamiento de las señales de absorción y se atribuyen a la presencia de la segunda forma conformacional estable, *gauche-syn-anti* en fase gaseosa, en equilibrio con la forma más abundante *gauche-syn-gauche*.

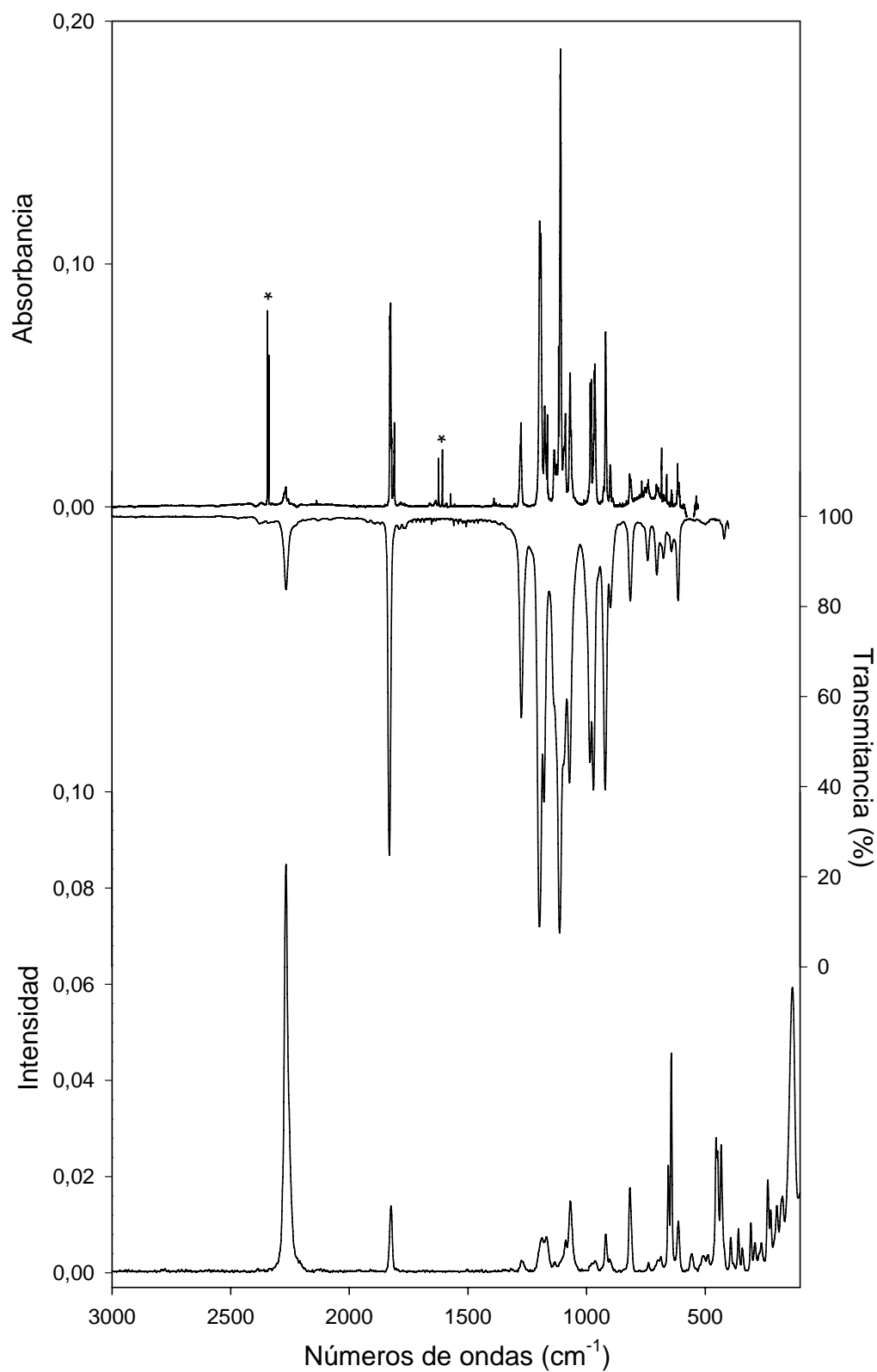


Figura 8.14. Espectros IR de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$ aislado en matriz de argón (1:2000) a 15 K (trazo superior) y en estado gaseoso a 25 °C (trazo medio). Espectro Raman de $\text{ClF}_2\text{CC}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_2\text{Cl}$ en estado líquido a 25 °C (trazo inferior). *Señales debidas a CO_2 y H_2O .

La banda de absorción débil localizada a 2266 cm⁻¹ en el espectro IR (gas) se asigna a los dos estiramientos C≡N. En el espectro IR de matrices se observan señales a 2267,3 y 2257,1 cm⁻¹ que se asigna a los dos grupos CN presentes en la molécula. Este mismo modo vibracional se atribuye a la señal más intensa del espectro Raman del líquido y se observa a 2267 cm⁻¹, junto con un hombro de banda a 2254 cm⁻¹, debido al segundo grupo CN. Por otro lado, el estiramiento carbonílico C=O se observa a mayores frecuencias (1831 cm⁻¹, IR) que en el compuesto CCIF₂C(O)CN (1763 cm⁻¹) por la presencia del átomo de oxígeno contiguo, que por ser más electronegativo desplaza la frecuencia a mayores números de ondas.

Las bandas de intensidad media observadas a 1275 cm⁻¹ y 1133 cm⁻¹ en el espectro IR (gas), se atribuyen a los estiramientos CCIF₂C–C(O) (acoplado con (O)C–O) y OC–CCIF₂), respectivamente. Por otro lado, las bandas muy intensas observadas a 1198 y 1179 cm⁻¹ en el espectro IR (gas) son atribuidas a los estiramientos de los grupos CCIF₂, mientras que la señal intensa observada a 1113 cm⁻¹ corresponde a un modo acoplado entre ν_s(CCIF₂) y el estiramiento (O)C–O.

La deformación del grupo CF₂ se asigna a la banda de absorción muy poco intensa localizada a 642 cm⁻¹ en el espectro IR del gas y en matrices de argón. El Δν calculado con el método B3LYP/6-311+G(d) para las dos conformaciones de menor energía es de 12 cm⁻¹, valor que coincide exactamente con el de las bandas de intensidad media observadas a 643 y 655 cm⁻¹ en el espectro Raman del líquido (asignadas a este modo vibracional (δ(CF₂)) en las conformaciones *gauche-syn-gauche* y *gauche-syn-anti*, respectivamente). Este modo vibracional es el que mejor evidencia la presencia del equilibrio conformacional de las dos formas de más baja energía de CCIF₂C(O)OC(CN)₂CCIF₂.

Los modos correspondientes a los dos estiramientos C–Cl de los grupos CCIF₂ se asignan a las bandas de intensidad media localizadas a 433 cm⁻¹ y 448 cm⁻¹ en el espectro Raman, respectivamente. Este modo se observó en frecuencias cercanas en compuesto similares: CCIF₂C(O)CN (437 cm⁻¹), CCIF₂C(O)N₃ (432 cm⁻¹), CCIF₂C(O)NCO (431 cm⁻¹) y CCIF₂C(O)NCS (430 cm⁻¹).

En general varios de los modos vibracionales presentan un alto grado de acoplamiento entre si, por lo que en la Tabla 8.3 se propone una asignación aproximada de los modos fundamentales para este compuesto.

Tabla 8.3. Frecuencias experimentales, teóricas (cm⁻¹) y asignación de los modos vibracionales de CCIF₂C(O)OC(CN)₂CCIF₂.

Modo	Experimental			Calculado ^[c]		Asignación Propuesta ^[d]	
	IR (Gas) ^[a]	IR (Matriz Ar) ^[b]	Raman (Líquido) ^[b]	<i>g-s-g</i>	<i>g-s-a</i>		
V ₁	2266 d	2267,3	2267	100	2376 (7)	2377 (8)	ν(C4N)
V ₂		2257,1	2254		2365 (9)	2368 (9)	ν(C5N)
V ₃	1831 f	1827,3*/1822,6/ 1813,4/1809,9	1824	16	1881 (235)	1881 (234)	ν(C=O)
V ₄	1275 m	1279,9/1279,5	1275/1268	3	1250 (98)	1249 (98)	ν(C1-C2), ν(C2-O)
V ₅	1198 mf	1198,2/1192,1	1189	9	1182 (222)	1185 (104)	ν _{as} (C1ClF ₂), ν _{as} (C6ClF ₂) en fase
V ₆	1179 h, m	1176,2	1169	9	1166 (137)	1169 (268)	ν _{as} (C1ClF ₂), ν _{as} (C6ClF ₂) fuera de fase
V ₇	1133 h, m	1136,1	1135	3	1147 (178)	1161 (188)	ν(C3-C6)
V ₈					1141 (164)	1129 (223)	ν _{as} (C6ClF ₂)
V ₉	1113 mf	1109,5	-	-	1095 (364)	1094 (393)	ν(C2-O), ν _s (C1ClF ₂)
V ₁₀	1093 h, m	1089,5	1087	8			
V ₁₁	1071 m	1069,3*/1064,7	1068	18	1067 (114)	1050 (72)	ν(C3-O)
V ₁₂	985 m	982,4	976	3	1024 (115)	1022 (48)	ν(C3-C6), ν _s (C3-O)
V ₁₃	970 m	965,2	964	3	949 (234)	955 (341)	ν _i (C1ClF ₂), ν(C(O)-O)
V ₁₄	921 m	919,7	919	10	886 (154)	897 (72)	ν _s (C6ClF ₂)
V ₁₅	898 h, d	901,1/899,1	903	4			
V ₁₆	815 d	818,5/813,4	818	21	832 (50)	833 (64)	δ(O=C-O)
V ₁₇	741 md	740,3	739	3	730 (16)	722 (28)	δ(C1C2(O)O)
V ₁₈	702 md	705,6	700	4	701 (50)		δ(C3-C4-C5) _{wag} , δ(C1C2(O)O)
V ₁₉	676 md	676,4	687	4		681 (57)	
V ₂₀	-	-	655	28		651 (4)	δ(C6F ₂)
V ₂₁	642 md	642,5	643	58	639 (12)		
V ₂₂	614 md	615,9	614	13	611 (19)	611 (23)	δ(C1F ₂)
V ₂₃			557	5	581 (1)	581 (1)	δ(C3-C4-C5) _{sci}
V ₂₄			508	4	507 (4)	520 (<1)	δ(C3-C4-C5) _{twist}
V ₂₅			488	4	497 (2)	502 (4)	ρ(C3-C4-C5)
V ₂₆			455	34	467 (3)	462 (2)	ρ(C3-C4-C5)
V ₂₇			448	30	442 (1)	437 (1)	ν(C6-Cl), δ(C6F ₂)
V ₂₈			433	33	428 (1)	427 (2)	ν(C1-Cl), δ(C1F ₂)
V ₂₉			419 h	6	419 (<1)	386 (<1)	ρ(C3C4C5), ν(C1-Cl), δ(C1F ₂)
V ₃₀			392	9	388 (12)	417 (5)	ρ(C3C4C5), ρ(C6ClF ₂)
V ₃₁			382	1	355 (1)	359 (3)	δ(C1C2(O)O)
V ₃₂			359	11	351 (4)	345 (13)	ρ(C6ClF ₂)
V ₃₃			344	6	311 (6)	317 (3)	ρ(C1ClF ₂)
V ₃₄			308	13	301 (1)	301 (5)	ρ(C3C4C5)
V ₃₅			290	8	253 (1)	273 (8)	-
V ₃₆			263	8	238 (9)	217 (1)	δ(C2-O-C3)
V ₃₇			236	23	188 (<1)	191 (<1)	δ(C1-C6-C3)
V ₃₈			224	16	162 (3)	158 (2)	δ(C1-C1-C2)
V ₃₉			198	16	144 (3)	145 (3)	-
V ₄₀			174	19	126 (2)	130 (1)	-
V ₄₁			133	69	119 (3)	119 (5)	-
V ₄₂			99	20	98 (2)	100 (2)	δ(C1-C2-O)
V ₄₃					79 (<1)	85 (<1)	τ((O)C2-OC3)
V ₄₄					42 (<1)	47 (<1)	τ(C6ClF ₂ -C3C5)
V ₄₅					37 (<1)	38 (<1)	τ(C1ClF ₂ -C(O))
V ₄₆					22 (<1)	23 (<1)	τ(C1C2-OC3)

^[a]Intensidad de bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil; h, hombro. ^[b]Intensidades relativas entre paréntesis, *Sitio de matriz más intenso. ^[c]Frecuencias (cm⁻¹) e intensidades entre paréntesis (km mol⁻¹) calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(d). ^[d]ν, δ, ρ y τ representan modos de estiramiento, deformación, rocking y torsión.

8.7.3 Espectros IR y Raman de CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃

Los espectros IR de CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃ en fase gaseosa y Raman del líquido se muestran en la Figura 8.15. Los números de ondas (cm⁻¹) e intensidades, experimentales y teóricas, se presentan en la Tabla 8.4.

Los cálculos químico cuánticos predicen una sola conformación estable para este compuesto denominada *syn-syn-anti* y presentaría $3N-6 = 42$ modos fundamentales de vibración activos en IR y Raman. Los espectros IR y Raman experimentales evidencian la presencia de una única conformación y por ende todas las señales son asignadas a esta forma. Además, los espectros experimentales y las frecuencias calculadas resultan similares a las del derivado clorado, por lo que, su asignación se realizó por comparación con los modos de este compuesto.

Como señales distintivas, se observaron las absorciones a 2268 cm⁻¹ y 1838 cm⁻¹ en el espectro IR (gas) características de los estiramientos C≡N y C=O, respectivamente. Además como en casos anteriores, el $\nu(\text{CN})$ resulta ser la señal más intensa del espectro Raman y se observa ligeramente desplazada a 2270 cm⁻¹. Los estiramientos que involucran al grupo éster se observan a 1110 y 1074 cm⁻¹ y se asignan a los modos (O)C–O y O–C(CN)₂, respectivamente. Los estiramientos de los grupos CF₃ se observan en la región típica de este grupo (1100 a 1300 cm⁻¹) y se presentan como señales intensas en infrarrojo y muy débiles en Raman.

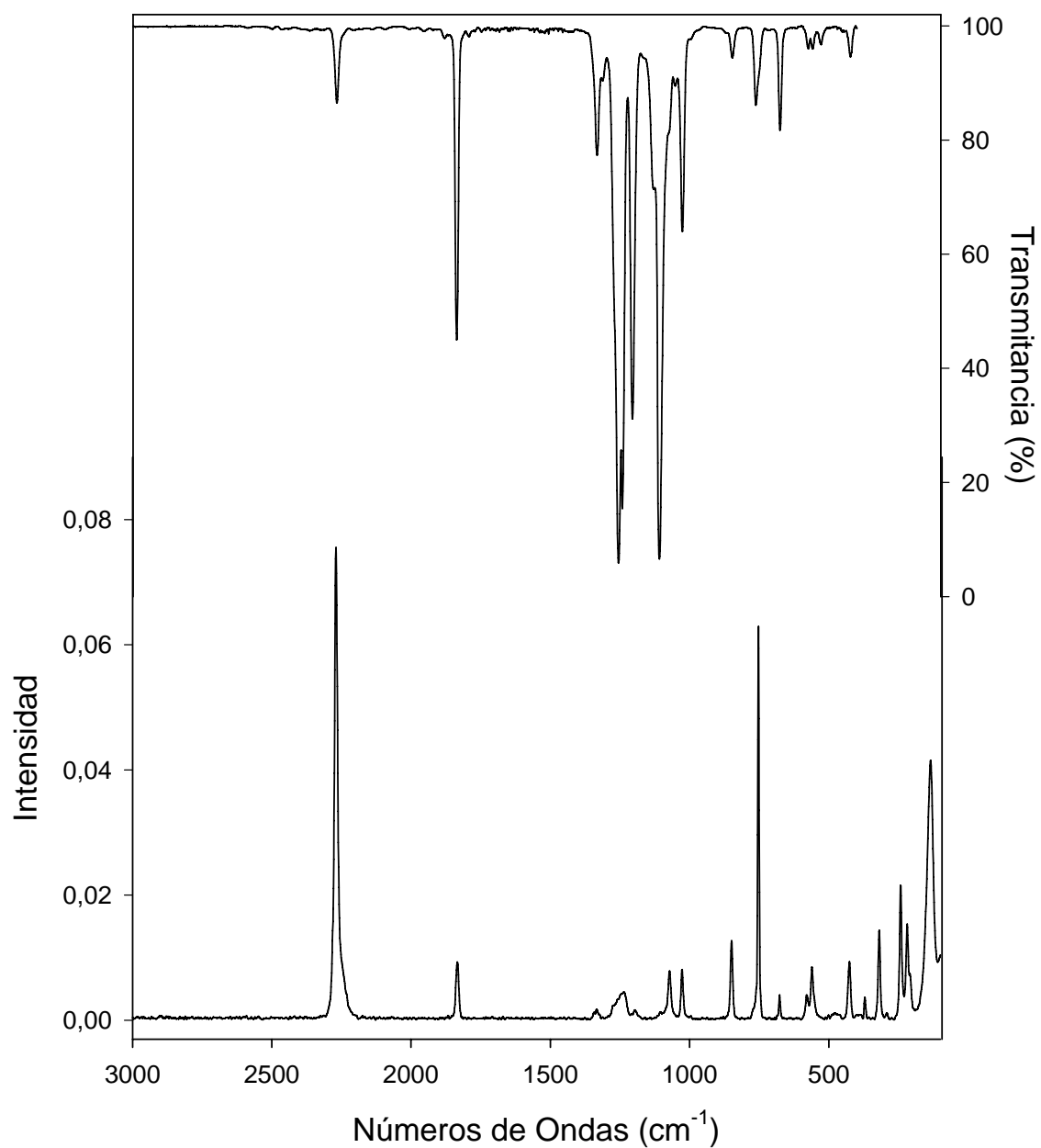


Figura 8.15. Espectros IR de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$ en estado gaseoso a 25 °C (trazo superior) y espectro Raman del líquido a 25 °C (trazo inferior).

Tabla 8.4. Frecuencias experimentales, teóricas (cm⁻¹) y asignación de los modos vibracionales de CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃.

Modo	Experimental			Calculado ^[c] <i>syn-syn-anti</i>	Asignación Propuesta ^[d]
	IR (Gas) ^[a]	Raman (Líquido) ^[b]			
V ₁	2268 d	2270	100	2377 (7)	ν(C4N)
V ₂				2368 (10)	ν(C5N)
V ₃	1838 m	1834	13	1888 (238)	ν(C=O)
V ₄	1334 d	1334	3	1300 (56)	ν(C1-C2), ν(C2-O)
V ₅	1257 mf	1260	4	1228 (417)	ν _{as} (C1F ₃), ν _{as} (C6F ₃) _{en fase}
V ₆	1243 f	1235	6	1219 (250)	ν _{as} (C6F ₃)
V ₇	1207 m	1197	1	1214 (64)	ν _{as} (C1F ₃), ν _{as} (C6F ₃) _{fuera de fase}
V ₈				1200 (175)	ν _{as} (C6F ₃)
V ₉				1162 (285)	ν _{as} (C1F ₃)
V ₁₀	1134 d			1143 (206)	ν _{as} (C4C3C5)
V ₁₁	1110 mf	1105	1	1091 (578)	ν(C2-O), ν _s (C1F ₃)
V ₁₂	1074 d	1072	10	1053 (62)	ν(C3-O)
V ₁₃	1029 d	1027	10	983 (60)	ν(C3-C6)
V ₁₄	848 md	849	17	855 (20)	δ(O=C-O) ν _s (C1F ₃)
V ₁₅	764 d			764 (15)	δ(C1C2(O)O)
V ₁₆	755 d	753	93	758 (20)	δ(C1F ₃), δ(C6F ₃) _{fuera de fase}
V ₁₇				737 (14)	δ(C1F ₃), δ(C6F ₃) _{en fase}
V ₁₈	677 d	677	6	681 (25)	δ(C3(C4C5)) _{wag}
V ₁₉	575 md	580	6	581 (1)	δ(C3(C4C5)) _{sci}
V ₂₀				571 (1)	δ(C3(C4C5)) _{twist} , δ _{as} (C1F ₃)
V ₂₁	560 md	561	11	564 (1)	δ _s (C1F ₃), δ _s (C6F ₃)
V ₂₂				556 (5)	δ _{as} (C1F ₃), δ(C6F ₃), δ(C3(C4C5)) _{sci}
V ₂₃	530 md			517 (6)	δ _{as} (C1F ₃)
V ₂₄				483 (2)	δ(C3(C4C5)) _{twist}
V ₂₅				455 (1)	ρ(C3(C4C5))
V ₂₆	425 md	426	11	425 (8)	-
V ₂₇				407 (2)	ρ(C3(C4C5)), δ(C1C2(O)O), δ _s (C1F ₃)
V ₂₈		371	6	393 (6)	ρ(C6F ₃)
V ₂₉		320	13	328 (4)	ρ(C3(C4C5)), ρ(C1F ₃)
V ₃₀				318 (1)	ρ(C1F ₃)
V ₃₁		291	1	289 (5)	ρ(C1F ₃)
V ₃₂		243	29	241 (10)	δ(C2-O-C3)
V ₃₃		219	21	210 (<1)	-
V ₃₄		209	10	194 (2)	δ(C1-C2-O)
V ₃₅		135	54	144 (3)	-
V ₃₆				130 (2)	-
V ₃₇				123 (4)	-
V ₃₈				102 (2)	-
V ₃₉				79 (<1)	τ((O)C-OC3)
V ₄₀				48 (<1)	τ(C6F ₃ -C3C5)
V ₄₁				42 (<1)	τ(C1F ₃ -C(O))
V ₄₂				30 (<1)	τ(C1C2-OC3)

^[a]Intensidad de bandas: mf, muy fuerte; f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil; h, hombro. ^[b]Intensidades relativas entre paréntesis. ^[c]Frecuencias (cm⁻¹) e intensidades entre paréntesis (km mol⁻¹) calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(d). ^[d]ν, δ, ρ y τ representan modos de estiramiento, deformación, rocking y torsión.

8.8 Espectros de Masas y Fotoelectrónico (HeI) de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$.

Los espectros de masas por ionización HeI y fotoelectrónico HeI de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ en estado gaseoso se muestran en las Figuras 8.16 y 8.17, respectivamente. Los valores de energías de ionización experimentales (EI en eV), las energías de ionización verticales calculadas al nivel OVGF/6-311+G(d) (E_v en eV), los orbitales moleculares y los caracteres moleculares son resumidos en la Tabla 8.5. Los valores calculados de E_v corresponden a la conformación más estable, *gauche*, ya que las diferencias energéticas con la segunda conformación estable (*syn*) son pequeñas como para observarse con la resolución empleada. En la Figura 8.18 se muestra la representación de los ocho orbitales moleculares más externos calculados con el modelo B3LYP/6-311+G(d).

El espectro de masas obtenido por la incidencia de radiación de HeI (21,12 eV) presenta como pico base una señal a $m/z = 85$ u.m.a que corresponde al ión CClF_2^+ , acompañada de una señal a $m/z = 87$ u.m.a correspondiente al isótopo ^{37}Cl , con la intensidad relativa esperada de aproximadamente 1/3. Adicionalmente, se observan dos señales intensas a 54 u.m.a y 104 u.m.a que corresponden a los fragmentos $\text{C}(\text{O})\text{CN}^+$ y $\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}^+$. Como en los espectros de masas de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$, en este caso tampoco se observa el ión molecular, sin embargo, los fragmentos observados corroboran la estructura del compuesto y le dan confianza al espectro fotoelectrónico presentado.

El espectro fotoelectrónico de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ (Figura 8.17) es interpretado por comparación con los espectros de los compuestos similares $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ (simetría C_1), $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$ (simetría C_1), $\text{FC}(\text{O})\text{CN}$ (simetría C_s),^[6] $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CN}$ (simetría C_s)^[25], y CHClF_2 (simetría C_s).^[26] La primera banda del espectro observada a 12,00 eV se asigna a la ionización del orbital correspondiente al par libre del átomo de oxígeno (n_o). Esta ionización fue observada a 11,54 y a 11,50 eV en los compuestos $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCO}$ y $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{NCS}$, respectivamente, lo que evidencia un ligero incremento en el carácter inductivo del grupo CN con respecto a los grupos NCO y NCS.

La segunda y tercer banda se observan a 13,19 y 13,71 eV y se atribuyen a las ionizaciones de los orbitales de los pares libres del átomo de cloro (n_{Cl}). Como se comentó en el capítulo anterior, para el CHClF₂ la banda correspondiente a los pares libres degenerados del átomo de cloro se reportó a (12,6 eV) y se asignaron a valores cercanos ionizaciones desde orbitales similares en CClF₂C(O)NCO (12,50 y 12,86 eV) y CClF₂C(O)NCS (12,54 y 12,84 eV).

Por otro lado, la cuarta y quinta banda se observan a 13,91 y 14,24 eV y se atribuyen a ionizaciones desde los orbitales π enlazantes del grupo CN. La diferencia entre estos orbitales radica en la orientación de los mismos. Además, para el caso de compuesto FC(O)CN^[6] las energías de ionización para los orbitales π_{CN} fueron reportados a 13,90 eV (a'') y 14,14 eV (a'), valores muy próximos a los determinados para el compuesto en estudio. La sexta banda resuelta se observa a 15,10 eV y se atribuye a la ionización del orbital σ enlazante del grupo CN (σ_{CN}), mientras que a mayores energías resulta difícil la asignación debido a que las bandas son anchas y no están completamente resueltas. En la Tabla 8.5 se presentan únicamente las seis bandas correspondientes a la fotoionización de los orbitales más externos (HOMOs) de CClF₂C(O)CN.

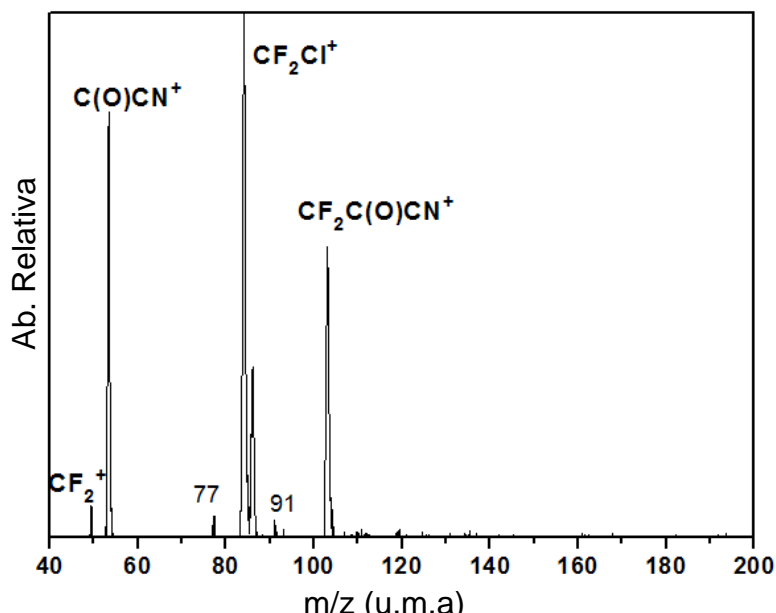


Figura 8.16. Espectro de masas de la fotoionización HeI de CClF₂C(O)CN

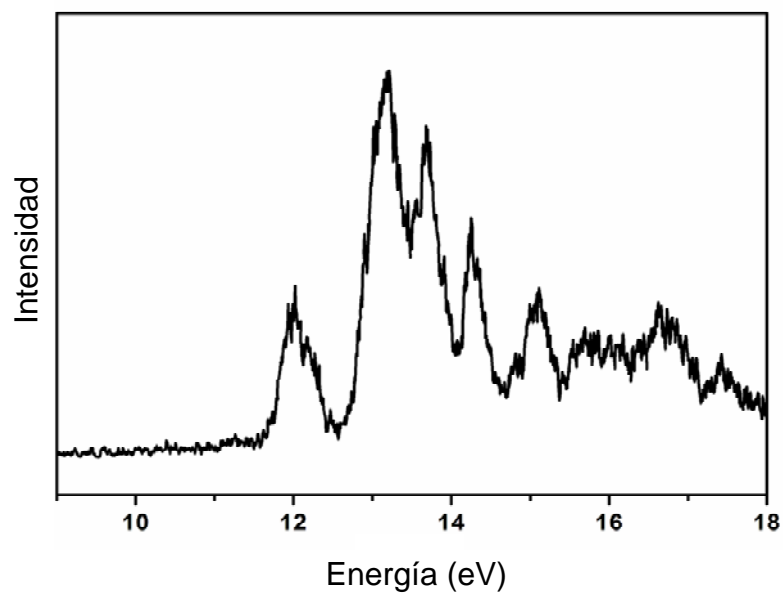


Figura 8.17. Espectro fotoelectrónico HeI de $\text{CCIF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$.

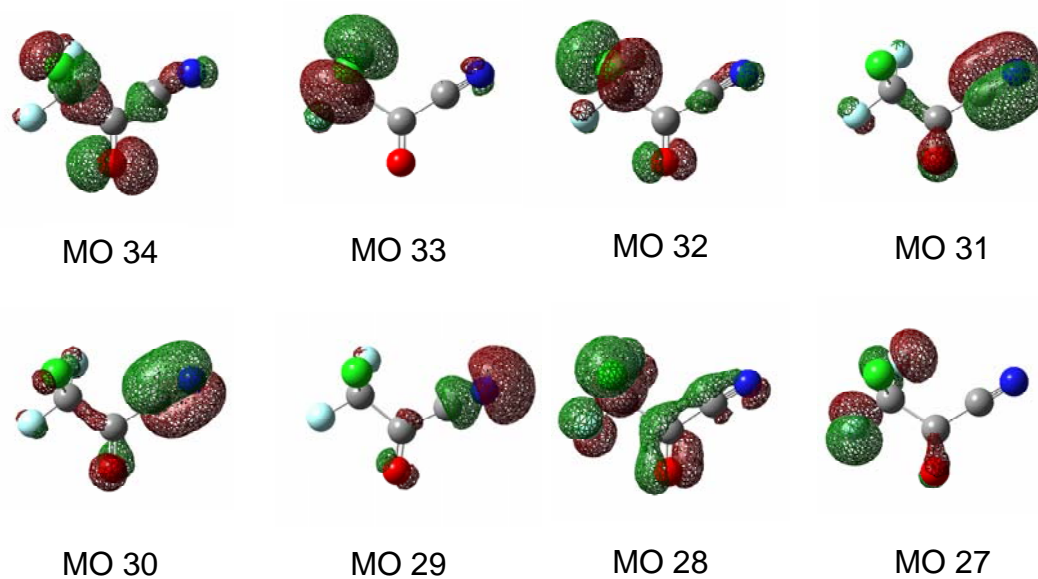


Figura 8.18. Representación esquemática de los ocho orbitales moleculares ocupados de más alta energía (HOMOs) de $\text{CCIF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$, derivados del modelo B3LYP/6-311+G(d).

Tabla 8.5. Energías de ionización experimentales (IE), calculadas (E_v) y orbitales moleculares MO que intervienen en la ionización de CCIF₂C(O)CN.

Banda	EI Exp. (eV)	E_v Calc. (eV)	MO	Carácter
1	12,00	12,40	34	n_O
2	13,19	13,09	33	n_{Cl}
3	13,71	13,35	32	n_{Cl}
4	13,91	13,82	31	π_b (CN)
5	14,24	14,03	30	π_b (CN)
6	15,10	15,27	29	σ_b (CN)

8.9 Espectros de Masas y Fotoelectrónico (HeI) de CCIF₂C(O)OC(CN)₂CCIF₂

Los espectros de masas por ionización HeI y fotoelectrónico HeI de CCIF₂C(O)OC(CN)₂CCIF₂ en estado gaseoso se muestran en las Figuras 8.19 y 8.20, respectivamente. Los valores de energías de ionización experimentales (EI en eV), las energías de ionización verticales calculadas al nivel OVGF/6-311+G(d) (E_v en eV), los orbitales moleculares y los caracteres moleculares se resumen en la Tabla 8.6. Los valores calculados de E_v corresponden a la conformación más estable (*gauche-syn-gauche*), aplicando el mismo concepto que en casos anteriores. Por otro lado, en la Figura 8.21 se muestra la representación de los doce orbitales moleculares más externos derivados del modelo B3LYP/6-311+G(d).

El espectro de masas se caracteriza por presentar como pico base una señal a $m/z = 85$ u.m.a. que corresponde al fragmento CCIF₂⁺. Esta señal se encuentra acompañada de otra de menor abundancia a 87 u.m.a. que corresponde al mismo fragmento pero conteniendo el isótopo de ³⁷Cl. Se observa además otra señal menos abundante a $m/z = 149$ u.m.a. correspondiente al fragmento CCIF₂C(CN)₂⁺ junto con la señal isotópica del ³⁷Cl a 151 u.m.a. La señal poco intensa a $m/z = 113$ u.m.a. corresponde a la generación del catión CCIF₂C(O)⁺ y a mayor relación m/z se observa una señal a 214 u.m.a que corresponde a la pérdida del grupo central C(CN)₂, seguido posiblemente de algún

proceso de reordenamiento. Cabe señalar que los fragmentos observados coinciden con la identidad del compuesto $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$ y dan respaldo al espectro fotoelectrónico mostrado en la Figura 8.20.

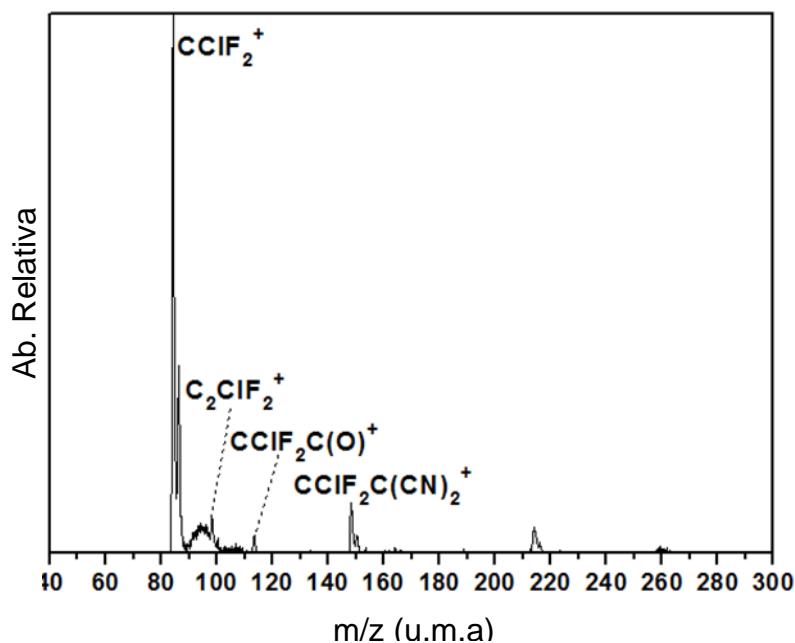


Figura 8.19. Espectro de masas de la fotoionización HeI de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$

El espectro fotoelectrónico de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$ presenta su primera banda a 12,13 eV, la que es atribuida a la ionización de orbitales correspondientes a los pares libres del átomo de oxígeno del carbonilo (n_{O}). Esta energía (EI) resulta próxima a la observada para el compuesto monomérico $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ (12,00 eV), lo que indica la poca influencia de los orbitales vecinos en el compuesto pseudo “dimérico”. La siguiente banda del espectro se caracteriza por ser ancha y solapada, por lo que, no se pudieron determinar claramente todos sus componentes. Sin embargo, por comparación con la información teórica obtenida con el modelo OVGF, fue posible la asignación de algunas de sus bandas.

La segunda y tercer banda del espectro se observan a 12,27 y 13,09 eV y se atribuyen a ionizaciones desde los orbitales correspondientes a los pares libres del átomo de cloro (n_{Cl}) del grupo $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})$. Por otro lado, los cálculos predicen una energía de ionización vertical algo superior (13,21 eV) para los pares libres del átomo de cloro (n_{Cl}) del grupo $\text{CClF}_2\text{C}(\text{CN})_2$, por lo que se espera que esta señal esté solapada

con la banda anterior ubicada a menor energía. Por otro lado, la cuarta banda ubicada a 13,84 eV es asignada al otro par libre del átomo de cloro (n_{Cl}) del grupo (CCIF₂C(CN)₂).

En la región entre 14 y 15 eV se encuentra una serie de bandas correspondiente a ionizaciones de los orbitales enlazantes π y σ de los dos grupos CN y los caracteres orbitales principales atribuidos en cada caso se detallan en la Tabla 8.6. A su vez, a mayores energías se observa una banda ancha que podría contener orbitales correspondientes a los pares libres de los átomos de fluor (n_F) como es el caso de la banda observada a 15,01 eV.

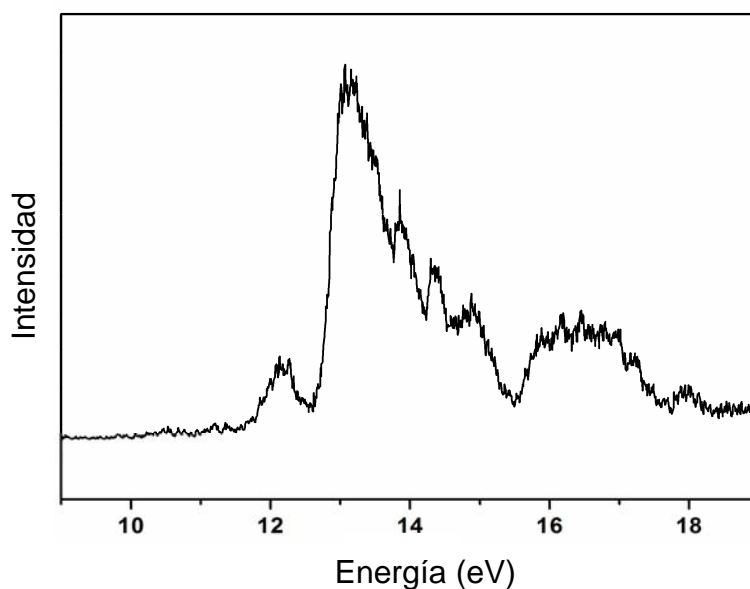


Figura 8.20. Espectro fotoelectrónico HeI de CCIF₂C(O)OC(CN)₂CCIF₂.

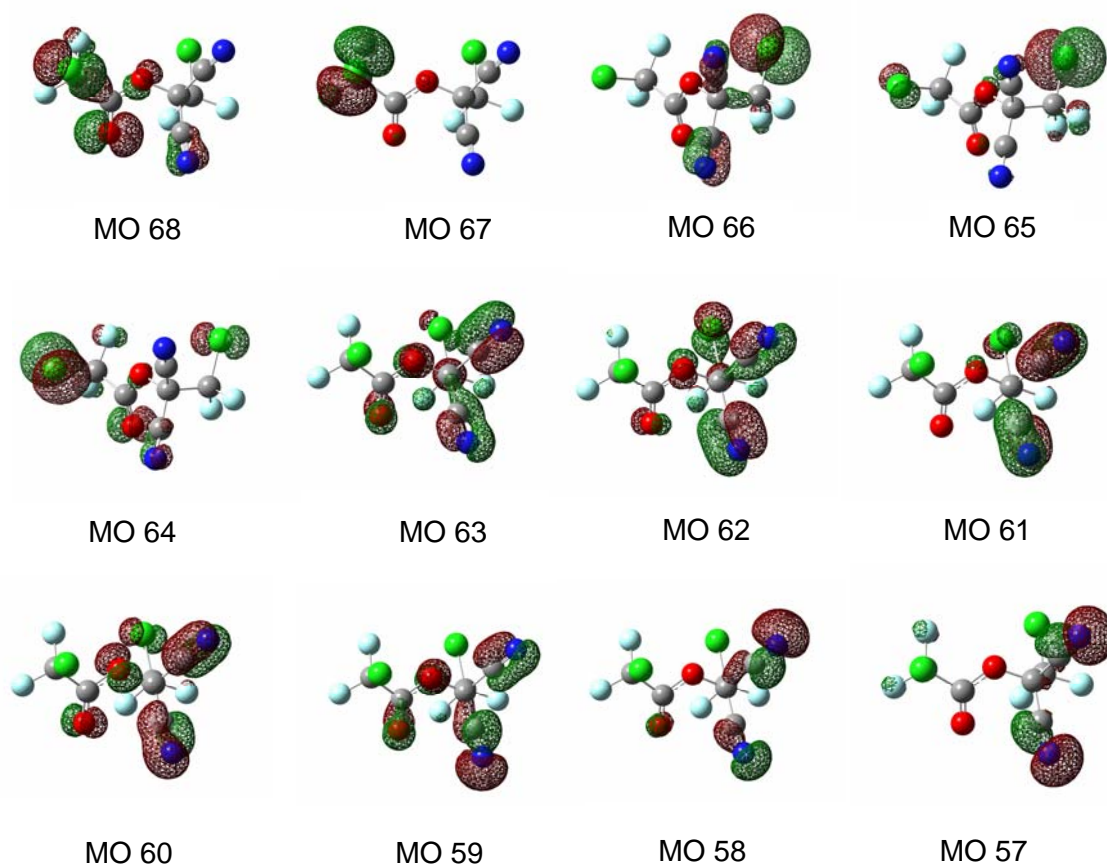


Figura 8.21. Representación esquemática de los doce orbitales moleculares ocupados de mayor energía (HOMOs) de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$, derivados del modelo B3LYP/6-311+G(d).

Tabla 8.6. Energías de ionización (eV) experimentales (IE) y calculadas (E_v), conjuntamente con los orbitales moleculares MO que intervienen en la ionización de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$.

Banda	EI Exp. (eV)	E_v Calc. (eV)	MO	Carácter
1	12,13	12,57	68	n_{O}
2	12,27	12,89	67	$n_{\text{Cl}}(\text{CClF}_2\text{C}(\text{O}))$
3	13,09	13,22	66	$n_{\text{Cl}}(\text{CClF}_2\text{C}(\text{O}))$
4	13,84	13,21	65	$n_{\text{Cl}}(\text{C}(\text{CN})_2\text{CClF}_2)$
		13,57	64	$n_{\text{Cl}}(\text{C}(\text{CN})_2\text{CClF}_2)$
5	14,33	13,66	63	$n_{\text{O}}(\text{C}(\text{O})), n_{\text{O}}(\text{OC})$
		14,13	62	$\pi_{\text{C1N1}}, \pi_{\text{C2N2}}$
6	14,74	14,18	61	π_{C1N1}
		14,60	60	π_{C2N2}
7	14,86	14,93	59	$\sigma_{\text{C1N1}}, \pi_{\text{C2N2}}$
8	15,01	14,95	58	$\sigma_{\text{C1N1}}, \sigma_{\text{C2N2}}$
		15,08	57	n_{F}

8.10 Espectros de Masas y Fotoelectrónico (HeI) de CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃

Los espectros de masas por ionización HeI y fotoelectrónico HeI de CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃ en estado gaseoso se muestran en las Figuras 8.22 y 8.23, respectivamente. Los valores de energías de ionización experimentales (EI en eV), las energías de ionización verticales calculadas al nivel OVGF/6-311+G(d) (E_v en eV), los orbitales moleculares y los caracteres moleculares se presentan en la Tabla 8.7. Los valores calculados de E_v corresponden a la única conformación estable determinada (*syn-syn-anti*). Por otro lado, en la Figura 8.24 se muestra la representación de los doce orbitales moleculares más externos calculados con el modelo B3LYP/6-311+G(d).

El espectro de masas (HeI, 21,21 eV) presenta como pico base la señal a $m/z = 69$ u.m.a que se atribuye al ión CF₃⁺ en similitud a lo observado para el derivado clorado, en el que el pico base se asignó a la especie CClF₂⁺. De igual manera se observan picos a $m/z = 97$ u.m.a y 133 u.m.a que se asignan a los fragmentos CF₃C(O)⁺ y CF₃C(CN)₂⁺, también por comparación con los fragmentos observados para el compuesto clorado (CClF₂C(O)⁺ y CClF₂C(CN)₂⁺). Sin embargo, hay que considerar en el compuesto perflourado la mayor estabilidad de los fragmentos de mayor relación m/z , lo que se traduce en una mayor abundancia de los fragmentos de mayor peso molecular, como es el caso de la señal a 189 u.m.a. que corresponde a la pérdida de tres átomos de fluor y generando el fragmento CF₃C(O)OC(CN)₂C⁺. Los fragmentos observados permiten nuevamente constatar la identidad de la muestra y le da confiabilidad al espectro fotoelectrónico medido casi simultáneamente.

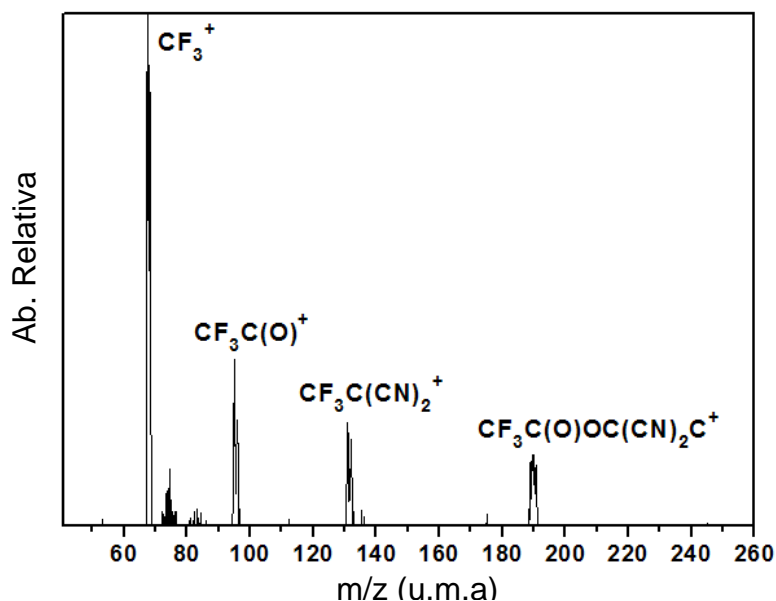


Figura 8.22. Espectro de masas de la fotoionización HeI de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$

La primer banda del espectro fotoelectrónico de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$ (Figura 8.23) se observa a 12,43 eV y se asigna a la ionización de orbitales correspondientes a los pares libres del átomo de oxígeno del carbonílico (n_{O}). La EI correspondiente a los n_{O} fue observada a 12,13 eV en el espectro del compuesto clorado ($\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$), a 12,00 eV en $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ y en el mismo intervalo de energía en los derivados pseudohalogenados que contienen el grupo $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})$, lo que sustenta a esta asignación. Por otro lado, la segunda banda se localiza a 13,65 eV y se atribuye a ionizaciones de los pares libres del otro átomo de oxígeno (C-O-C), aunque con contribuciones considerables de orbitales π enlazantes de los dos grupos CN. Para el caso del compuesto clorado, los cálculos OVGF predijeron una energía de ionización vertical de 13,66 eV para esta misma EI, sin embargo, la señal fue solapada en el espectro experimental por las bandas correspondientes a los pares libres de los átomos de cloro (n_{Cl}) que presentan sus EI en este mismo intervalo.

La tercer y cuarta bandas se localizan a 13,86 y 14,40 eV y están relacionadas con ionizaciones desde orbitales correspondientes a pares libres de los dos átomos de oxígeno n_{O} , sumado el aporte de orbitales π enlazantes de los grupos CN. Las EI para los orbitales σ enlazantes del grupo CN se esperan mayores energías de ionización, por lo que se los asigna a la quinta banda del espectro localizada a 15,18 eV.

La sexta y séptima banda se localizan a 15,71 y 16,11 eV en espectro fotoelectrónico y están de acuerdo con los valores de las energías de ionización vertical, E_v , calculadas con el modelo OVGF (15,73 y 16,28 eV) los que se asignan a las dos primeras ionizaciones de los pares libres de los átomos de flúor (n_F). A mayores energías se esperan también ionizaciones de orbitales correspondientes a los átomos de flúor, sin embargo no se asignan específicamente por falta de resolución de las bandas.

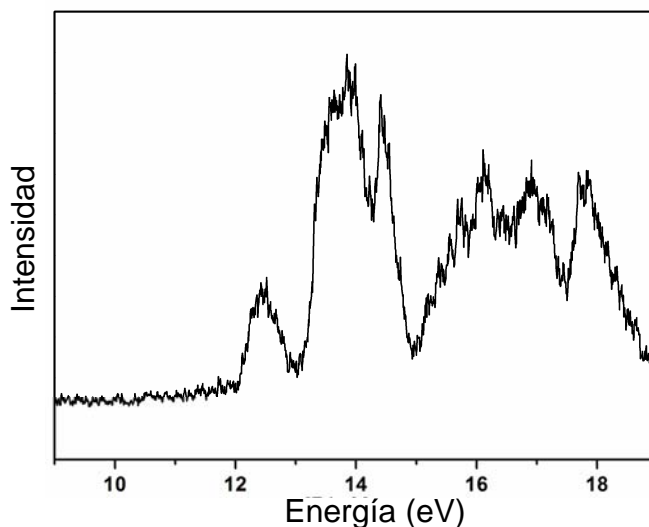


Figura 8.23. Espectro fotoelectrónico HeI de CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃.

Tabla 8.7. Energías de ionización experimentales (IE), calculadas (E_v) y orbitales moleculares MO que intervienen en la ionización de CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃.

Banda	EI Exp. (eV)	E_v Calc. (eV)	MO	Carácter
1	12,43	12,97	60	$n_{O(C=O)}$
2	13,65	13,33	59	$n_{O(O-C)}$
		13,33	58	π_{C1N1}, π_{C2N2}
		13,70	57	π_{C1N1}, π_{C2N2}
3	13,86	13,89	56	$n_{O(C(O))}, n_{O(OC)}, \pi_{C1N1}$
4	14,40	14,21	55	$n_{O(C(O))}, n_{O(OC)}, \pi_{C1N1}$
		14,91	54	$\sigma_{C1N1}, \sigma_{C2N2}$
5	15,18	15,17	53	$\sigma_{C1N1}, \sigma_{C2N2}$
6	15,71	15,73	52	n_F
7	16,11	16,28	51	n_F

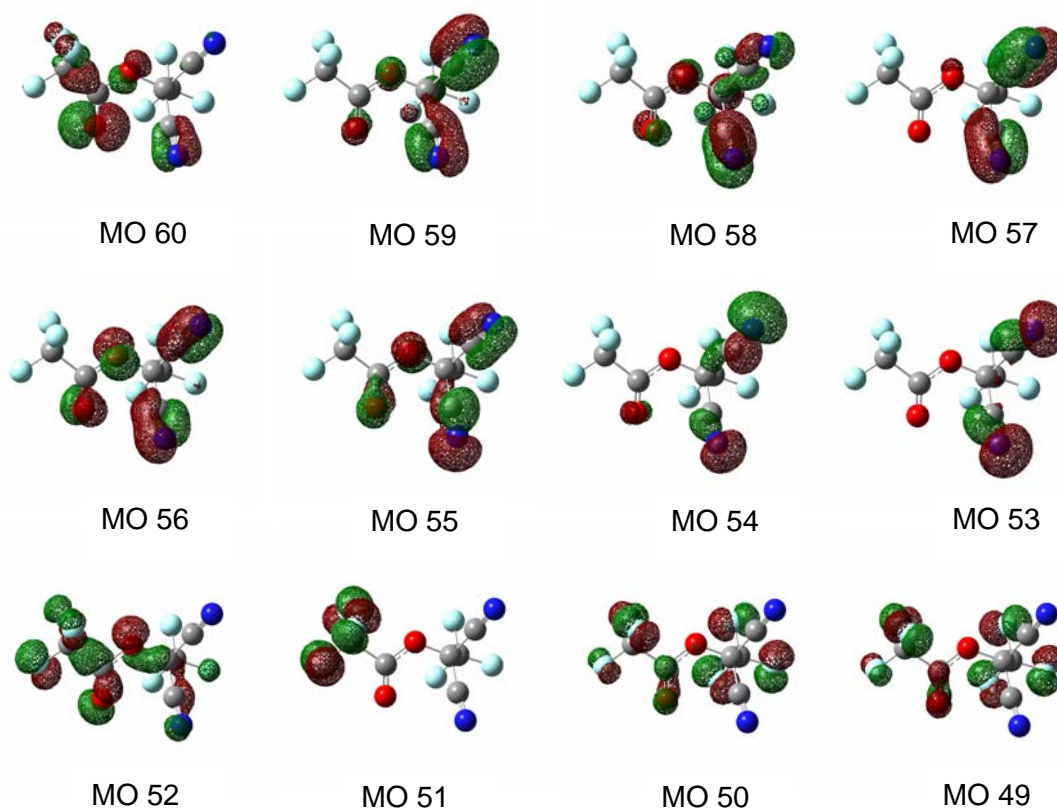


Figura 8.24. Representación esquemática de los doce orbitales moleculares ocupados de mayor energía (HOMOs) de $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$, derivados del modelo B3LYP/6-311+G(d).

8.11 Conclusiones

El derivado pseudohalogenado $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ y el compuesto $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$ fueron sintetizados por primera vez en este trabajo y se los caracterizó junto con el derivado fluorado, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CF}_3$. Los tres compuestos son líquidos a temperatura ambiente y el $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ es el compuesto con mayor presión de vapor de todos los derivados pseudohalogenados estudiados en este trabajo.

La generación del compuesto “dimérico” se postula mediante un mecanismo en tres etapas, en el que inicialmente se forma $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$. Subsecuentemente tiene lugar una nueva sustitución nucleofílica sobre el carbono carbonílico por parte del otro grupo CN, para dar lugar a una especie transitoria tipo cianhidrina. Esta se adiciona a otra molécula de $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{CN}$ para general el compuesto $\text{CClF}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CN})_2\text{CClF}_2$.

Un mecanismo similar se propone para el caso del derivado perfluorado CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃.

El compuesto CClF₂C(O)CN presenta dos mínimos energéticos alrededor del enlaces ClC–C(O), dando origen a dos conformaciones estables (*gauche* y *syn*). Este equilibrio conformacional fue detectado experimentalmente en las fases gaseosa y líquida mediante espectroscopía IR y Raman. Además, la forma *gauche* resultó ser la más estable de manera similar a lo observado para los demás derivados pseudohalogenados, CClF₂C(O)X, estudiados en este trabajo. Por otro lado, el compuesto CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂ presenta cuatro conformaciones posibles, *gauche-syn-gauche*, *gauche-syn-anti*, *syn-syn-gauche* y *syn-syn-anti*, mediante espectroscopia vibracional se determinó que las dos primeras están en equilibrio en fase gaseosa y líquida, mientras que para el caso del compuesto similar fluorado se determinó la posibilidad y la presencia de una única conformación estable, *syn-syn-anti*, en la fase gaseosa y líquida.

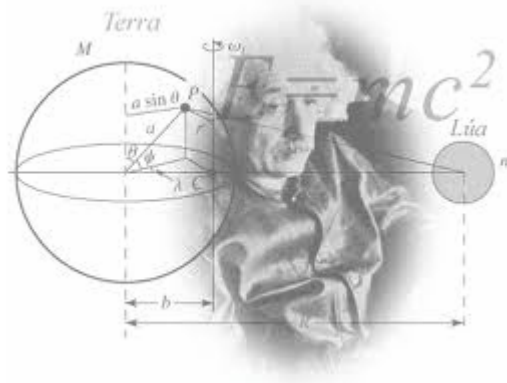
Los espectros fotoelectrónicos determinados para los compuestos CClF₂C(O)CN, CClF₂C(O)OC(CN)₂CClF₂ y CF₃C(O)OC(CN)₂CF₃ fueron asignados considerando la conformación más estable observada en todos los casos. Las energías de ionización verticales determinadas experimentalmente (EI) están en buen acuerdo con las predichas por los cálculos químico cuánticos, utilizando el modelo OVGf. Además, los espectros mostraron ciertas similitudes entre ellos, presentando valores alrededor de 12 eV como primera EI correspondientes a los pares libres del átomo de oxígeno carbonílico (n_O). Adicionalmente, se observó que las EI de los orbitales correspondientes a los pares libres de los átomos de cloro se localizan en el intervalo de energía entre 12 y 14 eV aproximadamente. Por otro lado, las EI de los orbitales enlazantes π y σ del grupo CN se localizan entre 14 y 15 eV, mientras que a mayores energías se asignan EI de los pares libres de los átomos de flúor.

8.12 Referencias

- [1] X.-G. Liu, Y. Wei, M. Shi, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4708.
- [2] W. Lewis-Bevan, R. D. Gaston, J. Tyrrell, W. D. Stork, G. L. Salmon, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 1933.
- [3] C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2016.
- [4] R. Appel, M. Siray, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 785.
- [5] R. Appel, M. Siray, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 807.
- [6] W. Von Niessen, S. G. Fougère, D. Janvier, D. Klapstein, *J. Mol. Struct.* **1992**, *265*, 133.
- [7] W. J. Balfour, S. G. Fourgere, D. Klapstein, *Spectrochim. Acta Part A.* **1991**, *47*, 1127.
- [8] W. Verbeek, W. Sundermeyer, *Ang. Chem. Int. Ed. Eng.* **1967**, *6*, 871.
- [9] R. H. Judge, D. C. Moule, A. Biernacki, M. Benkel, J. M. Ross, J. Rustenburg, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *116*, 364.
- [10] D. J. Clouthier, D. C. Moule, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6259.
- [11] M. Bogey, J. L. Destombes, Y. Vallee, J. L. Ripoll, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *146*, 227.
- [12] A. G. Császár, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 361.
- [13] J. Karolczak, D. J. Clouthier, R. H. Judge, D. C. Moule, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *147*, 61.
- [14] M. Born, S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17662.
- [15] B. E. Tate, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5575.
- [16] A. E. Ardis, S. J. Averill, H. Gilbert, F. F. Miller, R. F. Schmidt, F. D. Stewart, H. L. Trumbull, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1305.
- [17] W. Lidy, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1491
- [18] J. A. Gómez, *Tesis Doctoral. Universidad de la Plata, Argentina* **2008**.
- [19] L. Pirani, *Tesis de Licenciatura. Universidad de la Plata, Argentina* **2007**.
- [20] M. F. Erben, R. Boese, H. Willner, C. O. Della Védova, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 4917.
- [21] M. Bodenbinder, S. E. Ulic, H. Willner, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6441.
- [22] A. A. El-Bindary, P. Klæboe, C. J. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 73.
- [23] G. O. Braathen, A. Gatial, P. Klæboe, C. J. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 67.
- [24] L. A. Ramos, S. E. Ulic, R. M. Romano, M. F. Erben, C. W. Lehmann, E. Bernhardt, H. Beckers, H. Willner, C. O. Della Védova, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11142.
- [25] S. Katsumata, K. Tabayashi, T. Sugihara, K. Kimura, *J. Electron Spectros. Relat. Phen.* **2000**, *113*, 49.
- [26] T. Cvitas, H. Gusten, L. Klasinc, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 2687.

CAPITULO 9

Conclusiones Generales

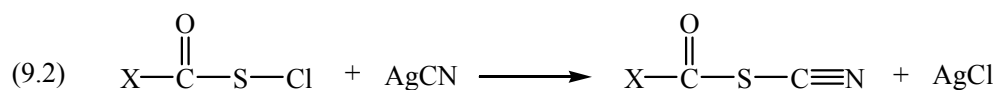
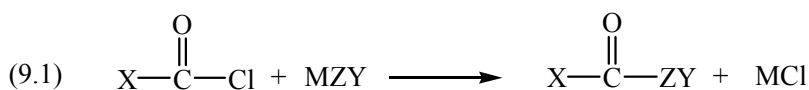


➤ Introducción

En el presente trabajo de tesis doctoral se presentó la obtención y caracterización de compuestos carbonílicos que contienen grupos pseudohalógenos, XC(O)ZY ($\text{X} = \text{SCN}$, NCS , NCO , N_3 y CN). Las características y conclusiones puntuales de cada uno de estos sistemas se desarrollaron en cada capítulo, mientras que en éste se evalúan los objetivos planteados y se generalizan las propiedades más salientes de todo el grupo, con mayor énfasis en la sistematización de sus propiedades. En la Tabla 9.1 se presenta un resumen de las principales propiedades físicas, espectroscópicas y fotoquímicas de los compuestos estudiados.

➤ Síntesis

El método de obtención de los compuestos consistió en el aprovechamiento de la capacidad nucleofílica de los grupos pseudohalógenos en la sustitución sobre el grupo carbonílico (ecuaciones 9.1 y 9.2). Para ello resultó principalmente adecuada, la reacción entre cloruros de acilo (XC(O)Cl) y sales pseudohalogenadas (MZY , covalentes e iónicas).



Para el caso de los grupos bidentados SCN y OCN , el ataque nucleofílico al $\text{C}=\text{O}$ se realiza a través del átomo de nitrógeno dando lugar a los isotiocianatos e isocianatos carbonílicos. Por ello, la obtención de los tiocianatos halógenocarbonílicos, XC(O)SCN , se realizó utilizando como precursores compuestos sulfenilcarbonílicos, XC(O)SCl y cianuros metálicos MCN , especialmente AgCN . Sin embargo, este último método no fue exitoso para el caso de tiocianatos con $\text{X} = \text{CF}_3$ y CClF_2 y este hecho está relacionado con el menor efecto inductivo de estos grupos sobre el $\text{C}=\text{O}$, lo que favorece el reordenamiento para la formación de los isotiocianatos, XC(O)NCS , termodinámicamente más estables.

Por otro lado, debido a la sensibilidad de estos compuestos a la humedad y/o temperatura (en algunos casos) resultó necesario llevar a cabo las reacciones de obtención, purificación y almacenamiento en sistemas evacuados y en ciertas ocasiones a baja temperatura. Además, las síntesis pueden realizarse en fase heterogénea, lo que facilita la purificación de los productos y evita el uso de solventes minimizando la complejidad del sistema, el gasto de reactivos y la contaminación ambiental.

➤ **Propiedades Físicas**

Los compuestos XC(O)ZY obtenidos son todos líquidos a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$), con presiones de vapor (P_v) que dependen de los sustituyentes X y ZY (Tabla 9.1). Los grupos pseudohalógenos, $\text{ZY} = \text{-NCS}$, -NCO , -N_3 y -CN , unidos al grupo $\text{CClF}_2\text{C(O)-}$ generan compuestos, cuyas presiones de vapor varían de la siguiente manera: $P_{v(\text{CN})} > P_{v(\text{NCO})} > P_{v(\text{N}_3)} > P_{v(\text{NCS})}$. El compuesto más volátil, sintetizado en este trabajo resulta ser el $\text{CClF}_2\text{C(O)CN}$, con un punto de ebullición de $35\text{ }^\circ\text{C}$. En el caso de los isómeros de enlace, tiocianatos e isotiocianatos de fluoro- y cloro-carbonilo, XC(O)SCN y XC(O)NCS , la $P_{v(\text{NCS})}$ es mayor que la $P_{v(\text{SCN})}$, que se explica por las interacciones electrostáticas entre los átomos de nitrógeno terminales del grupo tiocianato con los átomos de carbono del carbonilo ($\text{SCN}\cdots\text{C(O)}$) en los XC(O)SCN . En efecto, en los compuestos similares decarbonilados, XSCN y XNCS , la mayor volatilidad le corresponde a los tiocianatos.

La mayoría de los compuestos sintetizados no son estables en fase líquida si son expuestos al ambiente. Esta inestabilidad se debe principalmente a que son susceptibles a las reacciones de hidrólisis, por lo que es necesario que sean manipulados y almacenados en recipientes de vidrio sellados al vacío. Además, algunos de estos compuestos son inestables en estado líquido incluso en vacío cuando se mantienen a temperatura ambiente. Esto fue observado especialmente en el caso de FC(O)SCN y ClC(O)SCN determinándose que a temperatura ambiente evolucionan hacia sus isómeros constitucionales FC(O)NCS y ClC(O)NCS , respectivamente, como también a especies más simples (OCS , C(O)F_2 , C(O)Cl_2 y $(\text{SCN})_n$). Por otro lado, todos los compuestos, excepto el $\text{CClF}_2\text{C(O)N}_3$, resultan ser estables en fase gaseosa, incluso si son calentados hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 9.1. Principales propiedades físicas, espectroscópicas y fotoquímicas de compuestos carbonílicos pseudohalogenados y relacionados.

Compuesto	Pf (°C)	Peb (°C)	P _v ^{25°C} (torr)	¹⁹ F RMN (ppm)	¹³ C RMN (ppm)	UV-vis λ _{max} (nm)	Conformaciones ^[d]	v(C=O) ^{gas} (cm ⁻¹)	EI (ev)	Productos Fotólisis
FC(O)SCN	-40	184	27	-50.2	153,7 (d, 374,5 Hz; C=O) 104,8 (d, 6,8 Hz; SCN)	λ ₁ = 198	(2) <i>syn; anti</i>	1867 (<i>syn</i>) 1845 (<i>anti</i>)	-	FSCN + CO FCN + OCS
FC(O)NCS	-73 ^[a]	64 ^[a]	155 ^[a]	-16.0	138,6 (d, 299,1 Hz; C=O) 154,7 (d, 17,3 Hz; NCS)	λ ₁ < 190 λ ₂ = 260	(2) <i>syn; anti</i>	1854 (<i>anti</i>) 1837 (<i>syn</i>)	-	FCN + CO FCN + CO + S FC(O)SCN
ClC(O)SCN	-6	-	6 (15°C)	-	158,9 (s, C=O) 105,6 (s, SCN)	λ ₁ < 190 λ ₂ = 218	(2) <i>syn; anti</i>	1819 (<i>syn</i>) 1780 (<i>anti</i>)	-	ClSCN + CO ClC(O)NCS
ClC(O)NCS	-89 ^[b]	115	21	-	140,5 (s, C=O) 154,2 (s, NCS)	λ ₁ = 197 λ ₂ = 262	(2) <i>syn; anti</i>	1804 (<i>anti</i>) 1769 (<i>syn</i>)	-	ClSCN + CO
CH ₃ C(O)NCS	-	131 ^[c]	8	-	-	λ ₁ = 204 λ ₂ = 264	(2) <i>syn-syn</i>	1762	9,75 ^[e]	CH ₂ C(O) + HSCN
CF ₃ C(O)NCS	-	-	110	-77,0	-	λ ₁ = 197 λ ₂ = 274	(2) <i>syn-syn</i>	1775 (<i>syn-anti</i>) 1753 (<i>syn-syn</i>)	-	CF ₃ NCS + CO
CClF ₂ C(O)NCS	-85	121	20	-64,6	155,3 (t, 36,9 Hz; C=O) 152,2 (s, NCS)	λ ₁ = 199 λ ₂ = 274	(4) <i>gauche-syn</i> <i>gauche-anti</i>	1774	10,43	CClF ₂ NCS + CO
CClF ₂ C(O)NCO	-83	82	95	-65,8	117,9 (t, 302,9 Hz; CClF ₂) 157,6 (t, 37,3 Hz; C=O)	λ ₁ = 197 λ ₂ = 256	(4) <i>gauche-syn</i> <i>gauche-anti</i>	1783	11,54	CClF ₂ NCO + CO
CClF ₂ C(O)N ₃	-64	-	18 (-1 °C)	-65,7	131,4 (s, NCO) 117,9 (t, 301,5 Hz; CClF ₂) 166,1 (t, 34,4 Hz; C=O) 117,2 (t, 299,3 Hz; CClF ₂)	λ ₁ = 192 λ ₂ = 228	(4) <i>gauche-syn</i> <i>syn-syn</i> (?)	1759	-	CClF ₂ NCO + N ₂
CClF ₂ C(O)CN	-75	35	503	-69,5	159,4 (t, 40,3 Hz; C=O) 118,2 (t, 301,1 Hz; CClF ₂) 108,6 (s, CN)	λ ₁ < 190 λ ₂ = 318	(2) <i>gauche</i> <i>syn</i>	1763	12,00	-
CClF ₂ C(O)OC(CN) ₂ CClF ₂	-40	167	5	-64,2 -64,9	155,0 (t, 39,5 Hz; C=O) 122,4 (t, 302,9 Hz; CClF ₂) 115,8 (t, 300,4 Hz; CClF ₂) 105,9 (s, (CN) ₂)	λ ₁ < 190 λ ₂ = 219	(4) <i>gauche-syn-gauche</i> <i>gauche-syn-anti</i>	1831	12,13	-
CF ₃ C(O)OC(CN) ₂ CF ₃	-21	81	59	-73,8 -75,5	66,8 (t, 36,6 Hz; O-C-(CN) ₂) 153,6 (c, 49,0 Hz; C=O) 118,6 (c, 289,1 Hz; CF ₃) 113,8 (c, 285,8 Hz; CF ₃) 105,3 (s, (CN) ₂) 62,6 (c, 41,3 Hz; O-C-(CN) ₂)	λ ₁ < 190 λ ₂ = 217	(1) <i>syn-syn-anti</i>	1838	12,43	-

^[a]Ref. 2 (capítulo 3). ^[b]Ref. 3 (capítulo 4). ^[c]Ref. 5 (capítulo 6). ^[d]Número de conformaciones estables posibles entre paréntesis. Las denominaciones corresponden a los conformeros observados y la subrayada es la de menor energía. ^[e]Ref. 4 (capítulo 6).

➤ Propiedades Estructurales y Conformacionales

Los compuestos estudiados, XC(O)ZY ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{CF}_3$ y CClF_2 ; $\text{ZY} = \text{SCN}, \text{NCS}, \text{NCO}, \text{N}_3$ y CN), se caracterizan por presentar estructuras con geometrías definidas principalmente por los ángulos diedros alrededor de los enlaces $\text{ClF}_2\text{C}-\text{C(O)}$ y $(\text{O})\text{C}-\text{ZY}$. Las distintas espectroscopias empleadas y el soporte de los cálculos químico cuánticos permite determinar que todos estos compuestos presentan un equilibrio conformacional en fase gaseosa y líquida.

Los tiocianatos, FC(O)SCN y ClC(O)SCN , presentan estructuras con simetría C_s y conformaciones estables *syn* ($\phi(\text{OC-SC}) = 0^\circ$) y *anti* ($\phi(\text{OC-SC}) = 180^\circ$) alrededor del enlace $(\text{O})\text{C}-\text{S}$ (Figura 9.1), resultando la forma *syn* la de menor energía, en los dos casos, como lo observado para los tioésteres XC(O)SY . Sin embargo, los cálculos químico-cuánticos predicen para el caso de $\text{CH}_3\text{C(O)SCN}$ la forma *anti* como la más estable, pero desafortunadamente no pudo obtenerse con los métodos de síntesis usados. En términos generales, la simetría C_s estaría favorecida por la deslocalización electrónica entre el $\text{C}=\text{O}$ y el par libre de simetría π del átomo de azufre (efecto mesomérico), mientras que la preferencia conformacional de la forma *syn* se interpreta por el efecto anomérico generalizado, a través del balance energético entre las interacciones entre los pares libres σ ($\text{lp}\sigma_s$) del átomo de azufre y los orbitales antienlazantes $\sigma^*_{\text{C}=\text{O}}$ y $\sigma^*_{\text{C-X}}$.

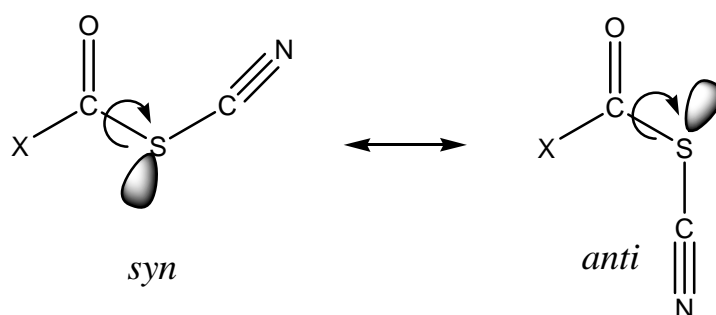


Figura 9.1. Esquema de las conformaciones estables alrededor del enlace $(\text{O})\text{C}-\text{S}$ en compuestos XC(O)SCN .

Para el caso de los isotiocianatos, XC(O)NCS ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{CF}_3$ y CClF_2), se determinó que sus estructuras también presentan dos orientaciones estables (*syn* y *anti*) alrededor del enlace $(\text{O})\text{C}-\text{N}$, resultando la preferida la forma *syn*, excepto cuando

X = Cl. El porcentaje calculado para la segunda forma estable oscila entre 25 y 35 % según el sustituyente y esta de acuerdo con los resultados experimentales. Además, se determinó para X = CH₃, CF₃ y CClF₂ que las formas de mínima energía alrededor del enlace C–C(O) corresponden a orientaciones en las que un átomo de hidrógeno o flúor eclipsa al grupo carbonilo (Figura 9.2). En el caso de X = CClF₂ se encontró también una segunda forma estable (de mayor energía) en la que el átomo de cloro eclipsa al enlace C=O.

En el caso de CClF₂C(O)NCO y CClF₂C(O)N₃, se observa un comportamiento conformacional similar al observado para los isotiocyanatos. Las orientaciones *syn* y *anti* alrededor del enlace (O)C–N resultan ser mínimos energéticos estables, sin embargo, para la forma de mayor energía (*anti*) se calcularon valores de 1 y 4 kcal mol⁻¹, respectivamente, por lo que esta segunda forma no fue observada en la azida. En relación a la orientación alrededor del enlace C–C(O), las estructuras estables se generan de igual manera cuando un átomo de flúor o cloro eclipsan al carbonilo. Este hecho fue observado también para el CClF₂C(O)CN cuya estructura está definida únicamente por la geometría alrededor del enlace ClC–C(O).

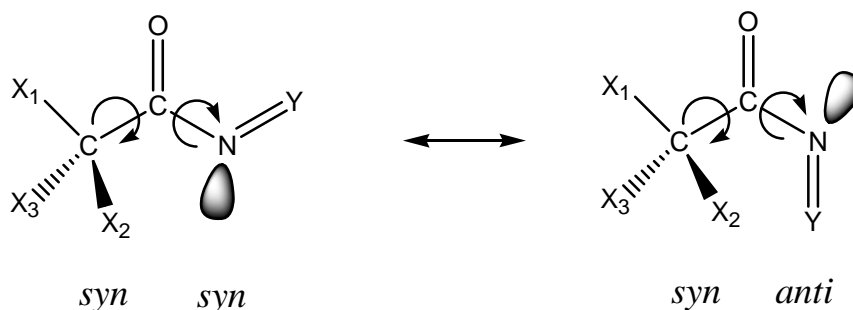


Figura 9.2. Esquema de las conformaciones estables alrededor de los enlaces C–C(O) y (O)C–N en compuestos del tipo CX₃C(O)NY (X₁ = H, F, Cl; Y = CO, CS y N₂).

La estabilidad de las formas *syn* y *anti* alrededor del enlace (O)C–N, en los compuestos del tipo CX₃C(O)NY podría interpretarse de manera similar a lo expuesto para los tiocyanatos carbonílicos, es decir a través del efecto anomérico generalizado producido por las interacciones entre los pares libres σ del átomo de nitrógeno y los orbitales antienlazantes $\sigma^*_{C=O}$ y σ^*_{C-C} .

➤ Isomería Rotacional y de Enlace

Como se comentó anteriormente, las estructuras de los compuestos estudiados se caracterizaron principalmente por las geometrías generadas por la rotación alrededor de los enlaces C-C(O) y (O)C-Z y particularmente interesantes resultan las barreras de rotación interna involucradas, especialmente para $Z = S$ (tiocianatos) y $Z = N$ (isotiocianatos, isocianatos y azidas) (Figura 9.3). Las menores barreras de rotación calculadas alrededor del enlace C-N corresponden a los isotiocianatos y fueron consideradas como las responsables de la inusual interconversión observada entre los conformeros *anti* \rightarrow *syn* de FC(O)NCS y *syn* \rightarrow *anti* de ClC(O)NCS, aislados en matrices de argón a temperaturas criogénicas. Las energías de activación, E_a , determinadas experimentalmente para dicho proceso de interconversión en condiciones de matriz ($E_a = 0,26 \pm 0,04$ kcal mol⁻¹ en Ar entre 14,0 – 18,0 K y $E_a = 0,53 \pm 0,05$ kcal mol⁻¹ en N₂ entre 13,5 – 15,5 K), concuerdan con los valores calculados, lo que además valida la determinación de energías de activación por medidas de espectros IR en función del tiempo.

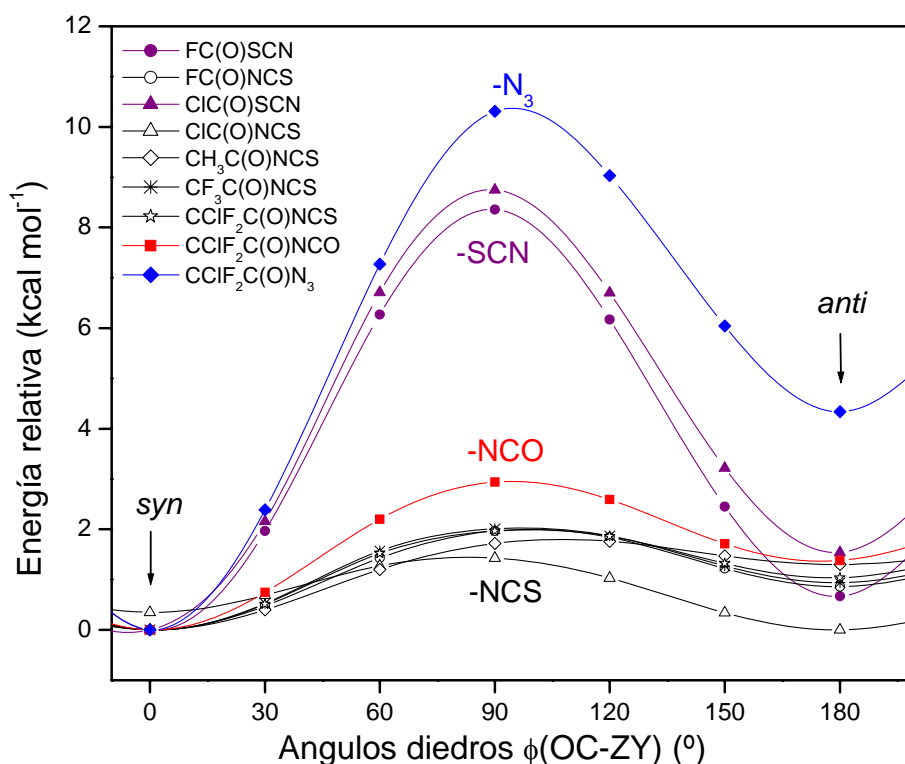


Figura 9.3. Curvas de energía potencial para compuestos XC(O)ZY en función de la variación del ángulo diedro $\phi(OC-ZY)$ ($Z = S, N; Y = CN, CO, CS$ y N_2) obtenidas con el modelo B3LYP/6-311+(3df).

El proceso de isomería rotacional observado en condiciones de matriz pudo ser revertido fotolíticamente para el FC(O)NCS (*syn* → *anti*) y ClC(O)NCS (*anti* → *syn*) utilizando radiación UV-visible. Esto puede interpretarse en términos de un proceso de isomerización asistida fotoquímicamente (randomización), en el que los compuestos absorben fotones de luz y pasan a estados electrónicos excitados, con posterior decaimiento al estado electrónico fundamental, poblando indistintamente las dos conformaciones estables, *syn* y *anti*, si se supone la ortogonalidad entre los estados electrónicos fundamental y excitado (Figura 9.4). Este proceso no está condicionado por la magnitud de las barreras de rotación interna y también fue observado en los compuestos con barreras de rotación mayores, FC(O)SCN y ClC(O)SCN (*syn* → *anti*).

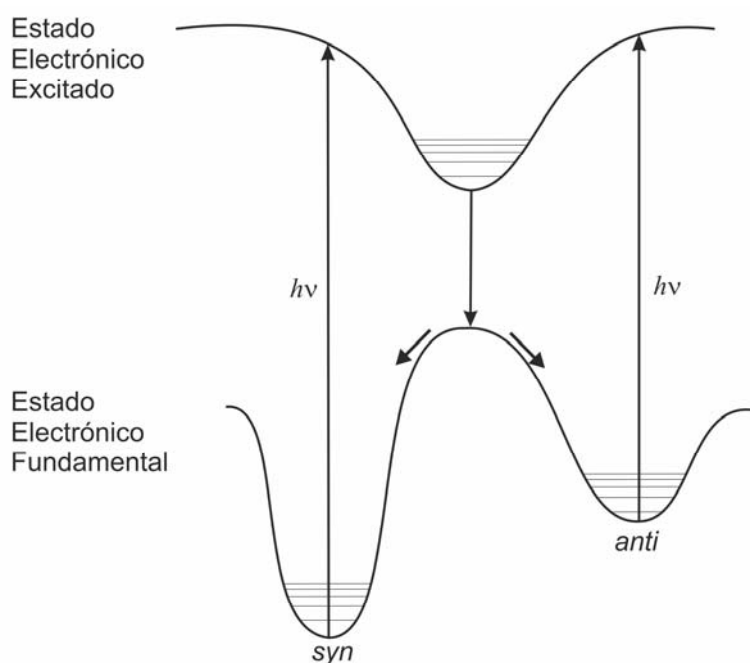


Figura. 9. 4. Representación del proceso de isomerización rotacional producido por fotólisis con radiación UV – visible (Randomización) en condiciones de matriz a bajas temperaturas.

Por otro lado, se determinó que los tiocianatos de carbonilo, RC(O)SCN son inestables a temperatura ambiente y evolucionan a sus isómeros de enlace los isotiocianatos, XC(O)NCS. Para la isomerización FC(O)SCN → FC(O)NCS se determinó que la constante de velocidad del proceso depende marcadamente de la naturaleza del solvente y de factores que catalizan la conversión, lo que permite proponer un mecanismo de reacción de desplazamiento bimolecular (S_N2). La isomerización ClC(O)SCN → ClC(O)NCS también fue evaluada desde el punto de vista

cinético, pero las reacciones competitivas observadas limitaron la caracterización del proceso y la postulación de un mecanismo de reacción. Cabe señalar que la isomerización fue inducida en condiciones de matriz, $\text{ClC(O)SCN} \rightarrow \text{ClC(O)NCS}$, a través de un proceso fotolítico utilizando radiación UV-visible. Resulta interesante notar que la isomerización en condiciones similares fue revertida para el sistema fluorado $\text{FC(O)NCS} \rightarrow \text{FC(O)SCN}$, con radiación de 193 nm (láser ArF).

➤ Energías de Ionización

Las energías de ionización de los compuestos cuyos espectros fotoelectrónicos HeI fueron determinados, se presentan en la Figura 9.5. La primera energía de ionización de esta serie de compuestos se asigna a los orbitales HOMO, correspondientes en casi todos los casos a los orbitales de los pares libres del átomo de oxígeno (n_{O}), excepto para el caso de $\text{CClF}_2\text{C(O)NCS}$, que se asigna al orbital antienlazante del grupo NCS ($\pi_{\text{nb (NCS)}}$, 10,43 eV), caracterizado principalmente por los pares libres del átomo de azufre. Para el caso de $\text{CClF}_2\text{C(O)NCO}$, la segunda energía de ionización se asigna al orbital homólogo ($\pi_{\text{nb (NCO)}}$, 12,10 eV), lo que está de acuerdo con la mayor electronegatividad del grupo NCO.

Los orbitales correspondientes a los pares libres de los átomos de cloro (n_{Cl}) están caracterizados por energías de ionización entre 12,27 y 13,84 eV, mientras que las energías de ionización atribuidas a los orbitales enlazantes del grupo CN ($\pi_{\text{b (CN)}}$) se localizan entre 14,24 y 14,74 eV. A mayores energías de ionización se asignan principalmente los orbitales correspondientes a los pares libres de los átomos de flúor. Cabe señalar que las energías de ionización, EI, reportadas para grupos o compuestos similares se localizan en estas mismas regiones del espectro, lo que respalda las asignaciones presentadas en este trabajo.

La determinación casi simultánea de los espectros de masas por fotoionización utilizando una energía de 21,21 eV (HeI), además de confirmar la identidad de los compuestos, permitió la identificación de fragmentos iónicos que se caracterizan principalmente por la ruptura de los enlaces contiguos al grupo C=O. Esto se produciría

por la salida de los electrones de los orbitales ocupados más externos (HOMOs) que se asignaron principalmente a los orbitales n_O del carbonilo.

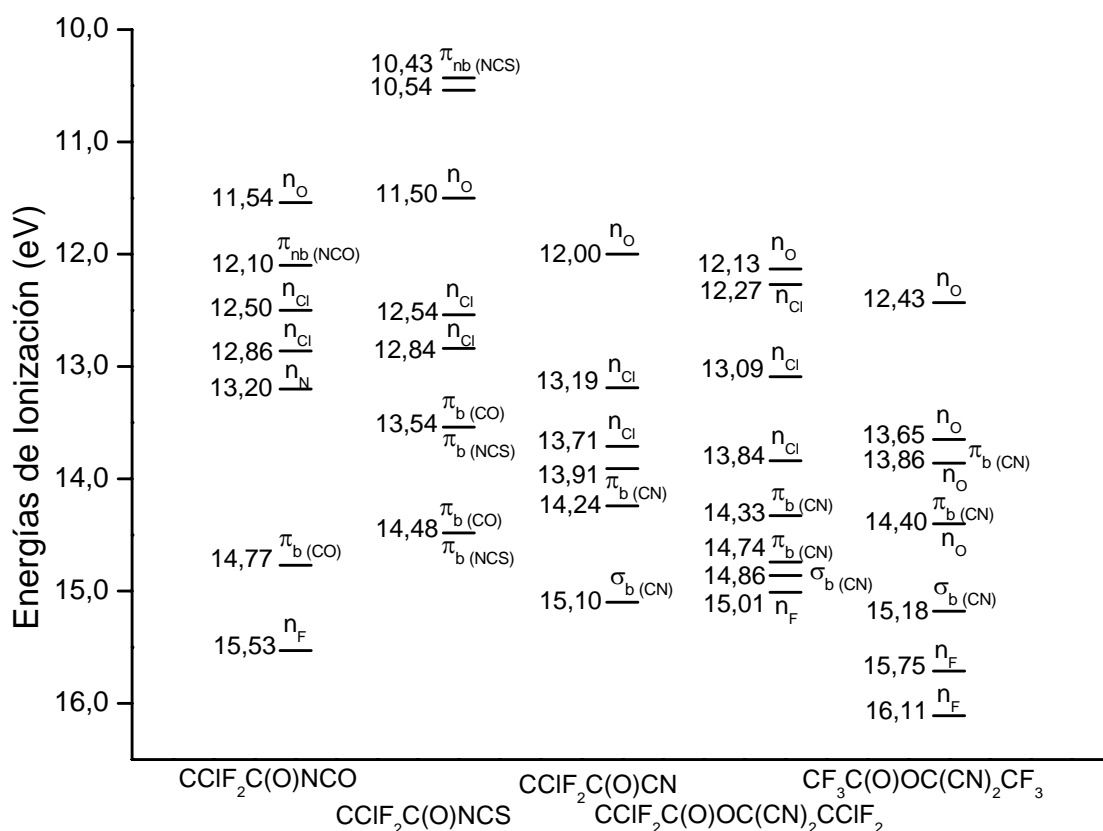


Figura. 9. 5. Diagrama de correlación de energías de ionización.

➤ Fotólisis y Pirólisis

Los espectros UV – visibles de los compuestos carbonílicos pseudohalogenados mostraron que estos presentan transiciones electrónicas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ entre 190 y 300 nm aproximadamente. Por ello, para la evaluación del comportamiento fotoquímico de las especies aisladas en matriz de argón a bajas temperaturas se irradió dentro de esa región con luz proveniente de lámparas de Hg-Xe de alta presión ($200 \leq \lambda \leq 800$; nm) y de un láser de Ar/F (193 nm). La fotólisis efectivamente provocó la evolución de las especies a otros compuestos, los que fueron identificados utilizando la espectroscopia IR. La generación de los mismos se puede explicar mediante cuatro canales de evolución fotoquímica (Figura 9.6).

El canal (a) resulta el más observado y consiste en la decarbonilación de la molécula, acompañada de la generación de especies inter-pseudohalógenas (YZ) como FSCN, ClSCN, CF₃NCS, CClF₂NCS, CClF₂NCO. Para el caso de ClC(O)SCN y FC(O)NCS se observó otro canal alternativo (b) que consistió en el reordenamiento de los grupos tiocianato e isotiocianato para formar sus isómeros constitucionales o de enlace. Para el caso del isotiocianato, en el que R = CH₃ (CH₃C(O)NCS) se observó la formación de cetena y HSCN y se corresponde con un mecanismo (c) que fue observado previamente en la fotólisis de compuestos que contienen el grupo acetilo. El canal (d) se observó exclusivamente para el caso de la azida y se produce por la pérdida de una molécula de nitrógeno con la generación del radical nitreno, RC(O)N·, el que se estabiliza mediante el reordenamiento de Curtius generando el isocianato correspondiente RNCO.

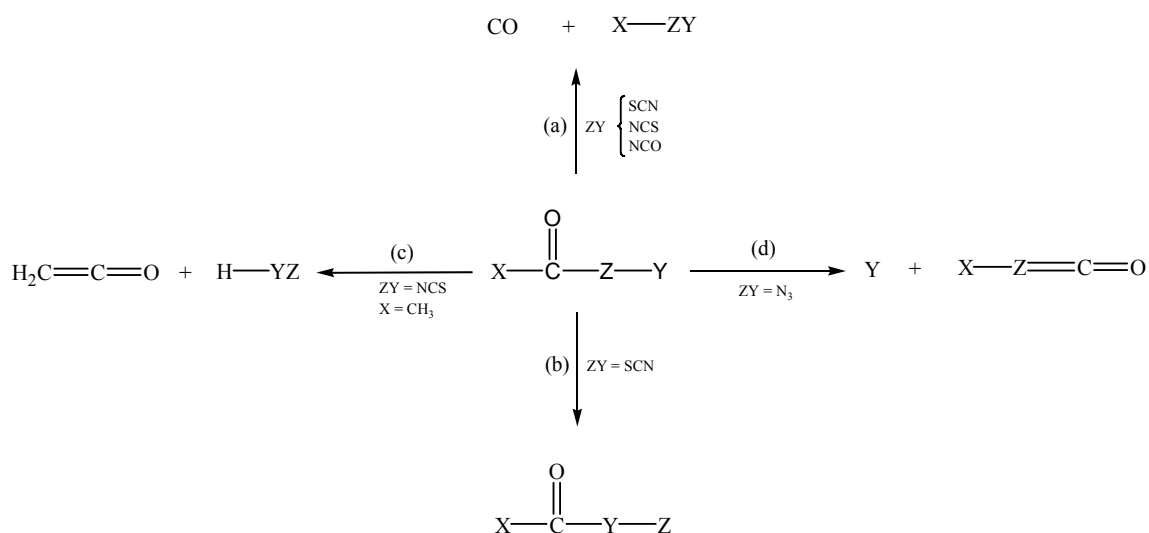


Figura. 9.6. Principales mecanismos de evolución fotoquímica unimolecular de compuestos carbonílicos pseudohalogenados, XC(O)ZY, aislados en matriz de argón a 15 K.

Todos los compuestos aislados en argón resultaron estables cuando fueron calentados hasta 200 °C en el dispositivo de pirólisis durante el depósito en la matriz a 15 K, excepto el CClF₂C(O)N₃. Este último presentó dos canales de evolución térmica, resultando el primero similar al inducido por la fotólisis del compuesto en condiciones de matriz (Figura 9.6 canal d), mientras que el segundo está caracterizado por la generación de la especie F₂C(O) y posiblemente ClCN. La inestabilidad térmica de este compuesto se atribuye a la propiedad de las azidas de liberar N₂ y producir el radical nitreno, el que se estabiliza por reordenamiento para formar el correspondiente isocianato. Sin embargo, en este caso se observó además una vía

alternativa, que da lugar a la formación de la especie termodinámicamente más estable, el $F_2C(O)$.

Es así que esta tesis trata con la preparación y estudio de las propiedades químicas, fisicoquímicas, espectroscópicas, estructurales, cinéticas y teóricas de un conjunto de especies moleculares covalentes y sencillas. Los resultados trazan un puente entre conceptos, propiedades y metodologías entre la química orgánica y la inorgánica.

CAPITULO 10

Anexos



ANEXO I

10.1. Descripción de las características y/o síntesis de los reactivos.

CIC(O)SCI₀: Se utilizó el reactivo comercial marca Aldrich de 99% de pureza (CAS: 2757-23-5), previamente destilado a presión reducida por el método trampa a trampa.

FC(O)SCI₀: Este reactivo fue obtenido mediante la fluoración de CIC(O)SCI con TIF o SbF₃, según la ecuación 10.1. Considerando que los reactivos son higroscópicos y descomponen con la humedad se debe utilizar un sistema que permita aislar a los reactivos y productos del ambiente, como el mostrado en la Figura 10.1.

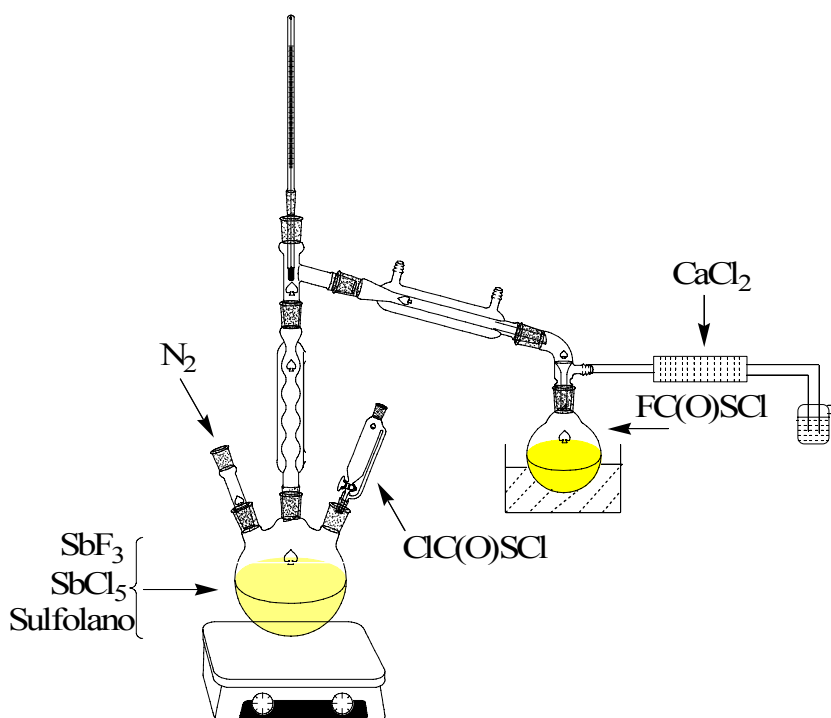
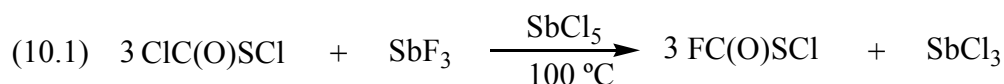


Figura 10.1. Esquema del equipo utilizado para la obtención de FC(O)SCI.

En un balón de 3 bocas de 200 ml de capacidad se colocaron rápidamente 10 g de SbF₃, previamente sublimado a presión reducida, 20 ml de sulfolano seco (tetrametil

sulfona) y 0,5 ml de SbCl_5 . Se homogeneizó la mezcla y se purgó el sistema con N_2 seco. Luego se añadió 5 ml de ClC(O)SCl desde la ampolla de adición y se dejó reaccionar a $100\text{ }^\circ\text{C}$. El FC(O)SCl destila a $49\text{ }^\circ\text{C}$ y se recibe en un balón sumergido en un baño frío a $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente el FC(O)SCl crudo se destiló fraccionadamente a presión reducida, con trampas a $-40\text{ }^\circ\text{C}$, $-100\text{ }^\circ\text{C}$ y $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y el FC(O)SCl crudo quedó retenido a $-100\text{ }^\circ\text{C}$. El rendimiento de la reacción es de aproximadamente 50% .

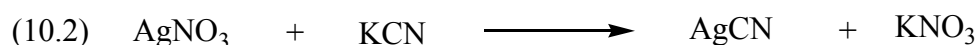
TlF_(s): Se utilizó el reactivo comercial marca Aldrich de 99% de pureza (CAS: 7789-27-7), previamente secado a $60\text{ }^\circ\text{C}$ a presión reducida durante 2 horas.

SbF_{3(s)}: Se utilizó el reactivo comercial marca Aldrich de 99% de pureza (CAS: 381292). La purificación fue realizada por sublimación a presión reducida.

SbCl_{5(s)}: Se utilizó un reactivo provisto por la Universidad de Wuppertal – Alemania, sin purificación previa.

FC(O)Cl_(g): Este reactivo fue provisto por la Universidad de Wuppertal – Alemania. Se extrajo la cantidad requerida de una ampolla sellada al vacío y almacenada en nitrógeno líquido.

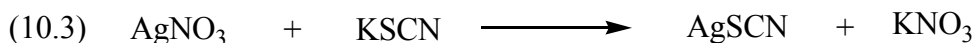
AgCN_(s): Se utilizó el reactivo comercial marca Aldrich de 99% de pureza (CAS: 506-64-9) y también fue sintetizado mediante la reacción entre AgNO_3 y KCN según la ecuación 10.2. Para ello se disuelven por separado en dos erlenmeyers de 100 ml $5,1\text{ g}$ de KCN en 10 ml de agua destilada y $12,7\text{ g}$ de AgNO_3 también en 10 ml de agua destilada. La solución de KCN se trasvasa a una ampolla de adición de 50 ml y se añade por goteo en el erlenmeyer que contiene el AgNO_3 . Inmediatamente se observa la formación de un precipitado blanco que es soluble en un ligero exceso de KCN . Cuando el KCN se adiciona completamente se observa la formación abundante de un precipitado blanco que se torna plateado con el tiempo y que corresponde al AgCN . Luego, se añade aproximadamente $0,5\text{ g}$ de AgNO_3 para asegurar la precipitación completa del KCN .



El precipitado se filtra rápidamente, utilizando un kitasato y un embudo Buchner. El AgCN queda retenido en el embudo y se lava rápida y repetidamente con abundante agua fría. El sólido se coloca en un crisol y se deja secar durante 12 horas a 100 °C.

Antes de cada reacción, el AgCN debe secarse a presión reducida durante 2 horas a 60 °C.

AgSCN_(s): Se utilizó el reactivo provisto por la Universidad de Wuppertal – Alemania, que fue obtenido mediante reacción entre AgNO₃ y KSCN, según la ecuación 10.3 y de manera similar al AgCN.

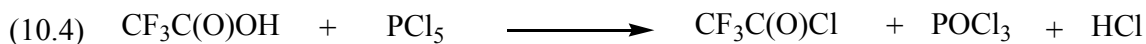


AgOCN_(s): Se utilizó el reactivo comercial marca Aldrich de 99% de pureza (CAS: 3315-16-0).

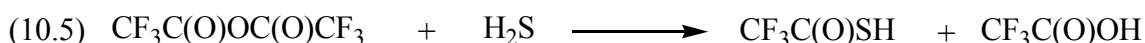
NaN_{3(s)}: Se utilizó un reactivo comercial marca Alfa Aesar de 99% de pureza. La azida fue activada disolviéndola en agua y añadiéndole unas gotas de HCl diluido, hasta neutralizar, para eliminar impurezas de carbonatos. Posteriormente se precipita con acetona, se filtra, se lava y se seca a 100 °C durante 12 horas. *PRECAUCION: Las azidas presentan riesgo de explosión y su manipulación requiere la utilización de equipos y medidas de seguridad necesarias.*

CH₃C(O)Cl_(l): Se utilizó el reactivo comercial marca Aldrich de 99% de pureza (CAS: 75-36-5), previamente destilado a presión reducida por el método trampa a trampa.

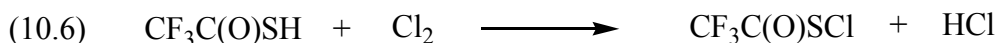
CF₃C(O)Cl_(l): Fue obtenido mediante la cloración del ácido trifluoroacético, CF₃C(O)OH con PCl₅, según la ecuación 10.4 y se purificó por repetidas destilaciones a presión reducida por el método trampa a trampa.



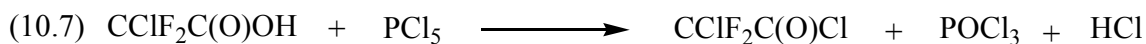
CF₃C(O)SH_(l): Se obtuvo por reacción entre el anhídrido trifluoroacético, CF₃C(O)OC(O)CF₃, y sulfuro de hidrógeno, H₂S, contenidos en ampolladas selladas al vacío (ecuación 10.5). Las mismas por precaución se introdujeron en un tubo metálico con cierre en los dos extremos y se dejó reaccionar durante 7 días a 200 °C. Las ampollas se abrieron en la línea de vacío y se purificó el CF₃C(O)SH mediante repetidas destilaciones en vacío por el método trampa a trampa a temperaturas de -70 °C, -115 °C y -196 °C. El CF₃C(O)SH puro queda retenido en la trampa de -115 °C con un 80 % de rendimiento.



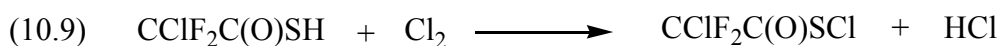
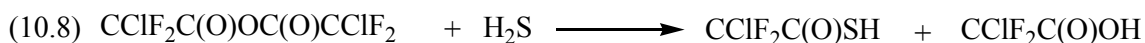
CF₃C(O)SCl_(l): Se obtuvo por cloración del ácido trifluorotioacético, CF₃C(O)SH (ecuación 10.6). Para ello, el CF₃C(O)SH se dejó reaccionar con Cl_{2(g)} en vacío durante 10 minutos a -80 °C. La purificación se realizó por sucesivas destilaciones a presión reducida, utilizando trampas a -60 °C, -90 °C y -196 °C. El CF₃C(O)SCl puro quedó retenido a -90 °C y el rendimiento de la reacción fue de ~ 80 %.



CClF₂C(O)Cl_(l): Fue obtenido mediante la reacción del ácido CClF₂C(O)OH con PCl₅ (ecuación 10.7), utilizando un equipo similar al mostrado en la Figura 10.1. Se colocaron 23 g de PCl₅ en un balón de 3 bocas, se añadió por goteo 10,6 g del ácido y se dejó reaccionar durante 2 horas a 80 °C. Los vapores se recibieron en una trampa en U sumergida en un baño a -95 °C. La purificación del producto se realizó por repetidas destilaciones en vacío utilizando trampas a -45 °C, -95 °C y -196 °C. El CClF₂C(O)Cl fue aislado en la trampa a -95 °C y el rendimiento de la reacción fue del 83 %.



CF₂CIC(O)SH y CF₂CIC(O)SCl: Fueron obtenidos de manera similar a los derivados perfluorados mencionados anteriormente, según las ecuaciones 10.8 y 10.9.



ANEXO II

10.2. Datos Cristalográficos

Tabla 10.1. Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de tiocianato de fluorocarbonilo, FC(O)SCN.

Código de identificación	exp_243
Fórmula empírica	C2 F N O S
Peso fórmula	105,09
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrómbico, Pnma Nr. 62.
Dimensiones de la celda unidad	a = 11,407(3) Å $\alpha = 90$ deg. b = 5,7551(19) Å $\beta = 90$ deg. c = 5,9750(19) Å $\gamma = 90$ deg.
Volumen	392,3(2) Å ³
Z; Densidad calculada	4; 1,780 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,672 mm ⁻¹
F(000)	208
Tamaño del cristal	0,7 x 0,5 x 0,5 mm
θ , Rango para la recolección de datos	3,57 hasta 27,35 deg.
Índices limitantes	-5 \leq h \leq 14, -7 \leq k \leq 5, -7 \leq l \leq 5
Reflecciones recolectadas / únicas	754 / 458 [R(int) = 0,0122]
Completado hasta $\theta = 26,00$	99,5 %
Correcciones de absorción	Ninguna
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Datos / restricciones / parámetros	458 / 0 / 38
Goodness-of-fit on F ²	1,135
Índices finales R [I $>$ 2 σ (I)]	R1 = 0,0487, wR2 = 0,1255
R índices (todos los datos)	R1 = 0,0523, wR2 = 0,1284
Coefficiente de extinción	0,06(2)
Largest diff. peak and hole	0,634 y -0,490 e.Å ⁻³

Tabla 10.2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de los desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de tiocianato de fluorocarbonilo, FC(O)SCN.

	x	y	z	U(eq)
N	684(3)	2500	11268(4)	31(1)
C(1)	807(3)	2500	9380(6)	24(1)
S	924(1)	2500	6530(1)	25(1)
C(2)	2497(3)	2500	6509(5)	23(1)
F	2832(2)	2500	4359(3)	33(1)
O	3159(2)	2500	8020(4)	33(1)

Tabla 10.3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X de tiocianato de fluorocarbonilo, FC(O)SCN. El factor exponencial de los desplazamientos 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
N	35(1)	30(2)	28(2)	0	1(1)	0
C(1)	23(2)	24(2)	26(2)	0	0(1)	0
S	19(1)	33(1)	22(1)	0	0(1)	0
C(2)	19(1)	17(1)	33(2)	0	2(1)	0
F	28(1)	34(1)	35(1)	0	8(1)	0
O	21(1)	35(1)	43(1)	0	-2(1)	0

Tabla 10.4. Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura de isotiocianato de fluorocarbonilo, FC(O)NCS.

Código de identificación	6708
Fórmula empírica	C ₂ FNOS
Color	Incoloro
Peso fórmula	105,09 g · mol ⁻¹
Temperatura	150 K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pca2 ₁ , (no. 29)
Dimensiones celda unidad	a = 14,784(2) Å α = 90,0°. b = 3,9255(6) Å β = 90,0°. c = 13,918(2) Å γ = 90,0°.
Volumen	807,8(2) Å ³
Z; Densidad (calculada)	8; 1,728 Mg · m ⁻³
Coefficiente de absorción	0,652 mm ⁻¹
F(000)	416 e
Tamaño del cristal	0,5 x 0,5 x 0,5 mm ³
θ, Intervalo de recolección de datos	4,02 hasta 33,12°.
Indices de intervalos	-22 ≤ h ≤ 22, -6 ≤ k ≤ 6, -21 ≤ l ≤ 21
Reflecciones recolectadas	22705
Reflecciones independientes	3019 [R _{int} = 0.0411]
Reflecciones con I > 2σ(I)	2770
Completado hasta θ = 33,12°	98,9 %
Corrección de absorción	Semi-empírico desde equivalentes.
Transmisiones max. y min.	1,00 y 0,76
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Datos / restricciones / parámetros	3019 / 1 / 109
Goodness-of-fit on F ²	1,064
Índices finales R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0370 wR ² = 0,1047
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0,0405 wR ² = 0,1079
Parámetro de estructura absoluto	0,00(8)
Largest diff. peak and hole	0,447 y -0,210 e · Å ⁻³

Tabla 10.5. 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 isotiocianato de fluorocarbonilo, FC(O)NCS.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	0,3318(1)	0,6988(4)	0,0151(1)	0,031(1)
C(2)	0,1732(1)	0,7342(4)	0,0024(1)	0,034(1)
C(3)	0,3880(1)	0,1807(4)	0,2456(1)	0,030(1)
C(4)	0,2299(1)	0,2348(4)	0,2574(1)	0,033(1)
F(1)	0,1115(1)	0,9052(4)	0,0523(1)	0,058(1)
F(2)	0,1688(1)	0,4083(4)	0,2085(1)	0,058(1)
N(1)	0,2580(1)	0,8139(4)	0,0358(1)	0,036(1)
N(2)	0,3150(1)	0,3035(4)	0,2242(1)	0,036(1)
O(1)	0,1520(1)	0,5448(5)	-0,0590(1)	0,056(1)
O(2)	0,2084(1)	0,0463(5)	0,3196(1)	0,058(1)
S(1)	0,4295(1)	0,5784(1)	-0,0030(1)	0,044(1)
S(2)	0,4847(1)	0,0518(1)	0,2644(1)	0,045(1)

Tabla 10.6. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) obtenidos del análisis de difracción de rayos X de isotiocianato de fluorocarbonilo, FC(O)NCS. El factor exponencial de los desplazamientos 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}
C(1)	0,032(1)	0,031(1)	0,030(1)	0,004(1)	-0,003(1)	-0,004(1)
C(2)	0,031(1)	0,034(1)	0,038(1)	0,007(1)	0,001(1)	0,000(1)
C(3)	0,031(1)	0,031(1)	0,029(1)	-0,002(1)	0,003(1)	-0,005(1)
C(4)	0,029(1)	0,035(1)	0,036(1)	-0,003(1)	0,001(1)	-0,005(1)
F(1)	0,039(1)	0,066(1)	0,070(1)	-0,003(1)	0,008(1)	0,014(1)
F(2)	0,034(1)	0,068(1)	0,073(1)	0,019(1)	-0,002(1)	0,005(1)
N(1)	0,032(1)	0,040(1)	0,036(1)	-0,002(1)	-0,003(1)	0,000(1)
N(2)	0,030(1)	0,045(1)	0,033(1)	0,007(1)	0,001(1)	-0,003(1)
O(1)	0,042(1)	0,069(1)	0,058(1)	-0,016(1)	-0,006(1)	-0,013(1)
O(2)	0,049(1)	0,068(1)	0,057(1)	0,025(1)	0,004(1)	-0,014(1)
S(1)	0,029(1)	0,049(1)	0,055(1)	0,008(1)	0,002(1)	0,000(1)
S(2)	0,031(1)	0,045(1)	0,059(1)	-0,001(1)	0,002(1)	0,003(1)

ANEXO III

10.3. Distribuciones de Energía Potencial (PED)

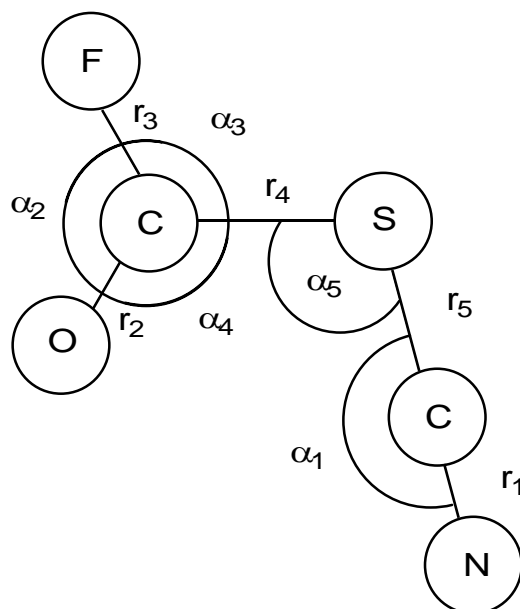


Figura 10.2. Coordenadas internas de *syn*-FC(O)SCN.

Tabla 10.7. Coordenadas no-redundantes S_i usadas en los cálculos de campos de fuerzas de tiocianato de fluorocarbonilo, FC(O)SCN.

Especie	Descripción	S_i
A'	C≡N estiramiento	$S_1 = r_1$
	C=O estiramiento	$S_2 = r_2$
	C-F estiramiento	$S_3 = r_3$
	C-S estiramiento	$S_4 = r_4$
	S-C estiramiento	$S_5 = r_5$
	S-C-N deformación	$S_6 = \alpha_1$
	F-C-O deformación	$S_7 = 1/\sqrt{6}(2\alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4)$
	F-C-S deformación	$S_8 = 1/\sqrt{2}(\alpha_3 - \alpha_4)$
	C-S-C deformación	$S_9 = \alpha_5$
A''	FCO fuera del plano	$S_{10} = \pi$
	SCN fuera del plano	$S_{11} = \omega$
	C(O)SC torsión	$S_{12} = \tau$

Tabla 10.8. Distribución de energía potencial vibracional (PED) de *syn*-FC(O)SCN.

Especie	Frecuencias ^[a] (cm ⁻¹)	PED (%)	Asignación
A'	2286	S ₁ (93)	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
	1913	S ₂ (90)	$\nu(\text{C}=\text{O})$
	1053	S ₃ (65) + S ₇ (20)	$\nu(\text{C}-\text{F}), \delta(\text{FCO})$
	742	S ₇ (48) + S ₄ (35)	$\delta(\text{FCO}), \nu(\text{C}-\text{S})$
	711	S ₅ (85)	$\nu(\text{S}-\text{C})$
	526	S ₉ (26) + S ₄ (24) + S ₆ (17)	$\delta(\text{CSC}), \nu(\text{C}-\text{S}), \delta(\text{SCN})$
	406	S ₄ (46) + S ₆ (21) + S ₇ (18)	$\nu(\text{C}-\text{S}), \delta(\text{SCN}), \delta(\text{FCO})$
	331	S ₈ (68) + S ₆ (29)	$\delta(\text{FCS}), \delta(\text{SCN})$
	130	S ₉ (54) + S ₆ (30)	$\delta(\text{CSC}), \delta(\text{SCN})$
A''	632	S ₁₀ (88)	oop(FCO)
	403	S ₁₁ (93)	oop(SCN)
	91	S ₁₂ (91)	$\tau(\text{OCSC})$

^[a]Frecuencias calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df).

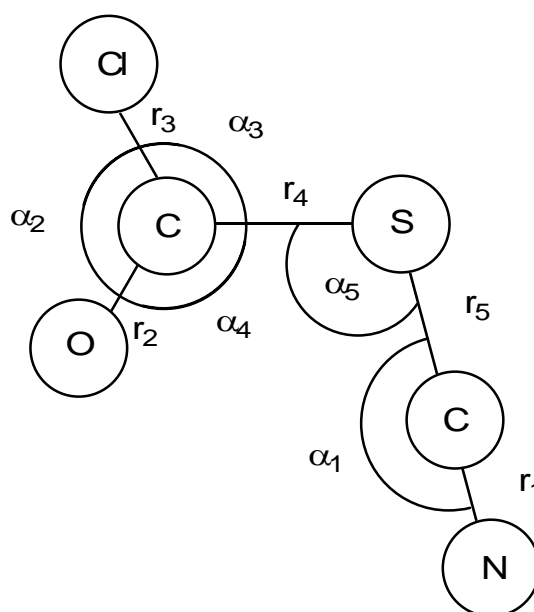

Figura 10.3. Coordenadas internas de *syn*-ClC(O)SCN.

Tabla 10.9. Coordenadas no-redundantes S_i usadas en los cálculos de campos de fuerzas de tiocianato de clorocarbonilo, ClC(O)SCN.

Especie	Descripción	S_i
A'	C≡N estiramiento	$S_1 = r_1$
	C=O estiramiento	$S_2 = r_2$
	C-Cl estiramiento	$S_3 = r_3$
	C-S estiramiento	$S_4 = r_4$
	S-C estiramiento	$S_5 = r_5$
	S-C-N deformación	$S_6 = \alpha_1$
	Cl-C-O deformación	$S_7 = 1/\sqrt{6}(2\alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4)$
	Cl-C-S deformación	$S_8 = 1/\sqrt{2}(\alpha_3 - \alpha_4)$
	C-S-C deformación	$S_9 = \alpha_5$
A''	CICO fuera del plano	$S_{10} = \pi$
	SCN fuera del plano	$S_{11} = \omega$
	C(O)SC torsión	$S_{12} = \tau$

Tabla 10.10. Distribución de energía potencial vibracional (PED) de *syn*-ClC(O)SCN.

Especie	Frecuencias ^[a] (cm^{-1})	PED (%)	Asignación
A'	2279	$S_1(93)$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
	1865	$S_2(93)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
	801	$S_3(30) + S_4(23)$	$\nu(\text{C}-\text{Cl}), \nu((\text{O})\text{C}-\text{S})$
	700	$S_5(85)$	$\nu(\text{S}-\text{CN})$
	589	$S_4(43) + S_3(19) + S_9(17)$	$\nu((\text{O})\text{C}-\text{S}), \nu(\text{C}-\text{Cl}), \delta(\text{CSC})$
	443	$S_3(51) + S_7(19) + S_6(17)$	$\nu(\text{C}-\text{Cl}), \delta(\text{CICO}), \delta(\text{SCN})$
	373	$S_6(36) + S_4(27) + S_7(18)$	$\delta(\text{SCN}), \nu((\text{O})\text{C}-\text{S}), \delta(\text{CICO})$
	254	$S_8(60)$	$\delta(\text{CICS})$
	120	$S_9(51) + S_6(26) + S_8(19)$	$\delta(\text{CSC}), \delta(\text{SCN}), \delta(\text{CICS})$
A''	560	$S_{10}(84) + S_{12}(16)$	$\text{oop}(\text{CICO}), \tau(\text{OCSC})$
	404	$S_{11}(94)$	$\text{oop}(\text{SCN})$
	76	$S_{12}(90)$	$\tau(\text{OCSC})$

^[a]Frecuencias calculadas con el modelo B3LYP/6-311+G(3df).