



Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química

Tesis Presentada para Optar al Grado de Doctor de la
Facultad de Ciencias Exactas

*Síntesis y estructura electrónica y molecular de
compuestos inorgánicos del tipo representativos*

Lic. Lucas S. Rodríguez Pirani

Director

Prof. Dr. Dr. Carlos O. Della Védova

Codirector

Prof. Dr. Mauricio F. Erben

La Plata

2013

El presente trabajo, desarrollado 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. Dr. Carlos O. Della Védova y la codirección del Prof.
Dr. Mauricio F. Erben, constituye la Tesis Doctoral que elevo a consideración de las
autoridades correspondientes para optar al título de Doctor de la Facultad de Ciencias
Exactas.

Agradecimientos

Durante el camino transcurrido para la realización del trabajo de Tesis Doctoral quiero agradecer principalmente a mis directores, los cuales posibilitaron y orientaron constantemente el trabajo realizado.

A Carlos, por la entera confianza y el empuje que lo caracteriza a la hora de plantear desafíos y proyectos en común, por los consejos recibidos durante el transcurso de estos años y por la construcción del día a día siempre mirado hacia el futuro. Por las discusiones y charlas sobre política nacional y sobre ese tan querido deporte que es el fútbol, que hacen que los momentos compartidos seas más cálidos.

A Mauricio quisiera agradecerle el apoyo diario y las enseñanzas recibidas en el laboratorio desde aquellos primeros días del año 2007 durante la Tesis de Grado hasta los últimos consejos recibidos en este trabajo de Tesis Doctoral. Por ayudarme a escribir esta Tesis y los trabajos científicos que derivaron de la misma, por ponerse a la par en cada una de las actividades que llevamos adelante y por los momentos compartidos dentro y fuera de la Facultad, que además de haber encontrado un compañero de trabajo excelente encontré un amigo con el que uno puede contar y confiar a lo largo de la vida.

A Mariana Geronés, por la ayuda para interpretar los estudios realizados en el sincrotrón y por las consultas para manipular los programas necesarios para el estudio de esta área. Por los momentos compartidos en la biblioteca y en Campinas, y por las charlas/comentarios tan divertidos que la caracterizan.

A Rosana Romano por las discusiones en los seminarios de grupo y los consejos recibidos en torno a los estudios de sincrotrón y matrices. Quisiera agradecerle también el

trabajo continuo y la compañía en mi primer estadía en el sincrotrón, siempre difícil pero que resulto sumamente gratificante y provechosa.

A mis compañeros de trabajo del Centro de Química Inorgánica con los cuales compartí el día a día. A Sonia Ulic y Luis Ramos, por los innumerables y desinteresados préstamos de material de vidrio para llevar adelante los trabajos realizados en el laboratorio, gesto no menor y que valoro frente a este sistema de carácter individualista. A Antonela Canneva, Nahir Dugarte Jimenez, Sonia Torrico Vallejos y Vanina Cayón por los momentos compartidos durante estos años.

A mis compañeros/amigos de la Facultad, con los cuales transcurrí gran parte de mi vida dentro y fuera de la misma, y especialmente al grupo de “colifas” de la famosa Colonial de todos los jueves.

Por último agradecerle especialmente a toda mi familia, a mi esposa Mercedes y a mi hijo Vito, por su compañía y paciencia diaria, y por ser simplemente todo.

Tabla de contenidos

Presentación	1
1.1 Introducción	5
1.2 Procesos fisicoquímicos derivados de la irradiación fotónica	10
1.2.1 Fotoexcitación y Fotoionización de las especies	10
1.3 Referencias	17
Desarrollo experimental	21
2.1 Trabajo en líneas de vacío	21
2.2 Caracterización y estudios espectroscópicos	23
2.2.1 Espectroscopia Infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR).....	23
2.2.2 Espectroscopia Raman.....	24
2.2.3 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa.....	25
2.2.4 Espectroscopia infrarroja de matrices a temperaturas criogénicas	26
2.3 Caracterización, estudios estructurales y electrónicos	28
2.3.1 Difracción de rayos X a bajas temperaturas	28
2.3.2 Espectroscopia Fotoelectrónica (PES)	30
2.4 Radiación Sincrotrón	32
2.4.1 Características generales y equipamiento básico.....	33
Anillo de almacenamiento	36
Líneas de luz	37
2.4.2 Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS)	38
Características generales	39
2.5 Química computacional	49
2.6 Referencias	51

Estudio de intermediarios de reacción en la síntesis de ClC(O)SCl.....	55
3.1 Introducción	55
3.2 Síntesis de ClC(O)SCl <i>via</i> xantatos	56
3.2.1 Síntesis de CH ₃ OC(S)SK y CH ₃ OC(S)SCH ₃	57
3.2.2 Síntesis de CH ₃ OCCL ₂ SCl	60
3.2.3 Síntesis de ClC(O)SCl	64
3.3 Estudio por espectroscopia Raman del (CH₃SCl₂)Cl	67
3.3.1 Introducción.....	67
3.3.2 Resultados y discusión.....	67
3.4 Difracción de rayos X del CH₃OC(S)SCH₃.....	72
3.4.1 Introducción.....	72
3.4.2 Estructura cristalina	72
3.4 Conclusión.....	75
3.5 Referencias.....	76
Estructura molecular del clorotioformiato de S-etilo ClC(O)SCH₂CH₃	79
4.1 Introducción	79
4.2 Desarrollo experimental	83
4.2.1 Estrategia de síntesis en la línea de vacío.....	83
4.2.2 Estrategia de síntesis en sistema abierto	88
4.2.2 Detalles cristalográficos.....	89
4.2.3 Cálculos teóricos.....	89
4.3 Resultados y discusión	90
4.3.1 Estructura Cristalina	90
4.3.2 Análisis por NBO	94
4.3.3 Topología de la densidad electrónica	98

4.4 Conclusiones	102
4.5 Referencias.....	102
Estructura molecular de tiocianatos de halometilo RSCN (R = CH₂Cl, CCl₃, CCl₂F).....	107
5.1 Introducción	107
5.2 Resultados y discusión	112
5.2.1 Estudios teóricos sobre la estabilidad conformacional de las especies RSCN.....	112
5.2.2 Estructura cristalina del CH ₂ ClSCN.....	116
5.2.3 Estructura cristalina del CCl ₃ SCN	121
5.2.4 Estructura cristalina del CCl ₂ FSCN	123
5.3. Conclusiones	127
5.4 Referencias.....	128
Conformación molecular del fluorotioformiato de S-etilo FC(O)SCH₂CH₃	131
6.1 Introducción	131
6.2 Sección experimental	134
6.2.1 Síntesis.....	134
6.3 Resultados y discusión	137
6.3.1 Análisis vibracional	140
6.3.2 Equilibrio conformacional en matrices.....	145
6.3.3 Fotoevolución en matrices de N ₂	153
6.4. Conclusiones	157
6.5. Referencias.....	158
Estructura electrónica de halotioformiatos de S-etilo XC(O)SCH₂CH₃....	161

7.1	Introducción	161
7.2	Región electrónica de valencia.....	162
7.2.1	Espectro fotoelectrónico	163
7.2.2	Procesos de fotoionización y fotodisociación	168
7.2.3	Formación de especies distónicas en la decarbonilación del ión FC(O)SCH ₂ CH ₃	176
7.3.	Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p.....	178
7.3.1	Rendimiento total de iones	178
7.3.2	Espectros PEPICO.....	183
7.3.3	Espectros PEPIPICO.....	190
7.4	Conclusiones	202
7.5	Referencias.....	204
	Estructura electrónica de tiocyanatos de halometilo RSCN.....	209
8.1	Introducción	209
8.2	Preparación de muestra	210
8.3	Región electrónica de valencia.....	211
8.3.1	Espectro fotoelectrónico	211
8.3.2	Procesos de fotoionización y fotodisociación	216
8.4	Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p.....	225
8.4.1	Rendimiento total de iones (TIY)	225
8.4.2	Espectros PEPICO.....	228
8.4.3	Espectros PEPIPICO.....	238
8.5	Conclusiones	250
8.6	Referencias.....	251
9	Conclusiones generales	255

Capítulo 1

Presentación

Los estudios llevados a cabo en esta Tesis Doctoral se presentan divididos en tres áreas principales. La primera de ellas se dedica al trabajo de síntesis de sustancias inorgánicas covalentes, su aislamiento, purificación y caracterización química. Un segundo apartado está dedicado a estudios estructurales, incluyendo especialmente el análisis del equilibrio conformacional y vibracional de los compuestos sintetizados, utilizando un enfoque complementario en el uso de técnicas experimentales y cálculos computacionales. Por último se discuten resultados que ayudan a comprender las propiedades electrónicas de las especies, para lo cual se utilizaron las técnicas de relativa sofisticación, como la espectroscopia fotoelectrónica y el uso de radiación sincrotrónica.

El trabajo de síntesis química fue realizado por completo en las dependencias del Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR) de la ciudad de La Plata, dependiente de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET, Argentina. El centro posee la infraestructura, servicios y equipamientos necesarios tanto para la etapa de síntesis y purificación de las sustancias como para la caracterización de las mismas. El laboratorio de gases cuenta con líneas de vacío, que permiten manipular sustancias que presenten inestabilidad a las condiciones ambientales normales de temperatura, presión y/o humedad o bien compuestos de cierta toxicidad. Este sistema de vacío fue ampliamente utilizado en las estrategias de síntesis realizadas.

El estudio vibracional pudo ser realizado utilizando los equipos de medidas de FTIR, FT-Raman, Raman, UV-Visible, y en especial el estudio de las propiedades conformacionales de las moléculas mediante el aislamiento de las mismas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas (Prof. Dra. Rosana M. Romano).

Las determinaciones estructurales de las sustancias fueron realizadas utilizando la técnica de difracción de rayos X a bajas temperaturas mediante un dispositivo de cristalización *in situ*. Estas medidas fueron realizadas gracias a la cooperación internacional que nuestro grupo de trabajo mantiene con el grupo de investigaciones liderado por el Prof. Ronald Boese de la Universidad de Essen, Alemania.

El estudio de las propiedades electrónicas de las moléculas fue llevado a cabo utilizando como fuente de energía la radiación sincrotrón suministrada por el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, LNLS, ubicado en la ciudad de Campinas, Brasil. Con este objetivo se presentaron tres propuestas de investigación para solicitar turnos de medidas relacionadas con los proyectos: “D05A-TGM-8230- HeI Photoelectron and Valence Synchrotron Photoionization Studies of the simple thiocyanate species CCl_2FSCN and CCl_3SCN ”, “D05A - TGM - 7798 - Synchrotron induced fragmentation of $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ at the shallow-core and outer electronic levels” y “D05A - TGM - 8737 - Ionic fragmentation of chlorosulfonyl isocyanate and selenium oxychloride under VUV irradiation”.

En colaboración con el grupo de investigaciones del Prof. Dr. Maofa Ge (Academia de Ciencias China, Beijing), se pudieron medir y analizar los espectros fotoelectrónicos de las especies investigadas en esta Tesis Doctoral, con el objetivo principal de profundizar en el entendimiento de la estructura electrónica de la región de valencia.

A continuación describiremos brevemente la organización de las tres áreas principales. El presente trabajo ha sido organizado en 9 capítulos. Los dos primeros establecen las bases para la comprensión del presente trabajo. El capítulo 1 nos introduce en los ejes que atraviesan transversalmente los estudios llevados a cabo, mientras que en el capítulo 2 se desarrollan las características de trabajo vinculadas a los aspectos experimentales y se dan las herramientas básicas para la comprensión del uso de la luz emitida por un sincrotrón en los estudios electrónicos de las especies involucradas. El capítulo 3 muestra los resultados de síntesis química para la obtención de cloruro de clorosulfenilcarbonilo, ClC(O)SCl , mediante reactivos asequibles comercialmente en nuestro país y se describen los estudios estructurales realizados sobre algunos intermediarios de reacción no estudiados con anterioridad como el caso del $\text{CH}_3\text{OC(S)SCH}_3$ (estudiada mediante difracción de rayos X a bajas temperaturas) y la sal iónica $(\text{CH}_3\text{SCl}_2)\text{Cl}$ (estudiada mediante espectroscopia Raman). Luego, en el capítulo 4 se estudia la estructura molecular del clorotioformiato de S-etilo, $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, en estado sólido mediante la técnica de difracción de rayos X a bajas temperaturas utilizando el dispositivo mencionado de cristalización *in situ*. Siguiendo con los estudios estructurales mediante difracción de rayos X, en el Capítulo 5 presentamos las estructuras moleculares y cristalinas de la serie de tiocianatos CH_2ClSCN , CCl_3SCN y CCl_2FSCN . Además de los parámetros estructurales de estas especies, se estudiaron las interacciones intermoleculares de tipo no covalentes que fueron detectadas en el empaquetamiento cristalino. En el Capítulo 6 presentamos el estudio conformacional de la especie fluorotioformiato de S-etilo, $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, llevado a cabo principalmente mediante el aislamiento de la misma en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.

Presentación

Luego, los estudios de las propiedades electrónicas de las especies involucradas, $\text{XC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) y RSCN ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CCl}_3$ y CCl_2F), son presentadas en los capítulos 7 y 8 respectivamente.

Por último, en el Capítulo 9 se presentan las conclusiones generales del presente trabajo.

1.1 Introducción

En su reconocido libro de texto *“Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity”*, J. E. Huheey afirma que el renacimiento disciplinar de la Química Inorgánica a partir de la Segunda Guerra Mundial fue concurrente con el desarrollo de una “miríada” de métodos espectroscópicos para la determinación estructural. Según el autor, *la estructura y el enlace radican en el corazón de la Química Inorgánica moderna*.¹ Más aún, en una era donde las ciencias químicas continúan extendiendo su interrelación con numerosas áreas, el *enlace químico* representa uno de los conceptos fundamentales de la disciplina. En opinión de Roald Hoffmann (premio Nóbel de Química 1981), la química ha creado un universo de estructura y función al nivel molecular basado en la noción “imperfectamente definida” del enlace químico.² En este sentido, la flexibilidad y lo borroso del concepto de enlace, continúa fascinando a los científicos y el análisis (y re-análisis) de “casos testigos” son origen de acalorados debates en la comunidad.^{2,3}

Estas disputas acerca de la naturaleza del enlace químico no son simplemente semánticas, sino que la coherencia y consistencia intelectual de la disciplina depende en gran parte de este concepto central.⁴ Por ejemplo, nuestra capacidad como químicos para comprender comportamientos químicos tiene implicaciones directas en la forma en que se espera que reaccionen las especies para así diagramar reacciones de síntesis. Una indicación de la importancia y actualidad de esta temática puede identificarse en la reciente decisión de la IUPAC de consensuar y redefinir la naturaleza del “enlace de hidrógeno” a la luz de resultados experimental que alteran la descripción electrostática tradicional.⁵ También son frecuentes los reportes de nuevos “tipos” de enlace. Sólo a modo de ejemplo,

1.1 Introducción

muy recientemente se ha publicado un trabajo en la revista Nature Chemistry donde se postula la formación de un enlace cuádruple en la molécula de diatómica homonuclear C_2 .⁶

Decía Vladimir Prelog en su presentación al recibir el Nobel de Química “*la Química ocupa un lugar único entre las ciencias ya que trata no sólo con materiales provenientes de fuentes naturales, sino que crea la mayor parte de sus objetos mediante la síntesis*”. Esto es, más allá de las técnicas empleadas, es sumamente importante el objeto de estudio: en estos casos la molécula. Por ejemplo, recientemente ha aparecido en la revista Science la preparación y aislamiento a temperatura ambiente del primer compuesto conteniendo un enlace triple boro-boro.^{7,8} Los compuestos moleculares conteniendo átomos de azufre, en parte debido a la posibilidad de diversos estados de oxidación y valencia, son objeto de especial interés, habiéndose reportado la síntesis de especies con enlaces carbono-azufre con órdenes de enlaces formales triples.^{9,10}

Afianzando la idea de Huheey mencionada al comienzo de este apartado y como se comentará en los siguientes párrafos, las técnicas espectroscópicas -especialmente las espectroscopias electrónicas-, han jugado un papel muy importante en la construcción del concepto del enlace químico. La espectroscopia electrónica ha permitido estudiar los niveles electrónicos de átomos y moléculas aportando al desarrollo de la mecánica cuántica y a la actual comprensión del enlace químico. La excitación de un electrón en un átomo, una molécula o un sólido por la absorción de un fotón y el subsiguiente decaimiento del estado excitado mediante la emisión de, ya sea un electrón o un fotón, son el epicentro de un gran número de poderosas técnicas espectroscópicas. Un ejemplo clásico la representa la espectroscopia fotoelectrónica, técnica de ionización en la cual la muestra se irradia con radiación electromagnética de suficiente frecuencia para arrancar un electrón del átomo o molécula y la energía remanente se convierte en energía cinética del fotoelectrón. Cuando

se utilizan fotones de energía menor de 40 eV, se ionizan electrones de niveles de valencia, y la técnica recibe el nombre de UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy),¹¹ ya que la radiación utilizada está en la zona del ultravioleta del espectro electromagnético. Para el caso de moléculas aisladas, la relación entre las energías de ionización y los orbitales moleculares que describen los enlaces en la molécula está profundamente arraigada en nuestra manera de entender al enlace químico y está expresada -en una primera aproximación- por el conocido Teorema de Koopman.^{12,13} Si bien la técnica es bien conocida, su aplicación continúa siendo de mucho interés, sobre todo en especies con propiedades de enlace salientes.^{14,15}

Un concepto básico asociado al de estructura electrónica (y enlace) es el de geometría y conformación molecular. En su sentido más fundamental, la estructura de una molécula está especificada por la identidad de sus átomos constituyentes y la secuencia en que están unidos, esto es, por la conectividad de enlaces. El tópico “conformación molecular” es introducido tempranamente en cursos de carreras relacionadas con la química debido a su importancia fundamental para explicar comportamientos físicoquímicos diversos. De manera general, la estructura de una molécula se encuentra caracterizada por parámetros geométricos tales como distancias y ángulos de enlace y ángulos de torsión. En estrecha relación, el comportamiento conformacional de una molécula depende principalmente de los ángulos de torsión y las barreras de rotación alrededor de sus enlaces.¹⁶⁻¹⁹ A pesar de que la interrelación entre estructura molecular y configuración electrónica es un hecho que nadie pone en duda y que ha sido extensamente estudiado desde el punto de vista teórico, existen pocos estudios experimentales que relacionen de manera integrada aspectos ligados a la estructura electrónica y conformación molecular. Esto puede deberse al hecho que las resoluciones alcanzadas con las técnicas de espectroscopias electrónica

1.1 Introducción

convencionales no resultaban suficientes para este tipo de estudios. En un artículo aparecido en 2002 en la revista Nature, Park y colaboradores informan sobre la utilización de láseres VUV y espectrometría de masas para demostrar que la fotoquímica del 1-iodopropano depende decididamente de la conformación.²⁰ Por otro lado, las energías de ionización en la región de valencia dependen fuertemente de las conformaciones moleculares que adoptan las moléculas,^{21,22} por lo que para realizar una asignación correcta de las mismas es necesario tener en cuenta los posibles conformeros que pueden coexistir en equilibrio de una determinada especie. En el caso de la molécula de n-hexano se demostró que es necesario la inclusión de más de un conformero para obtener una correcta interpretación de los potenciales de ionización obtenidos mediante espectroscopia fotoelectrónica de la región de valencia.²³ Los adelantos actuales en la tecnología involucrada en los sistemas de detección electrónicos y más aún la posibilidad de contar con fuentes de radiación sincrotrón abren un nuevo panorama para este área de estudio.²⁴ Se han hecho esfuerzos para estudiar el comportamiento conformacional de especies más complejas incluyendo biomoléculas utilizando técnicas de ionización de capas internas. En este sentido, se han reportado transiciones de electrones C 1s en alanina y treonina. Se concluye del estudio de referencia que aún los resultados no son concluyentes respecto de la posibilidad de reconocer el aporte de diferentes conformeros al espectro fotoelectrónico.²⁵ Aunque se han llevado a cabo numerosos estudios espectroscópicos la identificación de efectos conformacionales resulta mayormente elusiva.^{26,27} Estudios recientes realizados en la región de electrones de carozo correspondiente a electrones N 1s en amino ácidos demostraron efectos conformacionales.²⁸ En particular, para el caso de prolina se observa la presencia de dos picos con una separación de 0,5 eV que los autores asignaron a dos conformeros de este aminoácido. Debe mencionarse, no obstante, que estas

asignaciones son tentativas y parte de la dificultad en realizar una asignación precisa de estos espectros radica en que el comportamiento conformacional de las especies estudiadas es muy complejo.

A partir de finales del siglo pasado, la introducción de luz sincrotrón como fuente de excitación amplió el panorama relacionado con las técnicas de espectroscopía fotoelectrónicas. En efecto, sumado a la alta intensidad, es posible excitar selectivamente un nivel electrónico particular utilizando la propiedad de “sintonía” energética propia de los anillos de almacenamiento sincrotrónico. Esta posibilidad de excitar selectivamente niveles de energía del carozo atómico (localizados), abre la posibilidad de que la disociación iónica pueda mostrar una dependencia con la energía fotónica utilizada. Un trabajo fundacional de esta temática fue publicado por Eberhardt et. al.²⁹ en el año 1983 donde se observó una fragmentación específica cuando se excitan electrones 1s de átomos de carbono en acetona. El estudio de esta temática continúa con gran interés en la actualidad especialmente desde el punto de vista químico, ya que esta especificidad de sitio ha sido pensada como un “bisturí molecular”³⁰ permitiendo direccionar el curso de reacciones químicas según el nivel electrónico particular excitado, esto es, la energía fotónica utilizada.^{31,32}

A continuación daremos una introducción de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren como consecuencia de la interacción de la radiación con la materia, los cuales serán de gran utilidad para la comprensión de las investigaciones realizadas en el marco del uso de radiación sincrotrón y espectroscopia fotoelectrónica.

1.2 Procesos fisicoquímicos derivados de la irradiación fotónica

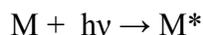
Los fenómenos derivados como resultado de la interacción de la materia con radiación electromagnética pueden ser interpretados en términos de procesos de fotoexcitación, fotoionización y posterior fotofragmentación molecular. Estos procesos ocurren cuando una molécula absorbe un fotón con cierta energía $h\nu$, proceso llamado fotoabsorción.

Estos fenómenos causados por la radiación electromagnética son procesos “resonantes”, que solo pueden ocurrir cuando la energía del fotón es coincidente con la diferencia de energías entre los estados de energía final e inicial de la especie irradiada.

A continuación detallaremos los principales procesos que ocurren durante la excitación e ionización de electrones internos y de valencia en fase gaseosa.

1.2.1 Fotoexcitación y Fotoionización de las especies

Ambos procesos corresponden a la interacción de un átomo o una molécula con un fotón de cierta energía $h\nu$, produciendo la fotoabsorción del mismo. Si la energía del fotón absorbido es menor que la necesaria para producir la ionización de la especie, pero suficientemente alta como para promover un electrón (de valencia o interno) desde un nivel ocupado de más baja energía hacia un nivel desocupado de alta energía, el proceso involucrado se conoce como fotoexcitación resonante. En la Figura 1.1 se esquematiza dicho proceso.



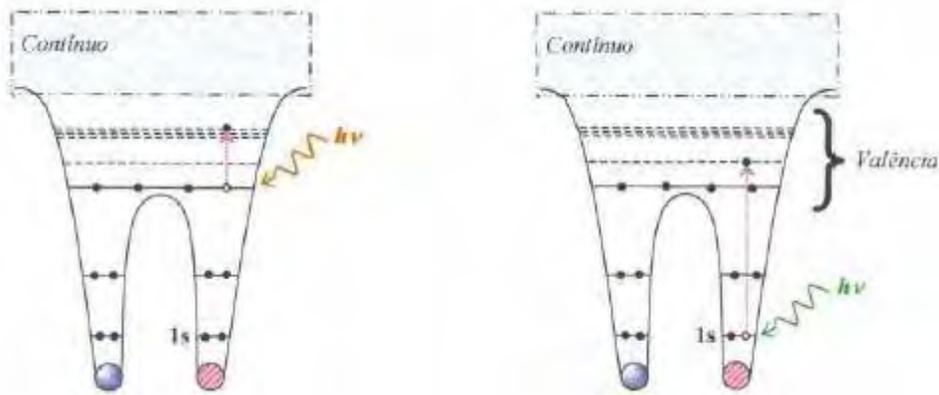


Figura 1.1. Representación esquemática de los procesos de fotoexcitación desde niveles de valencia (izquierda) y niveles internos (derecha).

Por otro lado, si la energía incidente es suficientemente alta como para que el electrón (de valencia o interno) absorba la energía necesaria para vencer el potencial de atracción con el campo molecular, se está en presencia de un proceso de fotoionización. La siguiente Figura 1.2 representa un esquema típico de fotoionización de electrones de valencia e internos.

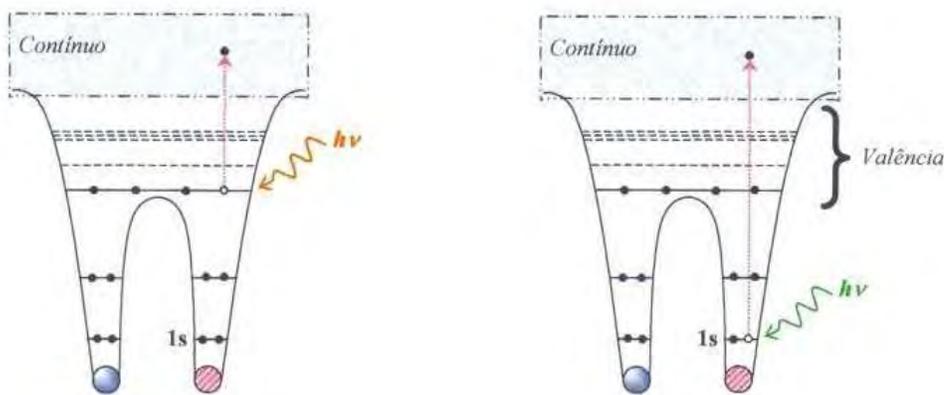
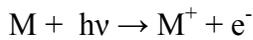


Figura 1.2. Representación esquemática de los procesos de fotoionización desde niveles de valencia (izquierda) y niveles internos (derecha).

1.2 Procesos fisicoquímicos derivados de la irradiación fotónica

Es importante resaltar que los procesos que involucran orbitales internos tienen energías que dependen fuertemente del número atómico Z , debido principalmente a la variación en la atracción electrónica con el aumento del número de protones. Esto trae como consecuencia la reconocida posibilidad de conceptualizar a los orbitales moleculares internos como orbitales fuertemente localizados en un sitio atómico, otorgándoles un alto carácter atómico. Este hecho permite seleccionar con gran exactitud un determinado sitio atómico en una molécula poliatómica para provocar la excitación o ionización.

Los fenómenos de fotoexcitación y fotoionización ocurren en una escala de tiempo entre 10^{-17} - 10^{-18} segundos. Podemos considerar que las mismas obedecen el Principio de Franck-Condon, generando transiciones electrónicas sin que se produzcan cambios en la estructura nuclear (transición vertical). Por lo tanto, la transición se puede representar en un diagrama de energías mediante una flecha vertical que se origina en el mínimo del estado electrónico fundamental hasta llegar a la superficie del estado electrónico excitado.

Luego de los procesos de excitación o ionización electrónica, se producen en el sistema una serie de procesos de reorganización molecular con el objetivo de obtener la configuración accesible de más baja energía. En este sentido se pueden mencionar los siguientes mecanismos básicos de desexcitación o relajación electrónica, los cuales serán tratados resumidamente debido a que han sido expuestos con amplitud en las Tesis Doctorales de los Dres. Mauricio F. Erben y Mariana Geronés.^{33,34}

Fluorescencia de rayos X

En el proceso de fluorescencia de rayos X, la radiación incidente ioniza un electrón interno o de carozo, produciendo un rearrreglo electrónico entre orbitales que conlleva a la

liberación de fotones en el rango de energía de los rayos X. Esta emisión de radiación se produce cuando un electrón externo decae para ocupar la vacancia generada por el fotoelectrón ionizado. La diferencia de energía entre los niveles internos y externos, es emitida como radiación de fluorescencia. Este proceso permite que el ión excitado retorne a un estado fundamental. Como resultado se obtiene un ión de carga +1 con un hueco en un nivel externo.



Emisión de electrones Auger

En este caso, al igual que en el anterior, se produce la fotoionización de un electrón interno o de carozo, dejando un hueco electrónico que es ocupado por un electron externo. Luego, el fotón emitido a raíz del decaimiento electrónico del electrón externo, produce la emisión de un segundo electrón de energía igual o menor al fotoelectrón actuante (ver Figura 1.3). Este electrón se denomina “electrón Auger” y el proceso es denominado Auger Normal. En una primera aproximación, la energía cinética del electrón Auger (K^{Auger}) puede estimarse despreciando los efectos de relajación electrónica en las especies cargadas:

$$K^{Auger} = E_K - E_{L2} - E_{L2}$$

A partir de esta expresión para obtener K^{Auger} es posible concluir que la energía del electrón Auger será independiente de la energía del fotón incidente y el estado final de la especie que actúa como blanco receptor corresponderá a un ión doblemente cargado. A diferencia de la ionización directa, en la cual el estado final de la especie blanco es resultado directo de la radiación incidente, el proceso Auger es comúnmente conocido como un proceso secundario.

1.2 Procesos fisicoquímicos derivados de la irradiación fotónica

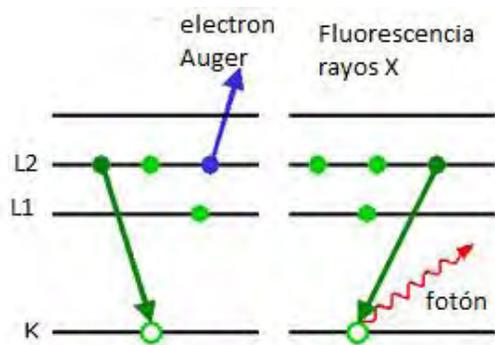


Figura 1.3. *Izquierda:* esquema de la emisión del electrón Auger al producirse el decaimiento del electrón externo. *Derecha:* emisión de la radiación de fluorescencia al producirse la estabilización del sistema mediante el decaimiento del electrón externo.

Este esquema de relajación Auger corresponde a una descripción general del proceso, que puede mostrar distintas características dependiendo principalmente de la naturaleza de los orbitales hacia los cuales es eyectado el electrón interno excitado y en los procesos sucesivos que pueden tener lugar, dando origen a especies simples o doblemente cargadas. Estos procesos de relajación Auger se denominan Auger Normal, Auger Participante, Auger Espectador y Auger Satélite. A continuación se muestra la Figura 1.4 la cual esquematiza estos procesos.

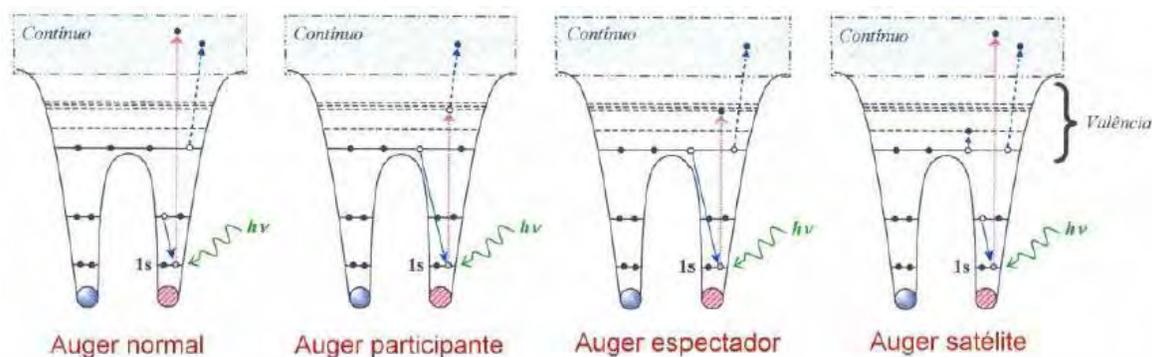


Figura 1.4. Esquemas de la relajación electrónica mediante procesos tipo Auger a partir de excitaciones de carozo atómico.³⁵

La probabilidad de ocurrencia del decaimiento Auger respecto a la fluorescencia de rayos-X es mayor para elementos livianos. En una estimación grosera, la contribución del decaimiento por fluorescencia de rayos-X para el átomo de carbono es de menos del 1 %, alcanzando un 10 % para el átomo de argón. En la Figura 1.4 se esquematiza la probabilidad de estos fenómenos en función del número atómico.

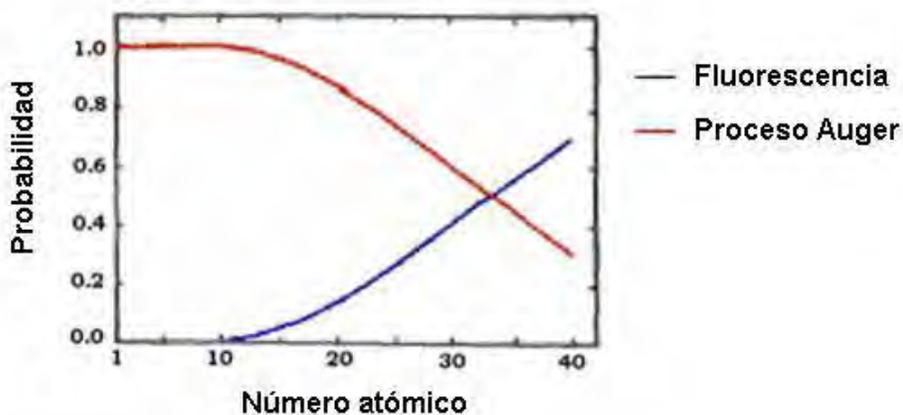


Figura 1.4. Probabilidad de que ocurra el proceso de fluorescencia o el proceso Auger en función del número atómico.

Autoionización

A diferencia de los casos anteriores, en el fenómeno de autoionización el fotón incidente no causa la ionización directa, sino que produce la excitación del electrón interno o de carozo hacia un nivel desocupado para formar una especie electrónicamente excitada. Si esta energía de excitación excede la energía necesaria para la ionización de cualquier otro electrón, la molécula puede sufrir un rearrreglo electrónico para formar un ion mediante la expulsión de un electrón. Este electrón eyectado se conoce como electrón de autoionización. El estado final del proceso es una especie iónica simplemente cargada.

Este proceso es observado comúnmente en los casos en que se varía la energía incidente de manera continua, apareciendo como respuesta picos bien definidos superpuestos a las bandas de ionización.

Fotofragmentación

Según Greene y Zare,³⁶ el término fotofragmentación se aplica al *conjunto de procesos que dan como resultado la eyección de una o varias partículas (que pueden ser de diferente naturaleza: iones, electrones o fragmentos neutros), luego que un sistema originariamente en su estado fundamental absorba un fotón de una longitud de onda dada.* De acuerdo con esta definición, la fotofragmentación no tiene particularmente en cuenta el estado intermediario a partir del cual se fragmenta la especie excitada, interesándose solamente en los procesos que dan lugar a la formación de las partículas provenientes del sistema originario.

De manera esquemática, para el estudio de los procesos de fotoionización y fotofragmentación, se puede dividir la región espectral “electrónica” en tres dominios:

- 1) *Dominio de baja energía (1-10 eV):* zona de energías por debajo del primer potencial de ionización, donde los procesos dominantes corresponden a excitaciones de los electrones de valencia.
- 2) *Dominio de energía intermedia (10-50 eV):* los electrones de valencia son excitados hacia orbitales desocupados, orbitales Rydberg y también se producen ionizaciones que conducen a estados correspondientes al continuo de energía.
- 3) *Dominio de alta energía (50-1000 eV):* además de los fenómenos de ionización antes mencionados, es posible la excitación de electrones de carozo.

En el presente trabajo de Tesis se han realizado estudios de fotoionización y fotofragmentación de moléculas irradiadas con fotones de longitud de onda correspondientes a las zonas intermedias y altas de energía. En estas regiones de energía, el principal producto de la interacción de la radiación con el haz molecular está representado mediante ionizaciones simples, aunque dependiendo de la energía del fotón, se pueden abrir otros canales de relajación de la estructura electrónica que den origen a un aumento de las ionizaciones múltiples. En una aproximación grosera, los procesos de ionización simple corresponden a aproximadamente del 90% de los procesos de fotoionización, siendo las ionizaciones dobles del orden del 10%. Luego, la desexcitación de la especie irradiada conduce a la fragmentación y la concomitante formación de iones, que pueden ser simple o múltiplemente cargados dependiendo del proceso de ionización inicial.

A su vez, estudiaremos la dinámica de las fragmentaciones generadas durante los eventos disociativos utilizando técnicas de multicoincidencias basadas en espectrometría de tiempo de vuelo y radiación sincrotrón como fuente fotónica.

1.3 Referencias

- (1) Huheey, J. E. Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity; Third Edition ed.; Harper & Row: New York, 1983.
- (2) Alvarez, S.; Hoffmann, R.; Mealli, C., Chem. Eur. J., 2009, 15, 8358-8373.
- (3) Rzepa, H. S., Nat. Chem., 2009, 1, 510-512.
- (4) Ball, P., Nature, 2011, 469, 26-28.

1.3 Referencias

- (5) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D., *J. Pure Appl. Chem.*, 2011, 83, 1637-1641.
- (6) Shaik, S.; Danovich, D.; Wu, W.; Su, P.; Rzepa, H. S.; Hiberty, P. C., *Nature Chem.*, 2012, 4, 195-200.
- (7) Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Hammond, K.; Mies, J.; Radacki, K.; Vargas, A., *Science*, 2012, 336, 1420-1422.
- (8) Frenking, G.; Holzmann, N., *Science*, 2012, 336, 1394-1395.
- (9) Peter, R. S.; Hans Peter, R.; Jaroslaw, R.; Grzegorz, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 8133-8136.
- (10) Zeng, X.; Beckers, H.; Willner, H., *Chem. Commun.*, 2009, 5162-5164.
- (11) Smith, S. J. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*; Plenum: Boulder, 1972.
- (12) Koopmans, T., *Physical*, 1934, 1, 104-113.
- (13) Takao, T.; Jong-Won, S.; Satoshi, S.; Kimihiko, H., *J. Chem. Phys.*, 2010, 133, 174101.
- (14) Chrostowska, A.; Xu, S.; Lamm, A. N.; Mazière, A.; Weber, C. D.; Dargelos, A.; Baylère, P.; Graciaa, A.; Liu, S.-Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 10279-10285.
- (15) Erben, M. F., comunicación privada.
- (16) Weinhold, F., *Nature*, 2001, 411, 539-541.
- (17) Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 4183-4188.
- (18) Mo, Y.; Gao, J., *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 113-119.
- (19) Zheng, J.; Kwak, K.; Xie, J.; Fayer, M. D., *Science*, 2006, 313, 1951-1955.
- (20) Park, S. T.; Kim, S. K.; Kim, M. S., *Nature*, 2002, 415, 306-308.

-
- (21) Deleuze, M. S.; Pang, W. N.; Salam, A.; Shang, R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 4049.
- (22) Deleuze, M. S.; Knippenberg, S., *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 104309.
- (23) Morini, F.; Knippenberg, S.; Deleuze, M. S.; Hajgato, B., *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 4400.
- (24) Han, S.; Yoo, H. S.; Kim, S. K., *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 10005-10010.
- (25) Powis, I.; Rennie, E. E.; Hergenbahn, U.; Kugeler, O.; Bussy-Socrate, R., *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 25-34.
- (26) Wiberg, K. B.; Bonneville, G.; Dempsey, R., *Isr. J. Chem.*, 1983, 23, 85-92.
- (27) Pang, Y.-P.; Kollmeyer, T. M.; Hong, F.; Lee, J.-C.; Hammond, P. I.; Haugabouk, S. P.; Brimijoin, S., *Chem. Biol.*, 2003, 10, 491-502.
- (28) Plekan, O.; Feyer, V.; Richter, R.; Coreno, M.; de Simone, M.; Prince, K. C.; Carravetta, V., *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 442, 429-433.
- (29) Eberhardt, W.; Sham, T. K.; Carr, R.; Krummacher, S.; Strongin, M.; Weng, S. L.; Wesner, D., *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50, 1038-1041.
- (30) Tanaka, K.; Sako, E. O.; Ikenaga, E.; Isari, K.; Sardar, S. A.; Wada, S.; Sekitani, T.; Mase, K.; Ueno, N., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2001, 119, 255-266.
- (31) Hanson, D. M., *Adv. Chem. Phys.*, 1990, 77, 1-38.
- (32) Piancastelli, M. N.; Guillemin, R.; Stolte, W. C.; Ceolin, D.; Lindle, D. W., *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, 2007, 155, 86-90.
- (33) Erben, M. F.; Tesis de Doctorado, UNLP, 2005.
- (34) Geronés, M., Tesis de Doctorado, UNLP, 2008.
- (35) Pilling, S., PhD Tesis, Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2006.
- (36) Greene, C. H.; Zare, R. N., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1982, 33, 119-150.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

En este capítulo desarrollaremos las características de trabajo vinculadas con aspectos experimentales. Se comentará brevemente el equipamiento utilizado para la síntesis y caracterización de las especies y se introducirán las herramientas básicas para la comprensión del uso de la luz emitida por un sincrotrón en los estudios electrónicos de las especies involucradas.

2.1 Trabajo en líneas de vacío

El trabajo experimental llevado a cabo en la línea de vacío instalada en el laboratorio de gases del Centro de Química Inorgánica atravesó transversalmente el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Este equipamiento fue utilizado para la síntesis y manejo de las sustancias que presentan características toxicológicas y de inestabilidad en condiciones ambientales, manipulación que fue posible gracias a que las mismas son gases o líquidos con presiones de vapor apreciables a temperatura ambiente.

El empleo de las líneas de vacío para la manipulación de sustancias trae aparejado una serie de ventajas, entre las que podemos mencionar:

- En todo momento es posible evitar el contacto de las sustancias con el aire, logrando la manipulación de sustancias higroscópicas y/o sensibles al oxígeno atmosférico sin inconvenientes.

2.1 Trabajo en líneas de vacío

- Es posible la purificación de las sustancias en la misma línea de vacío utilizando técnicas de condensaciones múltiples por el método de destilación “trampa a trampa”.
- Se disminuyen considerablemente los riesgos de intoxicación por el empleo de sustancias tóxicas.
- Se evita la emisión de gases y olores desagradables al ambiente del laboratorio.

La línea de vacío utilizada se muestra en la Figura 2.1, la cual se puede describir como un sistema de vidrio (tubo de vidrio Pyrex central de 2 cm de diámetro) equipado mediante válvulas con sistema de PTFE (Young, Londres, Reino Unido) a través de las cuales se manejan las sustancias en vacío. Una de estas válvulas está conectada con un manómetro de capacitancia para la determinación de la presión, la cual se mantiene a través de una bomba rotativa de paleta marca Edward, en el rango de 10^{-3} mbar.

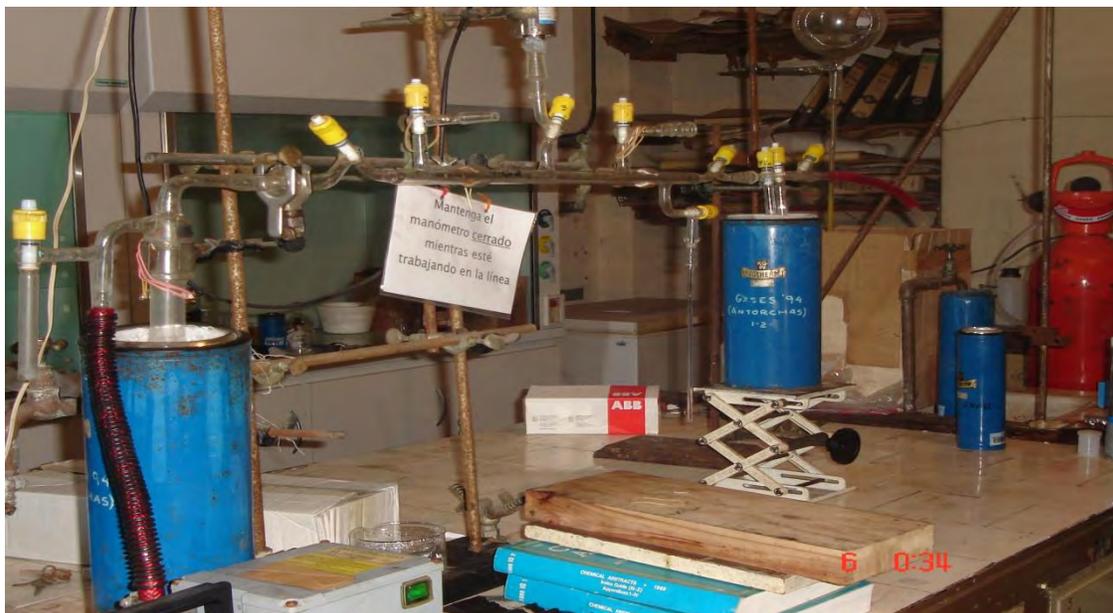


Figura 2.1. Línea de vacío instalada en el Laboratorio de Gases de CEQUINOR.

Luego del proceso de síntesis y purificación de las sustancias en una línea de vacío, las mismas se conservan a bajas temperaturas y en vacío. Las sustancias son condensadas en tubos de 6 mm de diámetro externo, cerrados en vacío mediante la fusión del vidrio a la llama, para luego ser almacenados en contenedores tipo Dewar enfriados con nitrógeno líquido. Oportunamente, estos tubos se abrieron en la línea de vacío utilizando un dispositivo que permite repetir el procedimiento de apertura y cierre varias veces, asegurando el estado de pureza de la muestra en estudio.¹ Existe una amplia gama de dispositivos diseñados para ser conectados a las líneas de vacío, permitiendo una correcta manipulación de las sustancias.²

2.2 Caracterización y estudios espectroscópicos

Las sustancias sintetizadas fueron exhaustivamente caracterizadas mediante técnicas espectroscópicas, entre ellas FT-IR, Raman y espectrometría de masas. Esta última técnica acoplada con un cromatógrafo gaseoso fue especialmente utilizada para el monitoreo y seguimiento de las reacciones químicas. En este apartado describiremos las características básicas del equipamiento empleado.

2.2.1 Espectroscopia Infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo de transformada de Fourier, FTIR, en fase gaseosa fueron obtenidos en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR) de la Universidad Nacional de La Plata con un equipo marca Bruker, modelo EQUINOX 55. El rango de números de onda estudiado fue desde 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} . Para

2.2 Caracterización y estudios espectroscópicos

tomar los espectros se emplearon celda para gases con ventanas de Si y un camino óptico de 10 cm.

En lo que respecta al funcionamiento básico del equipo, podemos comentar que un espectrómetro FT-IR no dispersa la radiación (y por lo tanto, no tiene prisma ni red de difracción) sino que utiliza un interferómetro Michelson para generar un interferograma que es manipulado matemáticamente por un microordenador que conduce a la obtención del espectro de absorción de infrarrojo. La radiación de frecuencia continua de la fuente alcanza un divisor de haz, plano y parcialmente transparente, que refleja la mitad de la luz incidente hacia un espejo fijo, y transmite la otra mitad a un espejo móvil. Luego, estos haces se recombinan con una diferencia de caminos recorrido variable. El detector registrará una intensidad que dependerá de la diferencia de camino impuesta por la posición de los espejos. Una vez que se conoce el interferograma por medida directa, se obtiene la distribución espectral de irradiancia de la fuente infrarroja, mediante la utilización de la transformada de Fourier.

Ya que al detector llega radiación de todos los números de onda en cada instante, un espectrómetro FT-IR da mucha mejor relación señal-ruido que los instrumentos de dispersión, donde solo una pequeña parte de la radiación llega al detector a cada instante.

2.2.2 Espectroscopia Raman

Los espectros en fase líquida fueron medidos con un espectrómetro Raman marca Bruker modelo RFS 100/S FT-Raman que utiliza una fuente de excitación láser de Nd:YAG, marca ADLAS, DPY 301 con emisión de radiación de longitud de onda de 1064 nm, con potencia variable y un máximo de 500 mW.

En la espectroscopia Raman se estudia la luz dispersada por una muestra examinando las frecuencias de los fotones dispersados. A pesar de que la mayoría de los fotones dispersados al colisionar con las moléculas no originan cambios en las frecuencias y en la energía (dispersión Rayleigh), una pequeña fracción de estos intercambia energía con la molécula durante la colisión. El resultado del aumento o disminución de la energía de los fotones dispersados se denomina efecto Raman. Por razones históricas, los fotones con menor energía originan a la radiación Stoke, mientras que los dispersados con mayor frecuencia originan a la radiación anti-Stoke. Como los cambios de frecuencia son relativamente pequeños y la intensidad de la radiación dispersada es baja (aproximadamente sólo es dispersada un 0,001% de la radiación incidente, y solo un 1% de la radiación dispersada es radiación Raman) se emplean fuentes de láser que suministran luz monocromática y de gran intensidad.

Las muestras se midieron con una resolución típica de 4 cm^{-1} , colocadas en tubos de vidrio de 6 mm de diámetro externo.

2.2.3 Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa

Esta técnica se utilizó principalmente para el monitoreo continuo de ciertas reacciones químicas, y el control de pureza de las sustancias sintetizadas. El equipamiento disponible en CEQUINOR es un equipo Shimadzu QP-2010 que utiliza helio gaseoso como fase móvil, con una columna 19091J-433 HP-5 de 30 metros de longitud, 0,25 milímetro de diámetro interno y relleno de 0.25 micrómetros. El sistema de detección es a través de un cuadrupolo simple.

2.2.4 Espectroscopia infrarroja de matrices a temperaturas criogénicas

Los estudios realizados con la técnica de aislamiento de matrices a temperaturas criogénicas fueron desarrollados con un equipo instalado en nuestro centro CEQUINOR (Prof. Dra. Rosana M. Romano). El equipo presenta un sistema criogénico SHI-APD Cryogenics, modelo DE-202, equipado con un compresor de Helio HC-2D-1, una bomba rotatoria BOC Edwards, una bomba difusora Edwards y una trampa de nitrógeno líquido. La unidad está provista de una ventana interna de CsI, sobre la cual se deposita la matriz, dos ventanas externas de CsI para la medición de los espectros infrarrojos y una ventana de cuarzo externa que permite el paso de la radiación con luz UV visible. Además consta de dos entradas de muestra, y un controlador de temperatura Lake Shore Cryotronics, Inc, modelo 331.

La técnica de aislamiento de moléculas en matrices a temperaturas criogénicas fue desarrollada durante los años 50 en forma independiente por los grupos liderados de Porter y Pimentel.^{3,4} La técnica persigue, entre otros objetivos, el estudio de intermediarios de reacción y compuestos inestables en condiciones normales. La idea básica del método consiste en “congelar” estas especies a temperaturas comprendidas entre 10 y 40 K, formando una matriz rígida de una sustancia químicamente inerte para lo cual se emplean gases nobles o nitrógeno. Asimismo, se suprimen las reacciones entre partículas aisladas debido a la alta dilución de la muestra (típicamente 1 parte de la sustancia en estudio en 1000 partes del gas soporte). Por otra parte, a 10 K las velocidades de reacciones intramoleculares son despreciables para barreras de reacción suficientemente altas

(mayores a 3 kcal/mol). De esta manera, es posible investigar especies muy inestables utilizando técnicas espectroscópicas (IR, UV-Visible, EPR).

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

Básicamente el procedimiento general de trabajo consistió en la preparación previa de una mezcla de la muestra con Ar o N₂, generalmente en proporciones 1:1000 respectivamente, mediante el uso de una línea de vacío. Luego se realiza el depósito por pulsos⁵ sobre una ventana fría de CsI (entre 10 y 15 K) mediante la abertura y cierre de válvulas, las cuales conectan el balón que contiene la mezcla gaseosa y el ingreso a la cámara de matriz. 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.

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

2.3 Caracterización, estudios estructurales y electrónicos

temperatura ambiente.⁶ Algunas alternativas del dispositivo de deposición descrito pueden resultar superadoras cuando se emplean sustancias de muy baja presión de vapor.

Los experimentos de fotólisis sobre la matriz fueron llevados a cabo utilizando radiación UV-visible de amplio espectro, provista por una lámpara de arco de alta presión de mercurio-xenón marca Spectra-Physics, operado a 800 W, en combinación con un filtro de agua empleado para absorber la radiación infrarroja. El procedimiento general con estos estudios fue la medición de espectros FTIR a diferentes tiempos de irradiación con el objetivo de estudiar tanto comportamientos conformacionales como fotoevolutivos de las especies.

2.3 Caracterización, estudios estructurales y electrónicos

A continuación describiremos brevemente las técnicas utilizadas para los estudios estructurales y electrónicos de las especies involucradas en esta Tesis Doctoral. Los estudios estructurales fueron llevados a cabo principalmente con la técnica de difracción de rayos X a bajas temperaturas, utilizando la técnica de cristalización *in situ*. Por otro lado, los estudios electrónicos de las regiones de valencia y capas internas fueron realizados combinando las técnicas de espectroscopia fotoelectrónica y aquellas derivadas de la utilización de la radiación sincrotrón.

2.3.1 Difracción de rayos X a bajas temperaturas

La determinación de las estructuras cristalinas de sustancias que son líquidas o gaseosas a temperatura ambiente requiere de un procedimiento que permita la cristalización

y la medida del patrón de difracción a bajas temperaturas.⁷ El equipo utilizado en este trabajo de tesis doctoral cuenta con un sistema de cristalización *in situ* a bajas temperaturas situado en la Universidad de Essen-Duisburg (Prof. Dr. Roland Boese).⁸ La muestra se coloca en un capilar de vidrio de 0,2-0,3 mm de diámetro que se encuentra cerrado en ambos extremos. El procedimiento consiste en disminuir la temperatura de la muestra mediante el pasaje de una corriente de gas enfriado. Se utiliza un microscopio acoplado y solidario al difractómetro con el cual se observa la aparición de microcristales (policristalinos) con la disminución de la temperatura de la corriente de gas. Se enfría la muestra aproximadamente a 15 K por debajo de su punto de fusión y se recurre a un procedimiento de fusión por zonas y subsiguiente recristalización a través del calentamiento originado con un láser de luz infrarroja que se focaliza sobre una zona muy pequeña de la muestra, permitiendo el crecimiento de un monocristal adecuado para la medida de difracción de rayos X. La descripción detallada de esta técnica está reportada en la literatura.⁷

Se utilizó un difractómetro de cuatro ciclos Nicolet R3m/V que opera con radiación proveniente de una fuente de molibdeno Mo K α ($\lambda=0,71073$ Å). Las estructuras fueron resueltas por el método de Patterson y refinadas con el programa SHELXTL-Plus Versión SGI IRIS Indigo (Siemens, Alemania, 1991).⁹

Los datos cristalográficos de las estructuras obtenidas fueron depositados en el Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) y pueden ser requeridos gratuitamente dirigiéndose directamente mediante correo electrónico a la dirección: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

2.3.2 Espectroscopia Fotoelectrónica (PES)

Según la IUPAC, la espectroscopia fotoelectrónica (PES, Photoelectron Spectroscopy) *es la técnica espectroscópica que consiste en la medida de la energía cinética de los electrones emitidos en la ionización de una sustancia por la incidencia de fotones energéticos (monocromáticos)*. El rango de energías que abarca la técnica se encuentra comprendida entre 10 y 45 eV por lo que la técnica también se conoce como “espectroscopia fotoelectrónica de ultravioleta (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). La radiación ionizante (originada históricamente por el empleo de una lámpara de Helio ionizado en la que una de sus longitudes de ondas es 58,4 nm, equivalente a una energía de 21,2 eV) pasa a través de la muestra gaseosa y las energías cinéticas de los electrones emitidos (llamados fotoelectrones) se determinan a partir de sus deflexiones en un campo eléctrico o magnético.

La técnica tiene como fundamento la Ley de Einstein del Efecto Fotoeléctrico, en la cual un electrón (denominado fotoelectrón) es eyectado desde un átomo o molécula cuando incide sobre la misma un fotón de energía $h\nu$. La energía cinética K del fotoelectrón eyectado se puede describir con la siguiente ecuación simplificada:

$$K = h\nu - I, \quad h\nu \geq I, \text{ siendo } I \text{ la energía de ionización del sistema.}$$

Siendo la energía incidente $h\nu$ conocida, la medida de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos permite calcular las energías de ionización del sistema en estudio. Vale aclarar que el empleo de este formalismo no tiene en cuenta la energía cinética remanente en el ión que se forma ni tampoco que el ión resultante puede ser formado en estados vibracionales o rotacionales excitados. Si bien la primera de estas aproximaciones

suele no tener consecuencias importantes debido al principio de conservación del momento lineal, la segunda aproximación debe ser incluida en el tratamiento para tener una mejor aproximación del modelo empleado.

De manera general, para la obtención de un espectro fotoelectrónico se irradia la muestra con luz monocromática, produciendo la ionización molecular y la formación de “racimos” de electrones en las que cada uno de ellos consiste en una cierta cantidad de electrones de igual energía proveniente de un mismo nivel energético de una fracción de las especies en consideración. Mediante analizadores de deflexión electrostática o magnética, es posible medir la intensidad y la energía cinética de los diferentes racimos de electrones. Estos electrones son analizados de acuerdo a sus velocidades de entrada y del campo deflector, haciendo foco en una rendija de salida dependiendo del campo deflector aplicado. Luego, colisionan contra el detector generando una señal determinada. Así, un espectro fotoelectrónico consiste en una gráfica que da cuenta del número de electrones que se registran para diferentes valores de campo aplicado en el analizador, o diferentes valores de energía cinética de los electrones.

Por el teorema de Koopmans,¹⁰ la energía necesaria para arrancar un electrón de un orbital molecular dado es aproximadamente igual a la energía orbital de Hartree-Fock del orbital molecular. El espectro fotoelectrónico proporciona una determinación directa de las energías de los orbitales moleculares y contribuye al conocimiento de la estructura electrónica molecular.

En la presente Tesis, los espectros fotoelectrónicos (Instituto de Química de la Academia China de Ciencias, ICCAS, Beijing, Prof. Dr. Maofa Ge) son obtenidos con un equipo de doble cámara UPS-II construido especialmente para detectar especies con una resolución de aproximadamente 30 meV, como ha sido indicada en la banda fotoelectronica

del Ar^+ ($^2\text{P}_{3/2}$).¹¹⁻¹⁷ Las energías de ionización verticales fueron calibradas agregando a la muestra una pequeña cantidad de Ar o iodometano.

2.4 Radiación Sincrotrón

La radiación sincrotrón, definida como la radiación tangencial a la órbita del movimiento circular realizado por cargas eléctricas moviéndose a velocidades relativistas (del orden de 300000 Km/s), fue hallada de manera accidental por los físicos F. Elder, A. Gurewitsch, R. Langmuir y H. Pollock cuando intentaban disminuir las pérdidas por radiación de un acelerador circular de electrones de la empresa General Electric construido en 1946.^{18,19} Posteriormente, en 1949, J. Schwinger publica el trabajo *Sobre la Radiación Clásica de Electrones Acelerados*,²⁰ en el cual estudia exhaustivamente el problema de la radiación emitida por electrones moviéndose en órbitas circulares a velocidades relativistas.

La *primera generación* de aceleradores circulares fue diseñada originalmente para generar colisiones de haces de partículas altamente energéticas contra blancos fijos, utilizada alternativamente como fuentes de luz. Aunque estos aceleradores fueron importantes en los años '70 para demostrar la importancia del uso de radiación sincrotrón en investigación científica, no pudieron ser optimizados y fueron reemplazados por la *segunda generación* de fuentes de luz, las cuales utilizan anillos de almacenamiento especialmente diseñados para producir radiación controlada desde sus dipolos magnéticos. Esta radiación tiene un espectro continuo que alcanza desde el infrarrojo hasta los rayos X duros. A pesar que presentan un flujo elevado *el brillo* en estos aceleradores no es óptimo, siendo la dimensión angular y espacial relativamente grande, típicamente del orden de varios cientos de nm.rad. A su vez, en los sincrotrones de segunda generación no hay o son

pocas las secciones rectas disponibles para la inclusión de *dispositivos de inserción* los cuales sirven para mejorar tanto la intensidad como el brillo del haz, característico de las fuentes de luz de *tercera generación*.

Las fuentes de luz sincrotrón de *tercera generación* presentan anillos de almacenamiento especialmente diseñados para extraer la radiación sincrotrón desde dispositivos de inserción localizados en los tramos rectos del anillo, es decir en la sección libre de dipolos magnéticos. Estos dispositivos de inserción son un arreglo periódico de imanes multipolares diseñados para producir una serie de desvíos del haz de cargas eléctricas, generando ondulaciones debidas a la alteración del campo magnético, produciendo así una radiación sincrotrónica intensa. Este tipo de dispositivos, conocidos como *onduladores* cuando generan ondulaciones de alta coherencia, generan un brillo de más de 1000 veces que el producido por los imanes dipolares. En cambio, cuando no se cumple la condición de coherencia estos dispositivos producen “serpenteos” del haz (de allí el nombre de *Wigglers*), para un amplio espectro de energías con un brillo de 100 veces superior al producido mediante la utilización de imanes de deflexión.²¹

2.4.1 Características generales y equipamiento básico

Para producir una radiación sincrotrón de alta intensidad y amplio espectro de energías es necesario que las partículas cargadas que se encuentran girando en orbitas circulares sean de características relativistas. Siendo la intensidad y el espectro de energía de la radiación dependiente de la masa de la partícula, en la práctica se emplean electrones o positrones que son las partículas cargadas de menor masa posible. La mayoría de las

2.4 Radiación Sincrotrón

fuentes de radiación sincrotrón existentes actualmente utilizan haces de electrones con energías cinéticas del orden de los GeV.²²

Se pueden enumerar las características principales que hacen de la luz sincrotrón una herramienta ampliamente utilizada para indagar desde sistemas biológicos hasta sistemas atómicos en los que se pueden investigar electrones fuertemente ligados en las capas internas de los átomos:

- *Su amplio espectro energético:* desde unos pocos eV hasta los rayos X duros (decenas de keV). Esta radiación puede ser continuamente ajustada en este amplio espectro electromagnético, con intensidades varios órdenes de magnitud por encima de las disponibles actualmente mediante el empleo de fuentes convencionales. En la Tabla 2.1 se pueden observar los rangos energéticos cubiertos por la radiación sincrotrón junto con su denominación espectral.

Tabla 2.1. Rangos energéticos cubiertos por la radiación sincrotrón, y su denominación espectral

Energía fotónica, $h\nu$ (eV)	Longitud de onda fotónica (Å)	Rango espectral
10^{-2} - 1,8	10^6 - 7×10^3	Infrarrojo
1,8 - 3,1	7×10^3 - 4×10^3	Visible
3, 1- 40	4×10^3 - $3,1 \times 10^2$	Ultravioleta*
40 - $1,5 \times 10^3$	$3,1 \times 10^2$ - 8	rayos X livianos*
$1,5 \times 10^3$ - 10^5	8 - 0,1	rayos X duros*

*estos límites no están unívocamente definidos (varían según el autor)

- *Su Alto Brillo:* La radiación es emitida con un pequeño ángulo de divergencia, que junto con la alta intensidad resultan en un haz de luz con un alto brillo. El brillo es una medida de la concentración de la radiación y aumenta a medida que el tamaño y la divergencia del haz de electrones disminuye.

- *Su Polarización:* es una medida de la alineación del vector del campo eléctrico de la radiación síncrotrón. La radiación emitida en el plano del anillo es linealmente polarizada con el vector campo eléctrico paralelo al plano de la órbita del anillo. Pueden utilizarse onduladores particulares que permiten alterar la polaridad, pudiendo realizar experiencias dependientes de la polarizabilidad.
- *Su Coherencia:* es una medida de la superposición en fase de los vectores campo eléctrico de la radiación síncrotrón en cualquier instante (coherencia transversal o espacial) y el grado en el cual se propagan (coherencia longitudinal o espacial). El mayor grado de coherencia se obtiene con la utilización de onduladores.¹¹
- *Su estructura temporal pulsada:* El haz de electrones que circula dentro del anillo no es continuo. Está formado por varios paquetes de electrones separados por una cierta distancia, los cuales presentan, en el caso del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotrón, LNLS, un ancho temporal de 60 ps. Esta estructura temporal puede ser adaptada a las necesidades experimentales específicas.
- *La fácil sintonía de la energía de los fotones:* esta propiedad permite ajustar la energía fotónica de acuerdo a la experiencia a ser realizada.

Para producir luz síncrotrón en un laboratorio es necesario un arreglo instrumental múltiple y técnicamente complejo, que permita mantener girando en orbitas semi-circulares a electrones moviéndose a velocidades relativistas. A continuación describiremos características básicas del equipamiento empleado en el Laboratorio de Luz Síncrotrón, LNLS, Campinas, Brasil.

Anillo de almacenamiento

Es una de las partes principales de una fuente de luz sincrotrón, en la cual se mantienen a los electrones circulando en una órbita cerrada y en vacío por varias horas a velocidades relativistas. Si bien se interpreta que dentro del anillo de almacenamiento se produce la trayectoria curva necesaria para que se produzca la radiación de energía, la misma no es completamente circular, sino que comparte tramos rectos y curvos. En estos últimos es en donde se produce la radiación al ser aceleradas las cargas eléctricas centrípetamente por los campos de los imanes dipolares.

El anillo de almacenamiento está compuesto por los siguientes dispositivos principales:

- **Cámara de Vacío:** Es el lugar donde los electrones circulan a lo largo de una trayectoria cerrada en condiciones de ultra alto vacío (10^{-10} - 10^{-11} torr). Cuanto mejor sea el vacío, mayor será el tiempo de vida del haz de electrones circulante.
- **Dispositivos de Inyección:** Este sistema es el responsable de producir, acelerar e insertar los electrones en el anillo en condiciones de ultra alto vacío (10^{-10} torr). Está compuesto por un acelerador lineal, en el cual los electrones son generados y acelerados a un 10 % del régimen energético final, para luego ser introducidas en un acelerador circular (*booster synchrotron*) alcanzando la energía necesaria para la inyección en el anillo.
- **Imanes dipolares:** Estos son los responsables de curvar la trayectoria de los electrones y mantenerlos en una órbita circular dentro de la cámara de vacío.
- **Imanes cuadrupolares y sextupolares:** Son los responsables de mantener el haz de electrones colimado. Mas específicamente, los cuadrupolos magnéticos son los

responsables de evitar la divergencia del haz, mientras que los séxtupolos magnéticos se encargan de corregir aberraciones cromáticas causadas por divergencias en el foco de partículas con distintas energías.²²

- **Dispositivos de Inserción:** Consisten en un arreglo periódico de imanes multipolares insertados en los tramos rectos del anillo con el objetivo generar una radiación sincrotrónica intensa. A estos dispositivos se los denomina Onduladores, y producen oscilaciones de alta coherencia. Estas ondulaciones agregan intensidad, incrementando la misma unas 10000 veces. Cuando no se cumple la condición de coherencia se los denomina Wigglers, produciendo serpenteos del haz.
- **Sistema de radiofrecuencia:** Tiene la función de restablecer la energía que los electrones pierden como causa de la emisión de radiación. Por medio de un campo eléctrico acelera los electrones como manera de compensar la energía perdida al dar una vuelta al anillo.
- **Sistemas de control:** Se encargan de monitorear el haz de electrones para mantenerlos en la órbita correcta.

Líneas de luz

Con el objetivo de controlar y manipular la radiación generada en el anillo de almacenamiento, se construyen estaciones experimentales, alrededor de esta, denominadas líneas de luz, las cuales tiene diferentes características en función de las investigaciones que se desean realizar. En general presentan los siguientes componentes básicos:

- **El Monocromador:** Es el primer dispositivo que interacciona con la luz proveniente del sincrotrón. Tiene la función de monocromatizar la luz de amplio espectro generada en

2.4 Radiación Sincrotrón

el anillo. En la región de ultravioleta de vacío se utilizan monocromadores de rejillas, mientras que en la región de rayos X duros se utilizan cristales.

- Los Espejos: Son los encargados de focalizar la radiación a lo largo de la línea. Se debe minimizar y optimizar el uso de estos componentes, dado que en cada reflexión existe pérdida de intensidad de radiación.
- Las Rendijas: Se utilizan para colimar el haz de fotones tanto en la dirección vertical como en la horizontal. Se suele utilizar un doble juego de rendijas, las cuales se colocan antes y después del monocromador.
- Detectores y Analizadores: Son los dispositivos que registran y analizan los efectos de la interacción radiación-materia.
- Cámara Experimental: Cada cámara experimental es diseñada en función de la línea experimental utilizada.

2.4.2 Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS)

Las investigaciones científicas y desarrollos tecnológicos utilizando radiación sincrotrón han experimentado un enorme crecimiento en los últimos 25 años. En la actualidad existen más de 70 fuentes de luz sincrotrón operando alrededor del mundo, algunas de las cuales han sido establecidas recientemente, tales como en Suiza (Swiss Light Source-SLS), en el Reino Unido (Diamond Light Source), en Francia (SOLEIL) y en Australia (BOOMERANG).¹⁷

A finales de los años '80 y durante los '90, Brasil desarrolló la fuente de radiación sincrotrón conocida con el nombre de Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, LNLS, la

cual fue la primera fuente de luz sincrotrón en el Hemisferio Sur y actualmente la única en el continente Latinoamericano. Actualmente más de 1500 usuarios destinan las instalaciones del LNLS para realizar investigaciones científicas que van desde sistemas biológicos de proteínas hasta el estudio de electrones fuertemente ligados a los átomos.

Con una circunferencia de 92 m y una energía de 1,37 GeV, se dispone en la actualidad de 15 líneas de luz alrededor del anillo de almacenamiento, las cuales se dividen en dos grandes áreas, uno para el estudio estructural de materiales y el otro para el estudio espectroscópico de los mismos. A su vez dispone de 3 dispositivos de inserción, los cuales permiten incrementar tanto la intensidad como el brillo de la fuente de luz. Uno de estos dispositivos, denominado 2.0 T hybrid multipolar wiggler, es utilizado en cristalografía de proteínas, mientras que un ondulator elípticamente polarizado ofrece radiación en el rango de energías entre 100 y 1000 eV con control de polarización.

Características generales

El Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón ha sido diseñado como un sincrotrón de segunda generación y mejorado por la posterior instalación de un Wiggler y un Ondulador. Dentro del sistema la trayectoria de los electrones que circulan dentro del anillo de almacenamiento resulta desviada mediante potentes imanes de curvatura (imanes dipolares) siendo la luz producida solamente en los tramos curvos del anillo. Los electrones son originados con una energía inicial de 80 eV a través de un dispositivo conocido con el nombre de “*electrostatic gun*”. Luego estas partículas resultan aceleradas mediante un *acelerador lineal* hasta alcanzar una energía de 120 MeV. El acelerador circular, booster synchrotron, acepta los electrones a 120 MeV y los acelera subsecuentemente hasta alcanzar energías del orden de 500 MeV, para luego inyectarlos en el anillo de

2.4 Radiación Sincrotrón

almacenamiento. Todo el procedimiento se repite cada 6 segundos durante aproximadamente 5 minutos con el objetivo que el haz alcance una intensidad de 250 mA. Una vez que el haz de electrones es almacenado, la energía es llevada a un valor nominal de 1,37 GeV en aproximadamente 40 segundos. El tiempo de vida del haz a 200 mA es de aproximadamente 15 horas. Estos electrones con energías relativistas son inyectados en aproximadamente 150 paquetes, con un ancho nominal de aproximadamente 60 ps, separados por intervalos de 2 ns. El tiempo total que tarda un paquete de carga en dar una vuelta al anillo es del orden de 307 ns.

En la Figura 2.2 se puede observar el anillo de almacenamiento con sus principales dispositivos.

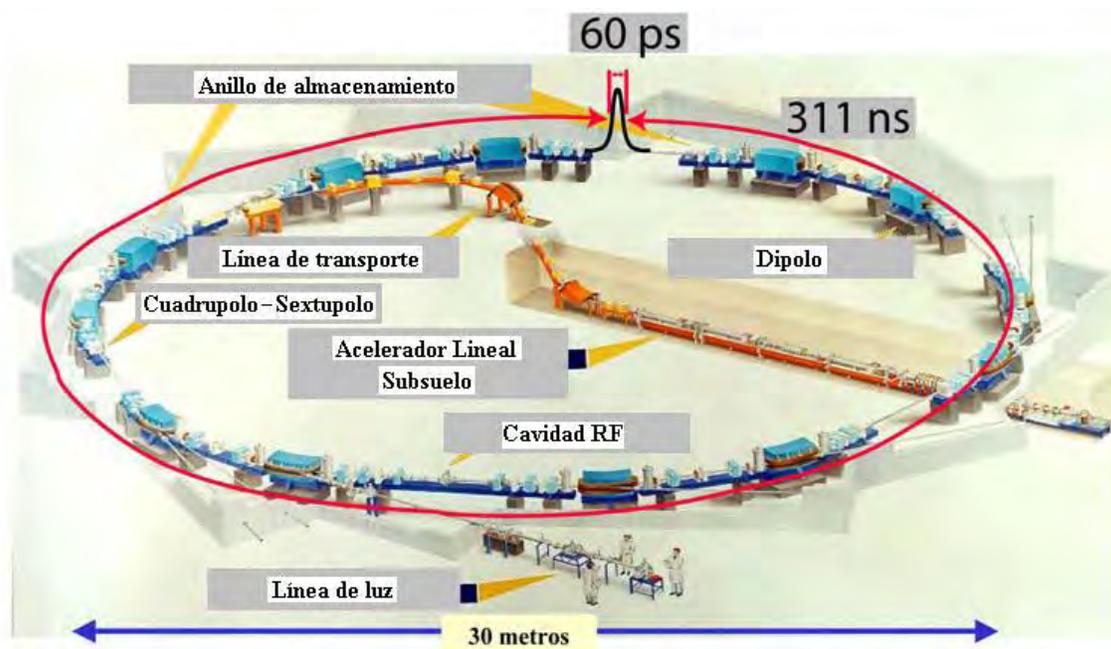


Figura 2.2. Esquema de un anillo de almacenamiento basado en el modelo del sincrotrón del LNLS. Se indica el tiempo total de dar una vuelta, el ancho temporal de los paquetes de carga, el diámetro y algunos componentes del anillo (extraído de Figueroa 2009).

Líneas de luz utilizadas

Como ya fuera debidamente mencionado, en el LNLS existen actualmente 15 líneas de luz operando alrededor del anillo de almacenamiento, las cuales cubren un amplio rango de energías que van desde unos pocos eV hasta decenas de keV. La mitad de estas líneas están dedicadas al estudio estructural de materiales, las cuales están organizadas en tres áreas principales: Difracción de Rayos X (líneas XRD1, XRD2 y XPD), Cristalografía de Moléculas (líneas MX1 y MX2) y Rayos X de bajo ángulo, Small angle x-ray scattering, (líneas SAXS 1 y SAXS 2). Por otro lado, las otras líneas están dedicadas mayormente al estudio espectroscópico de los materiales, las cuales se dividen en dos grupos: Espectroscopia de Fluorescencia y Absorción de rayos X (líneas XRF, XAFS1, XAFS2 y DXAS) y Espectroscopia de Rayos X suaves y UV (PGM, SXS, TGM y SGM).²³ A continuación se muestra un diagrama (Figura 2.3) de la ubicación de las líneas alrededor del anillo de almacenamiento (Diagrama extraído del portal del LNLS).

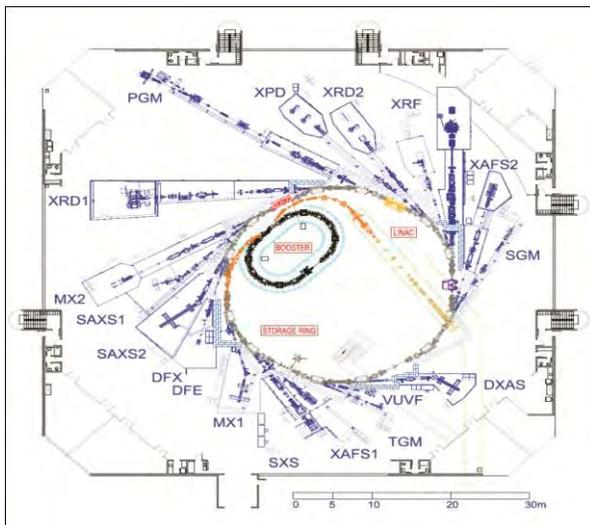


Figura 2.3. Esquema del anillo de almacenamiento y las líneas de luz disponibles del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, Campinas, Brasil.

2.4 Radiación Sincrotrón

Las líneas SXS, SGM y TGM han sido utilizadas por nuestro grupo de trabajo para el estudio en fase gaseosa de diversas especies moleculares.²⁴⁻³⁰ En particular, en esta Tesis Doctoral se ha utilizado la línea de luz denominada Toroidal Grating Monochromator, TGM. Esta línea de luz opera dentro del rango de energía conocido como ultravioleta de vacío, más específicamente proporciona un flujo de fotones con energías comprendidas entre 11,1 y 310 eV. El monocromador instalado en esta línea permite intercambiar distintas rejillas de difracción de diferente espaciado, con lo cual podemos obtener una resolución óptima en el rango de energía especificado. Las principales características de la línea son mostradas en la Tabla 2.2

Tabla 2.2. Características básicas de la línea de luz TGM del LNLS.

Monocromador	Tres rejillas toroidales
Región de energía	12-35 eV (1000-360 Å) 35-100 eV (360-120 Å) 100-300 eV (120-40 Å)
Resolución espectral	Mejor que 1.1 Å (1000-360 Å) Mejor que 0.3 Å (360-120 Å) Mejor que 0.1 Å (120-40 Å)
Dispersión del haz de luz	Mejor que 30.2 Å/grado
Elementos focalizantes	Dos espejos toroidales
Tamaño del haz en la muestra	(2x0.5) mm ²

Entre los principales componentes de la línea de luz TGM, podemos mencionar a los siguientes: válvulas neumáticas, entre las cuales podemos designar a la válvula de vacío que aísla el anillo de almacenamiento de la línea de luz, y a la válvula de cerrado rápido, la que en caso de accidente evita que el aire entre al anillo de almacenamiento,

espejos focalizadores toroidales, aberturas de entrada y salida, línea de retardo acústico, el monocromador con tres rejillas de difracción toroidales intercambiables (TGM) y la cámara experimental.

El filtro de gas neón insertado en la línea es un componente indispensable para producir radiación sincrotrónica “pura” por debajo de 25 eV de energía, ya que elimina las energías fotónicas de mayor orden (armónicos) producidas por el monocromador.³¹⁻³³

Los dispositivos experimentales utilizados en la línea TGM son, básicamente, una cámara experimental, un sistema de entrada de muestra conectado directamente a dicha cámara en alto vacío ($\sim 10^{-8}$ torr) y un sistema de vacío compuesto por un conjunto de bombas turbomoleculares y mecánicas (Ver Figuras 2.4 y 2.5).

Cámara experimental

La estación experimental para gases montada en la estación de trabajo TGM está especialmente diseñada para manipular sustancias volátiles en alto vacío, permitiendo la realización de estudios espectroscópicos. Básicamente consiste en una cámara de acero inoxidable conectada a la línea de luz a través de un capilar de vidrio muy fino. Una bomba turbomolecular de alta capacidad de bombeo (1000 L/s) mantiene a la cámara en alto vacío (10^{-8} mbar). La cámara está montada sobre un sistema rotatorio, lo cual permite que el eje del espectrómetro sea posicionado a diferentes ángulos relativos al vector de polarización de la luz. En la Figura 2.4 se puede observar una fotografía de la misma.

La cámara experimental está directamente conectada con el sistema de entrada de muestra, la cual está provista de bombas de vacío específicas que le permiten desgasificar la muestra antes de que la misma ingrese a la cámara experimental de trabajo (Ver Figura 2.5). La muestra ingresa a la cámara de vacío mediante una conexión metálica de diámetro

pequeño y el flujo gaseoso se controla mediante una válvula de aguja. Durante las experiencias, la presión dentro de la cámara de trabajo es mantenida por debajo de 10^{-5} mbar.

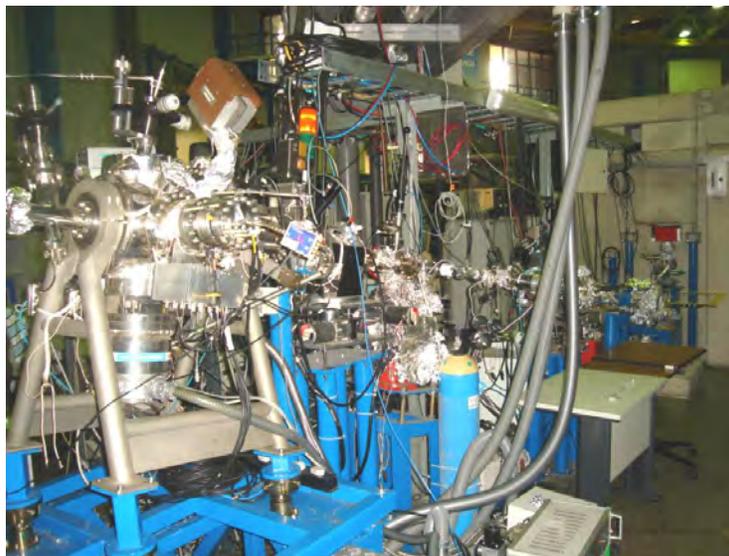


Figura 2.4. Fotografía de la cámara experimental utilizada en la línea de luz TGM. Se puede observar la cámara experimental, la bomba turbomolecular y la línea de luz conectada a la misma.

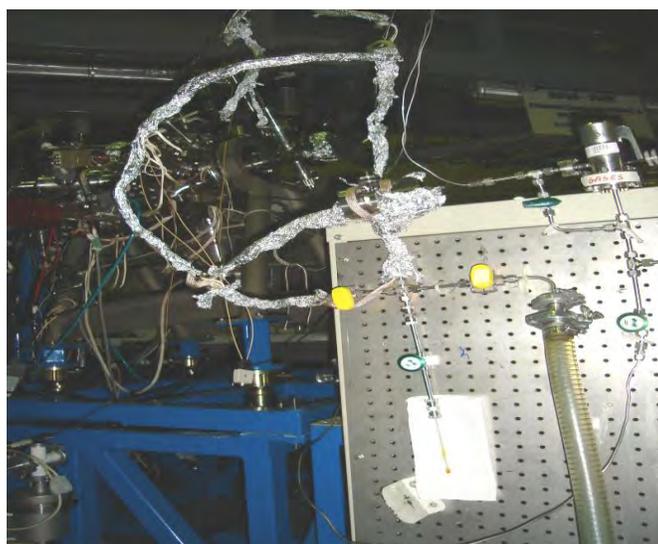


Figura 2.5. Fotografía del sistema de entrada de muestra utilizado en la línea de luz TGM. Se puede observar la muestra en un tubo de vidrio de 6 mm de diámetro.

La cámara en su interior contiene un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo (TOF-MS), instrumento que permite la realización de las medidas de mayor interés para este trabajo de Tesis. El espectrómetro de tiempo de vuelo está ubicado perpendicularmente a la dirección del haz de radiación incidente y al flujo de muestra, en el plano del anillo de almacenamiento de electrones. Este espectrómetro fue diseñado y construido en el Departamento de Física de la Universidad de Brasilia, Brasil. En la Figura 2.6 se muestra una representación esquemática de este espectrómetro de masas de tiempo de vuelo y los sistemas electrónicos que permiten obtener los espectros de masas. En lo que respecta al sistema electrónico utilizado para el tratamiento de las señales, este consiste de dos preamplificadores, dos discriminadores, una placa TDC (modelo P7886) y una computadora que dispone los softwares de adquisición MCDWIN e Igor Pro.

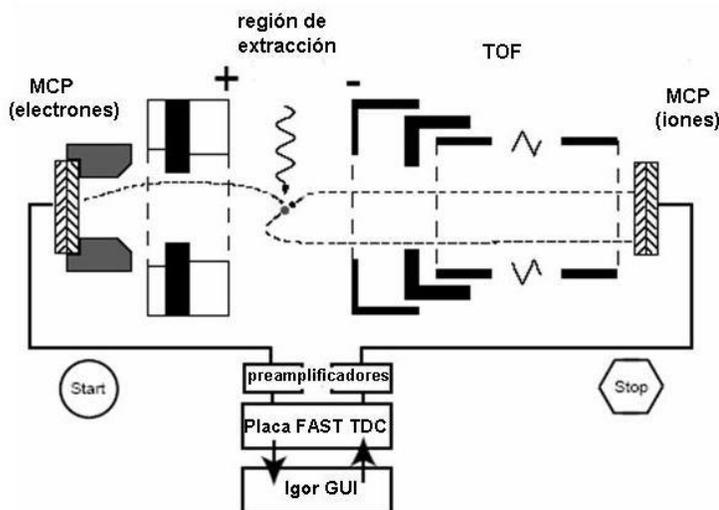


Figura 2.6. Representación esquemática del espectrómetro de masa de tiempo de vuelo utilizado para la medida de los espectros PEPICO y PEPICO.³⁴

2.4 Radiación Sincrotrón

En el esquema, la línea ondeada representa la luz sincrotrón. Un haz de gas efusivo, no mostrado en la Figura 2.6, es montado perpendicular al eje del espectrómetro y a la fuente de radiación incidente. Las moléculas en fase gaseosa provenientes del jet gaseoso, interaccionan con la luz sincrotrón en una zona denominada región de extracción (aproximadamente 2 mm³). Como consecuencia de tal interacción de la muestra gaseosa con la radiación sincrotrón en la región de extracción, las moléculas son ionizadas produciéndose de este modo electrones e iones. Los electrones son atraídos por el intenso campo eléctrico positivo aplicado sobre las grillas extractoras (+ en la Figura 2.6) y son detectados por la utilización de detectores de platos multicanal (“Micro Channel Plate” para electrones, MCP). Por otro lado, los iones positivos formados en la región de extracción, son atraídos en dirección opuesta a la de los electrones, mediante un potencial negativo aplicado sobre la grilla (en la Figura 2.6).³⁴

Estos fragmentos iónicos son acelerados mediante la presencia de campos eléctricos constantes hacia el detector atravesando una zona libre de campo (tubo de vuelo). El tiempo que demoran los iones en llegar al detector es denominado tiempo de vuelo, el cual es función de la relación masa/carga de los fragmentos generados. Como ya fue mencionado anteriormente, el efecto de la radiación incidente sobre una molécula conduce generalmente a la eyección de uno o más electrones. En estos sistemas, los electrones mencionados son colectados y utilizados como disparador para la medida del tiempo de vuelo de los iones. Por lo tanto, es posible la detección estadística de electrones e iones producidos en un mismo evento fotodisociativo. Las técnicas de este tipo se denominan de *detección en coincidencia*, a través de las cuales se pueden medir los denominados espectros PEPICO y PEPIPICO.

En la Figura 2.4 se pueden observar los detectores de platos multicanal (MCP), los cuales son los encargados de detectar los electrones e iones producidos durante la irradiación de la muestra. Durante el evento de fotoionización, el electrón eyectado es detectado y abre una ventana de tiempo del orden de los microsegundos, tiempo en el cual será detectado el ión formado durante ese evento de fotoionización y fotodisociación molecular. La llegada de este ion detiene el proceso de conteo temporal, con lo cual corresponde a una coincidencia doble, del tipo electrón-ión, registrada en el espectro PEPICO. De manera similar, cuando un segundo ion que llega al detector y detiene el conteo temporal, corresponde con una coincidencia triple (del tipo electrón-ión-ión), que es registrada en el espectro PEPIPICO. Existe un cierto número de señales falsas que corresponden con la llegada de electrones e iones de diferentes procesos de fotoionización, los cuales son compensados mediante discriminadores electrónicos. Estas técnicas espectroscópicas se describirán con mayor detalle en párrafos siguientes.

Debido al arreglo experimental anteriormente descrito, se pudieron realizar diferentes estudios espectroscópicos ligados a la detección de iones y electrones generados durante la irradiación fotónica dentro de la cámara experimental. A continuación describiremos con más detalle las técnicas empleadas y el tipo de información que brindan:

Rendimiento Total de Iones (TIY): En esta técnica de detección se obtiene un espectro mediante el registro de la corriente total de iones que arriban al detector MCP, sin importar su relación masa/carga, a medida que se varía la energía fotónica que incide sobre la muestra gaseosa. Los parámetros experimentales para la medición de estos espectros son el incremento de la energía, ΔE , dentro del intervalo de energías elegido para la medición del espectro y el tiempo de integración de señal τ para cada paso. Los valores típicos que se

2.4 Radiación Sincrotrón

toman inicialmente para mapear un rango de energías son de 0,2 eV y 2 segundos respectivamente. Estas señales deben ser normalizadas debido a pequeñas variaciones en la presión de la muestra y por el decaimiento continuo de la corriente del anillo de almacenamiento de electrones durante la medida.

Espectros PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence): Para un dado evento de fotoionización, los electrones e iones producidos debido a la presencia de un campo eléctrico homogéneo en la región de extracción son acelerados en direcciones opuestas. Los electrones producidos adquieren una gran velocidad y arriban primero al detector (MCP), produciendo una señal de inicio “START”, abriendo así una ventana de tiempo durante la cual será detectado un ión positivo en el otro MCP. La detección de este ión produce una señal de llegada “STOP” deteniendo así el proceso de conteo temporal. La diferencia entre las señales “START” producido por el electrón y “STOP” producido por el ión de cada evento definen los tiempos de vuelo de los iones. Si se grafican estos tiempos de vuelo detectados en función de la intensidad de la corriente de iones que llegan al detector para una dada energía se obtiene un espectro bidimensional que se denomina PEPICO. Para obtener un espectro de calidad se requiere de aproximadamente 1 hora de medida, tiempo en el cual se colectan y superponen automáticamente espectros individuales.

Estos espectros permiten obtener las distribuciones de las fotodisociaciones generadas en función de la energía que incide sobre la muestra.

Espectros PEPIPICO (Photoelectron Photoion Photoion Coincidence): A diferencia de los espectros PEPICO en los cuales la llegada de un ion a la placa MPC detiene el conteo temporal, en este caso la medida incluye la llegada de dos iones positivos para que la

ventana de tiempo se cierre. La gráfica de la cantidad de veces (intensidad) que se detecta un par de iones en función de los tiempos de vuelo correspondientes a ambos iones origina el espectro PEPIPICO. En los espectros llamamos T1 y T2 al primer y segundo ión detectado, siendo entonces el tiempo de vuelo de T2 siempre mayor al de T1. Al graficar las coincidencias estadísticas (intensidades) obtenidas para los valores de T2 vs T1, se obtienen los espectros PEPIPICO, los cuales contienen información en la zona por encima de la recta a 45°. En estos espectros se forman islas de coincidencias bien características, las cuales se originan, en general, gracias a la acumulación de la llegada de dos iones simplemente cargados producidos durante el mismo evento fotodisociativo de un ion doblemente cargado. A su vez, estos espectros presentan un fondo azul que corresponde a zonas de falsas coincidencias, es decir, coincidencias que no se produjeron en un mismo evento fotodisociativo. El programa de computación utilizado genera una coloración rojiza para la mayor acumulación de coincidencias de dos iones con tiempos de vuelo T1 y T2 .

2.5 Química computacional

Durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral se utilizaron cálculos químico-cuánticos con el objetivo de predecir propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas en estudio, posibilitando un análisis mas detallado de los resultados experimentales. Con este objetivo se utilizaron principalmente los métodos provenientes de la teoría de los funcionales de la densidad B3LYP y la teoría de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset (MP2). El conjunto de funciones base empleados mas frecuentemente en estos cálculos fueron las llamadas funciones de Pople, entre las cuales se encuentra la denominada 6-311++G(2p,3df), que corresponde a una base tipo triple zeta, con funciones difusas y de polarización en todos los átomos de la molécula en estudio.

Cuando el sistema requirió un nivel más sofisticado de cálculo se utilizó el conjunto de funciones base desarrollado por Dunning, aug-cc-pVTZ y cc-pVTZ, con correlación consistente con funciones doble zeta de valencia polarizadas y con el agregado de funciones difusas.³⁵

El primer paso en el análisis teórico de los sistemas moleculares fue hallar los mínimos de las curvas de energía potencial determinadas en función del ángulo diedro en estudio. Este análisis nos da información de las conformaciones estables para una determinada especie, para luego optimizar sus geometrías moleculares relajando la totalidad de los parámetros geométricos. También se calculan las frecuencias normales de vibración y las correcciones termodinámicas necesarias para el cálculo de la energía. Estos cálculos sirven para la confirmación del estatus del estado estacionario y mínimo de la superficie de energía potencial, el cual debe estar caracterizado por valores positivos del autovalores de la matriz Hessiana. Luego a estas conformaciones estables se le realizaron estudios de poblaciones de Orbitales Naturales de Enlace (NBO).

Por otro lado para obtener valores teóricos de las energías de ionización de las especies estudiadas experimentalmente mediante espectroscopia fotoelectrónica, se utilizó el método de cálculo denominado “Outer Valence Green’s Function” (OVGF).³⁶

Los métodos de cálculos utilizados en la presente Tesis están incluidos en el paquete de cálculos del programa Gaussian 03.³⁷

2.6 Referencias

- (1) Gombler, W.; Willner, H., *J. Phys. E* 1987, 20, (10), 1286-1288.
- (2) Willner, H., *Vakuumtechniken in der präparativen Chemie* 2004.
- (3) Norman, I.; Porter, G., *Nature* 1954, 174, 508.
- (4) Dows, D. A.; Pimentel, G. C.; Whittle, E., *J. Chem. Phys.* 1954, 22, (11), 1943.
- (5) Perutz, R. N., Turner, J. J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1973, 69, 452.
- (6) Gómez, J. A. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la Plata, Argentina 2008.
- (7) Brodalla, D.; Mootz, D.; Boese, R.; Oßwald, W., *J. Appl. Crystallogr.* 1985, 18, 316-319.
- (8) Boese, R.; Nussbaumer, M., Oxford University: Oxford, 1994; pp. 20-37.
- (9) Siemens SHELTX-Plus Version SGI IRIS Indigo, a Complex Software Package for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures, Germany, 1991.
- (10) Koopmans, T. *Physica* 1934, 1, 104.
- (11) Zeng, X.; Ge, M.; Sun, Z.; Bian, J.; Wang, D. *J. Mol. Struct.* 2007, 840, 59.
- (12) Zeng, X.; Yao, L.; Wang, W.; Liu, F.; Sun, Q.; Ge, M.; Sun, Z.; Zhang, J.; Wang, D. *Spectrochim. Acta* 2006, 64A, 949.
- (13) Yao, L.; Zeng, X. Q.; Ge, M.; Wang, W. G.; Sun, Z.; Du, L.; Wang, D. X. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 2469.
- (14) Zeng X.; Fengyi, L.; Qiao, S.; Ge, M.; Jianping, Z.; Xicheng, A.; Lingpeng, M.; Shijun, Z.; Dianxun, W. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 4799.
- (15) Wang, W.; Yao, L.; Zeng, X.; Ge, M.; Sun, Z.; Wang, D.; Ding, Y. *J. Chem. Phys.* 2006, 125, 234303.

2.6 Referencias

- (16) Li, Y.; Zeng, X.; Sun, Q.; Li, H.; Ge, M.; Wang, D. *Spectrochim. Acta* 2007, 66A, 1261.
- (17) Wang, W.; Ge, M.; Yao, L.; Zeng, X.; Sun, Z.; Wang, D. *Chem. Phys. Chem* 2006, 7, 1382.
- (18) Elder; F. R., Gurewitsch, A. M.; Langmuir, R. V.; Pollock, H. C. *J. App. Phys.* 1947, 18, 810.
- (19) Elder; F. R., Gurewitsch, A. M.; Langmuir, R. V.; Pollock, H. C. *Phys. Rev.* 1947, 71, 829.
- (20) Schwinger, J. *Phys. Rev.* 1949, 75, 1912.
- (21) Andrini, L. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 2008.
- (22) Figueroa, S. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 2009.
- (23) Página oficial del LNLS, www.lnls.br.
- (24) Erben, M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O., *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 3938-3946
- (25) Erben, M. F.; Geronés, M.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O., *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 875-883.
- (26) Geronés, M.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2007, 155, 64–69.
- (27) Cortés, E.; Erben, M. F.; Geronés, M.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 564-572.
- (28) Geronés, M.; Erben, M. F.; Ge, M.; Cavasso Filho, R. L.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 8049–8055.
- (29) Rodríguez Pirani, L. S.; Erben, M. F.; Geronés, M.; Ma, C.; Ge, M.; Romano, R. M.; Cavasso Filho, R. L.; Della Védova, C. O., *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 5307.

-
- (30) Rodríguez Pirani, L. S.; Geronés, M.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Fantoni, A.; Cavasso Filho, R. L.; Ma, C.; Ge, M.; Erben, M. F., *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 231.
- (31) Cavasso Filho, R.L.; Homem, M.G.P.; Landers, R.; Naves de Brito, A.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2005, 144–147, 1125–1127.
- (32) Cavasso Filho, R.L.; Lago, A. F.; Homem, M.G.P.; Pilling, S.; Naves de Brito, A.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2007, 156-158, 168–171.
- (33) Cavasso Filho, R.L.; Homem, M.G.P.; Fonseca, P. T.; Naves de Brito, A.; *Rev. Sci. Instrum.* 2007, 78, 115104.
- (34) Geronés, M., Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 2008.
- (35) Dunning, T. H. J.; Gaussian basis set for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 1007-1023.
- (36) Cederbaum, L. S.; J., S.; Domcket, W.; von Niessen, W., Complete breakdown of the quasiparticle picture for inner valence electrons. *J. Phys. B* 1977, 10, (15), L549-L553.
- (37) Frisch, M. J.; Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S.,

2.6 Referencias

Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C. & Pople, J. A., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., 2004, Wallingford CT.

Capítulo 3

Estudio de intermediarios de reacción en la síntesis de ClC(O)SCl

En este capítulo describiremos la estrategia de síntesis llevada a cabo para la obtención del cloruro de clorosulfenilcarbonilo, ClC(O)SCl . A su vez, se describirán los estudios estructurales realizados sobre algunos intermediarios de reacción no estudiados con anterioridad, como el caso del $\text{CH}_3\text{OC(S)SCH}_3$, molécula que fue estudiada mediante difracción de rayos X a bajas temperaturas. Mediante espectroscopia Raman pudo determinarse inequívocamente la naturaleza iónica del intermediario $(\text{CH}_3\text{SCl}_2)\text{Cl}$.

3.1 Introducción

El cloruro de clorosulfenil carbonilo, ClC(O)SCl , fue sintetizado por primera vez por F. Freedman en el año 1965, mediante la hidrólisis ácida del cloruro de triclorometanosulfenilo, CCl_3SCl .¹ Luego, esta especie ha sido utilizada como compuesto de partida en innumerables reacciones químicas, entre las cuales se destaca la síntesis de sulfenilcarbonilos de fórmula general XC(O)SY , cuyo promotor ha sido el Dr. Alois Haas alrededor del año 1967.²⁻⁴ Esta familia de compuestos ha sido largamente estudiada por nuestro grupo de trabajo, incluyendo trabajos de síntesis, estudios vibracionales, conformacionales y estructurales,⁵⁻⁹ hasta los más recientes estudios electrónicos aplicando técnicas derivadas de la utilización de radiación sincrotrón.¹⁰⁻¹⁴

Los estudios estructurales de la especie ClC(O)SCl fueron llevados a cabo por Q. Shen en el año 1977 utilizando como herramienta de análisis difracción de electrones en

3.2 Síntesis de ClC(O)SCl via xantatos

fase gaseosa,¹⁵ mientras que las características espectroscópicas fueron dilucidadas por Della Védova et al. en el año 1984.¹⁶ Desde el punto de vista conformacional, ambas investigaciones concuerdan que el único conformero detectado a temperatura ambiente corresponde a la especie *syn*, con ángulo diedro $\delta(\text{OCSCl})$ cercano a 0°. Por otro lado, los estudios de esta especie en estado sólido fueron realizados por Romano et al. en el año 2003, utilizando la técnica de difracción de rayos X por cristalización in situ, y en complementación con la técnica de matrices a temperaturas criogénicas.⁹ Estos estudios realizados en fase sólida concuerdan con los reportados en fase gaseosa, en los cuales sólo el conformero *syn* puede ser detectado. Es posible detectar al conformero menos estable, *anti* al irradiar fotoquímicamente a la especie aislada en matrices de gases nobles a 14 K.

Teniendo en cuenta que esta especie es utilizada ampliamente por nuestro grupo de trabajo y con el objetivo primordial de encontrar una ruta de síntesis que permita disponer de manera expedita y autónoma de las compañías que lo comercializan, se diagramó una estrategia de síntesis partiendo de reactivos “simples” asequibles comercialmente en nuestro país.

Subsecuentemente al objetivo antes delineado pudieron ser estudiados algunos intermediarios de reacción, los cuales no presentaban hasta el momento análisis detallados de sus características estructurales. Particularmente se consideraron las especies $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SCH}_3$ y $(\text{CH}_3\text{SCl}_2)\text{Cl}$.

3.2 Síntesis de ClC(O)SCl via xantatos

Se tomó como punto de partida los trabajos publicados por Barany¹⁷ y Douglass,^{18,19} que involucran la síntesis de ClC(O)SCl a partir de la cloración de xantatos. Esta estrategia involucra las siguientes cuatro etapas generales:

- 1) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CS}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OC(S)SK} + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CH}_3\text{OC(S)SK} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{OC(S)SCH}_3 + \text{KI}$
- 3) $\text{CH}_3\text{OC(S)SCH}_3 + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCCl}_2\text{SCI} + \text{CH}_3\text{SCl}_3$
- 4) $\text{CH}_3\text{OCCl}_2\text{SCI} \xrightarrow{\text{FeCl}_3} \text{CIC(O)SCI} + \text{CH}_3\text{Cl}$

El seguimiento de las reacciones fue llevado a cabo utilizando un equipo de cromatografía gaseosa acoplado a un espectrómetro de masas, CG-MS, el cual resultó ser una herramienta adecuada tanto para el monitoreo de las fracciones obtenidas durante el transcurso de las reacciones, como para el control de pureza de los productos finales.

A continuación describiremos las etapas de reacción que llevaron a la síntesis de CIC(O)SCI .

3.2.1 Síntesis de $\text{CH}_3\text{OC(S)SK}$ y $\text{CH}_3\text{OC(S)SCH}_3$

Como se indica en la reacción 1, la síntesis de metilxantato de potasio requiere el uso de KOH , CS_2 y al CH_3OH como reactivos de partida. El procedimiento general seguido para esta etapa se describe a continuación: se disuelven alrededor de 0,4 moles (22,4 gr) de KOH en 120 ml de CH_3OH . Una vez disuelto la totalidad del KOH , se coloca la solución en un baño de hielo a 0°C con agitación constante, a la cual se le agrega gota a gota desde una ampolla de decantación la cantidad estequiométricamente necesaria de CS_2 para cumplimentar la reacción, es decir 0,4 moles (24 ml). La solución se torna amarilla debido a la formación del $\text{CH}_3\text{OC(S)SK}$ que permanece solubilizado en metanol.

En la segunda reacción, se procede al agregado del CH_3I para la obtención de la especie metilada. En los casos en que hubiera presencia del sólido $\text{CH}_3\text{OC(S)SK}$, se agrega más metanol con el objetivo de solubilizarlo previo al agregado del CH_3I . Debido a que la reacción es exotérmica, el agregado debe ser lento y con agitación constante, observando

3.2 Síntesis de CIC(O)SCI via xantatos

que la temperatura del medio de reacción no supere los 40 °C, tal cual lo recomendado en la literatura.²⁵ Durante el agregado del CH₃I se observa que la tonalidad amarilla de la solución aumenta en intensidad, debido a la formación de CH₃OC(S)SCH₃ junto con la aparición de abundante precipitado de KI de color blanco. Se agrega CH₃I hasta que persista el aumento de temperatura. En promedio y utilizando las cantidades detalladas en el párrafo anterior, se agregaron aproximadamente 20 ml (0,32 moles) de CH₃I, lo cual representó un rendimiento del 80 % en la primera etapa de reacción.

Con el objetivo de separar el xantato de dimetilo, se agrega agua destilada y se separa la fase orgánica por decantación. La fracción se seca con CaCl₂, se filtra y se evapora el solvente.

Al examinar la composición final del producto sintetizado mediante el equipo de cromatografía gaseosa acoplada con el espectrómetro de masa, se observa en el cromatograma la presencia de un pico intenso caracterizado por un tiempo de retención de 2,5 minutos (Ver Figura 3.1, a), mientras un pico de menor intensidad es observado a 7,8 minutos. El análisis de los correspondientes espectros de masas (Figuras 3.1,b y 3.1,c), permiten caracterizar el primero de estos picos como originado por la especie buscada, CH₃OC(S)SCH₃, mientras que la señal a 7,8 min corresponde al tritioarbonato de dimetilo, CH₃SC(S)SCH₃, presente en menos de un 5% respecto del producto principal. La destilación de esta mezcla en línea de vacío permite obtener CH₃OC(S)SCH₃ con una pureza superior, cuando los estudios específicos así lo requirieron.

En la Figura 3.2 se muestra el espectro infrarrojo del líquido del xantato de dimetilo, el cual concuerda con el espectro reportado en la literatura.¹⁸

En una experiencia típica como la antes descrita se sintetizaron alrededor de 29 ml (0,28 moles) del xantato de dimetilo, representando un rendimiento global del 70 %.

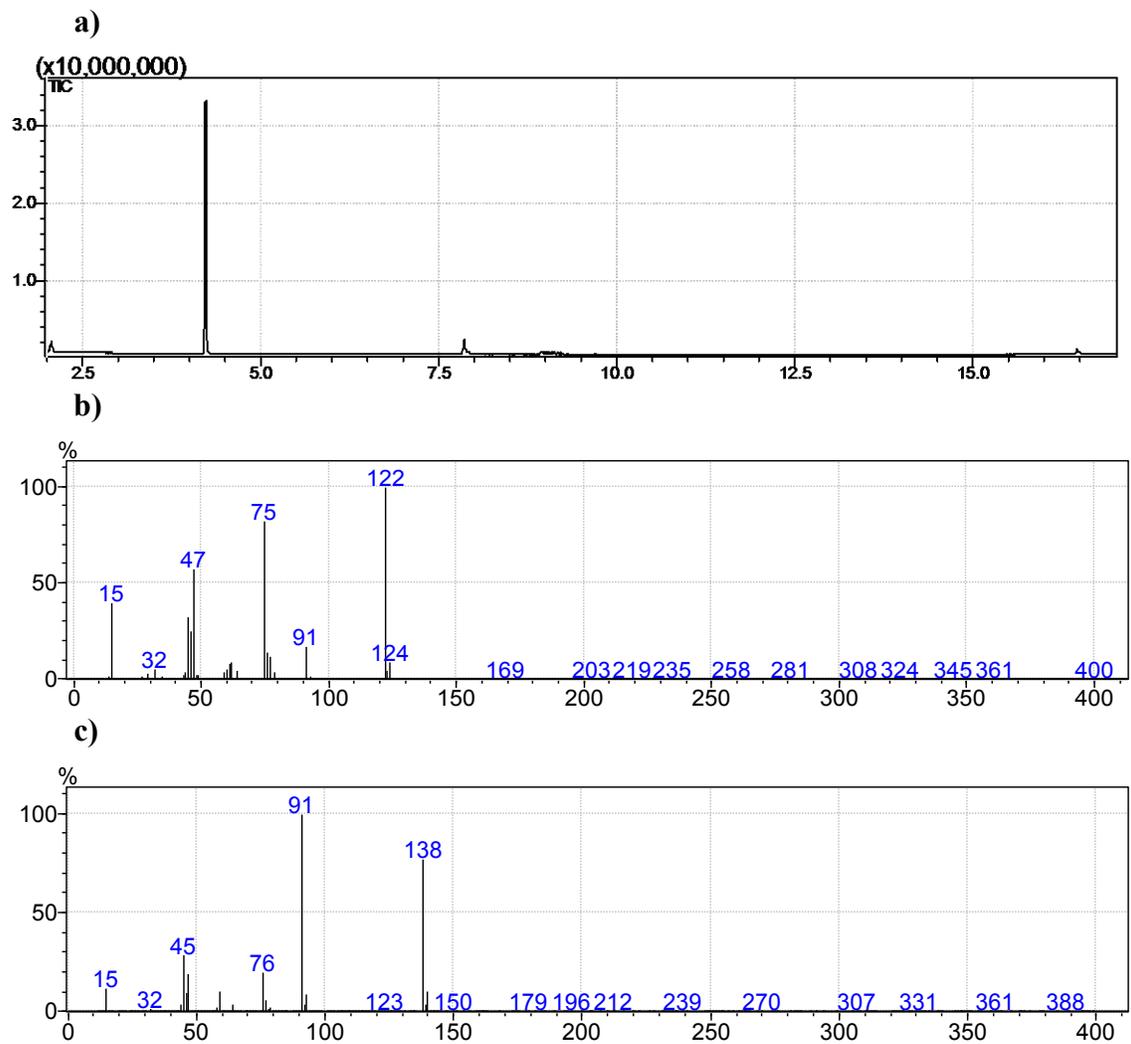


Figura 3.1. a) Cromatograma de la mezcla de reacción luego del proceso de decantación y secado, b) Espectro de masas del pico a 2,5 min perteneciente al $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SCH}_3$, c) Espectro de masas del pico a 7,8 min perteneciente al $\text{CH}_3\text{SC}(\text{S})\text{SCH}_3$.

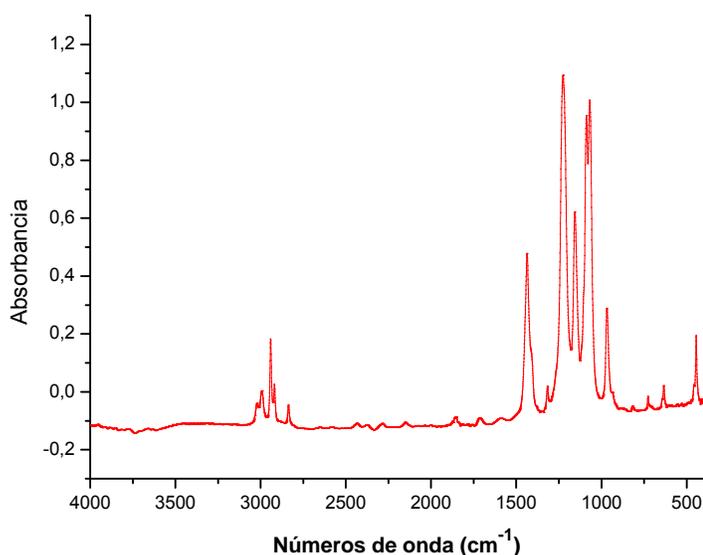


Figura 3.2. Espectro infrarrojo del líquido del compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SCH}_3$.

3.2.2 Síntesis de $\text{CH}_3\text{OCCl}_2\text{SCI}$

Siguiendo los lineamientos reportados por Douglass,¹⁹ la siguiente etapa para la obtención de ClC(O)SCI involucra la cloración de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SCH}_3$ utilizando cloro elemental, que permite obtener $\text{CH}_3\text{OCCl}_2\text{SCI}$ y CH_3SCl_3 como productos intermedios.

Luego de varios intentos en los cuales se variaron condiciones de reacción como de diseño experimental, se logró sistematizar la cloración del xantato de dimetilo, pudiendo optimizar los siguientes parámetros principales:

- Solvente a utilizar como medio de reacción
- Velocidad de flujo durante la cloración.
- Tiempo de reacción.

La modalidad de trabajo se describe a continuación: Se colocan 15 ml (0,15 moles) de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SCH}_3$ en un erlenmeyer de 250 ml, al cual se le agregan unos 90 ml de hexano. Una vez enfriado el sistema en un baño de alcohol a $-70\text{ }^\circ\text{C}$, se procede al burbujeo

suave y constante de Cl₂ a través de la mezcla de reacción. La reacción es exotérmica y se observa la formación abundante de un precipitado amarillo claro. Con el objetivo de controlar el proceso en función del tiempo de cloración, se tomaron alícuotas del medio de reacción a los siguientes tiempos: 45'', 1'30'', 3', 5' y 7'. (utilizando n-hexano como solvente). Cada alícuota fue sometida al estudio mediante cromatografía gaseosa acoplado a un espectrómetro de masa, los cuáles son mostrados en la Figura 3.3.

En los primeros 45 segundos de cloración puede observarse mayoritariamente el pico correspondiente a la presencia del reactivo de partida CH₃OC(S)SCH₃ (4,2 minutos), mientras que a los 90 segundos puede apreciarse la aparición de otros 2 picos principales, los cuales fueron identificados, mediante el análisis por espectrometría de masa, como pertenecientes a los compuestos CH₃OCCL₂SCI (4,9 minutos) y CH₃OC(S)SSCH₃ (8,2 minutos). Al transcurrir 3 minutos de cloración el reactivo de partida se ha consumido completamente, estando presente CH₃OC(S)SSCH₃ como producto mayoritario. La producción del compuesto buscado se da entre los 5 y 7 minutos de reacción, probablemente a expensas de la cloración de CH₃OC(S)SSCH₃, mientras que a 3,9 minutos aparece una nueva especie identificada como ClC(O)SSCH₃.

En la Figura 3.4 se muestran los espectros de masa del producto buscado y su principal impureza formada.

3.2 Síntesis de ClC(O)SCI via xantatos

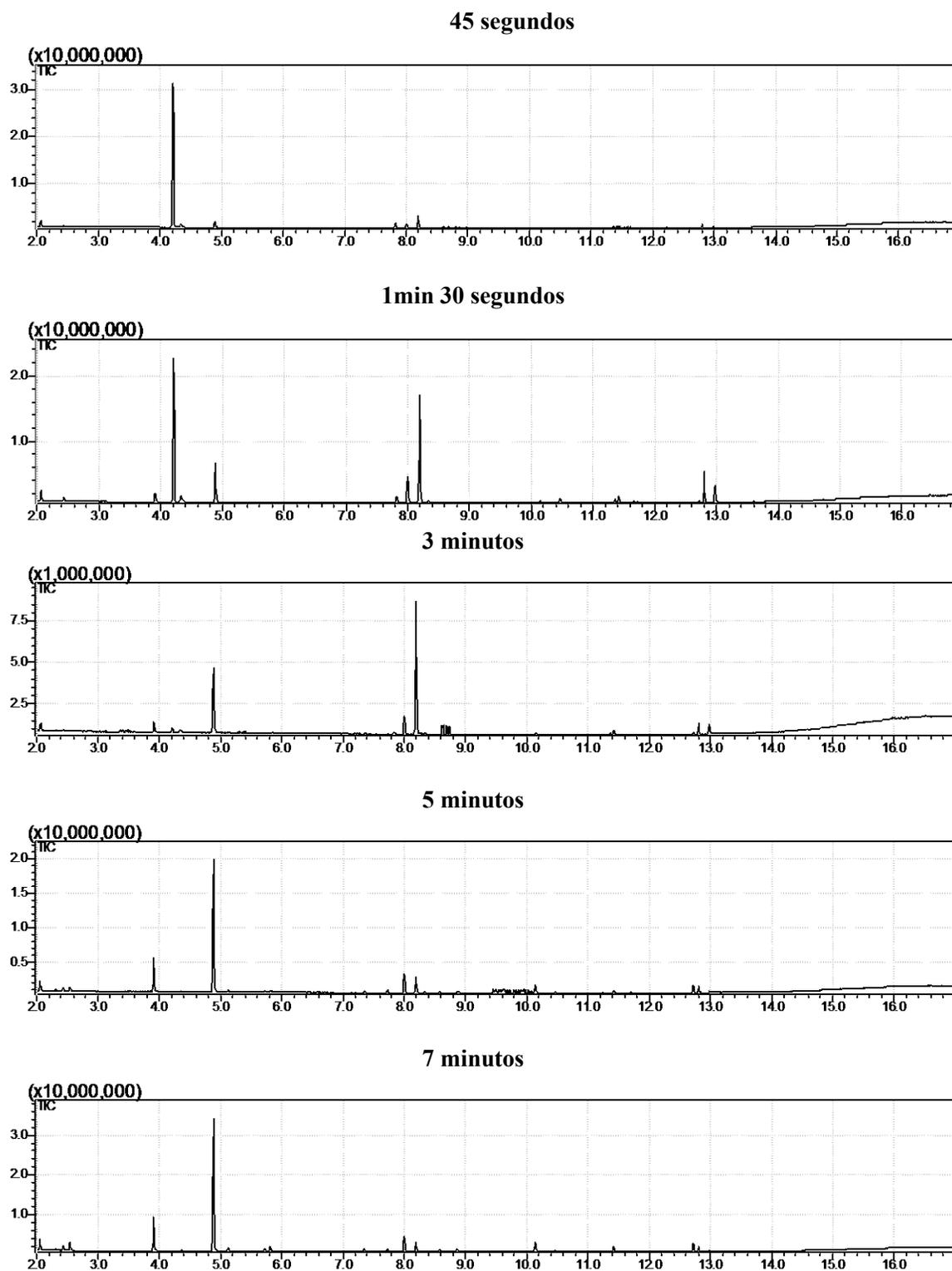


Figura 3.3. Cromatogramas tomados de alícuotas tomadas a diferentes tiempos de reacción para la cloración de $\text{CH}_3\text{SC(S)OCH}_3$ en hexano a -70°C .

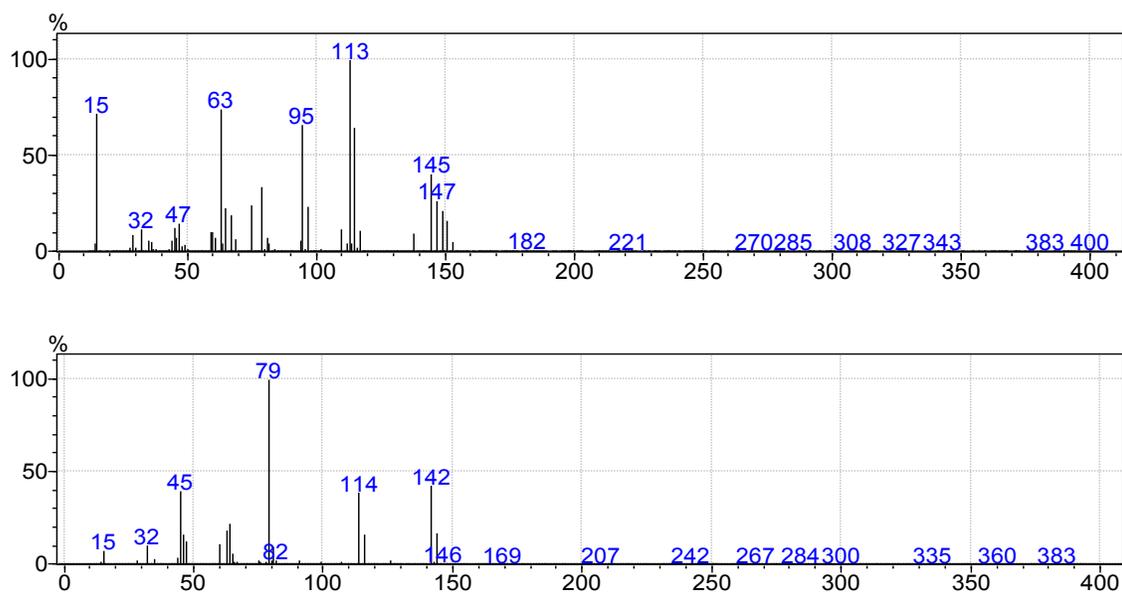


Figura 3.4. Arriba: Espectro de masa del producto buscado $\text{CH}_3\text{OCCl}_2\text{SCl}$. Abajo: Espectro de masa de la impureza principal, ClC(O)SSCH_3 .

Una vez terminada la reacción se procede al filtrado en frío del sólido formado y a la posterior eliminación del hexano mediante destilación simple. La temperatura durante la destilación simple se mantiene a unos $67\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual destila la mayoría del líquido presente.

Luego se procede a realizar una destilación fraccionada a presión reducida con el propósito de aislar el $\text{CH}_3\text{OCCl}_2\text{SCl}$. Durante la destilación se colectan mayormente dos fracciones, una a $30\text{ }^\circ\text{C}$ y otra a $52\text{ }^\circ\text{C}$, las cuales fueron analizadas mediante CG-EM. El producto buscado, $\text{CH}_3\text{OCCl}_2\text{SCl}$, se concentra en la fracción a $52\text{ }^\circ\text{C}$. Con el objetivo de purificarlo se utiliza la línea de vacío y la técnica de destilación trampa a trampa, mostrándose en la Figura 3.5 el espectro infrarrojo del líquido del compuesto purificado. Este espectro concuerda con el reportado en la literatura.¹⁹

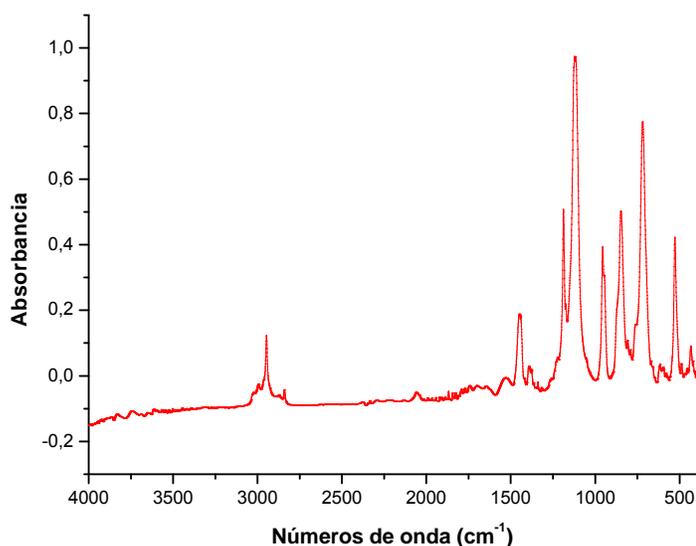


Figura 3.5. Espectro infrarrojo del compuesto $\text{CH}_3\text{OCCL}_2\text{SCl}$ líquido.

3.2.3 Síntesis de ClC(O)SCl

En esta etapa final, siguiendo el método reportado por Freedmann,²⁰ se llevó a cabo la descomposición catalítica del $\text{CH}_3\text{OCCL}_2\text{SCl}$ utilizando FeCl_3 en CS_2 según la siguiente reacción:



La modalidad de trabajo se describe a continuación: Se colocan 21 ml (0,12 moles) de $\text{CH}_3\text{OCCL}_2\text{SCl}$ en un balón de 200 ml, al cual se le agregan unos 60 ml de CS_2 . Luego, desde una ampolla de decantación se agregaron 25 ml de CS_2 conteniendo 0,1 gr de FeCl_3 . El agregado se realiza gota a gota durante un periodo de tiempo de 1 hora a temperatura ambiente. La reacción transcurre en condiciones suave, pasando del color amarillo pálido original a un amarillo oscuro.

Luego de destilar el solvente de reacción mediante, se tomó una alícuota del residuo que fue cromatografiada en el equipo CG-MS. Se observa en el cromatograma (Ver Figura

3.6) la presencia de un pico intenso a 2,7 minutos (a), acompañado principalmente de un pico de menor intensidad observado a 6,5 minutos (b).

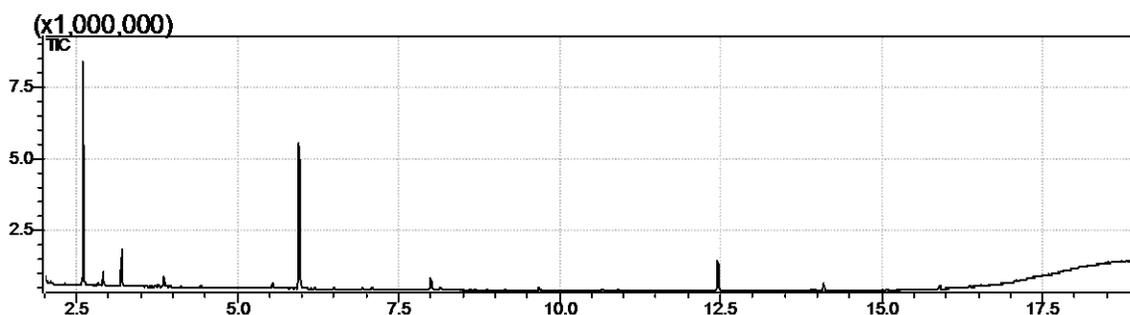


Figura 3.6. Cromatograma de la mezcla de reacción luego del proceso de destilación simple para la eliminación del CS₂.

El análisis de los correspondientes espectros de masas (Figuras 3.7-a y 3.7-b), permiten caracterizar el primero de estos picos a la especie buscada, ClC(O)SCl, mientras que la señal a 6,5 min corresponde al ClC(O)SSCH₃ presente como producto secundario. Luego se procede a realizar una destilación fraccionada a presión reducida con el propósito de aislar el ClC(O)SCl. Esta fracción destila entre 25 y 30 °C, quedando en el balón de partida mayormente el ClC(O)SSCH₃.

Una vez aislado el ClC(O)SCl del medio de reacción original, se lo purifica utilizando la línea de vacío y la técnica de destilación trampa a trampa, mostrándose en la Figura 3.8 el espectro infrarrojo del gas del compuesto purificado. Este espectro concuerda con el reportado en la literatura.¹⁶

3.2 Síntesis de ClC(O)SCl via xantatos

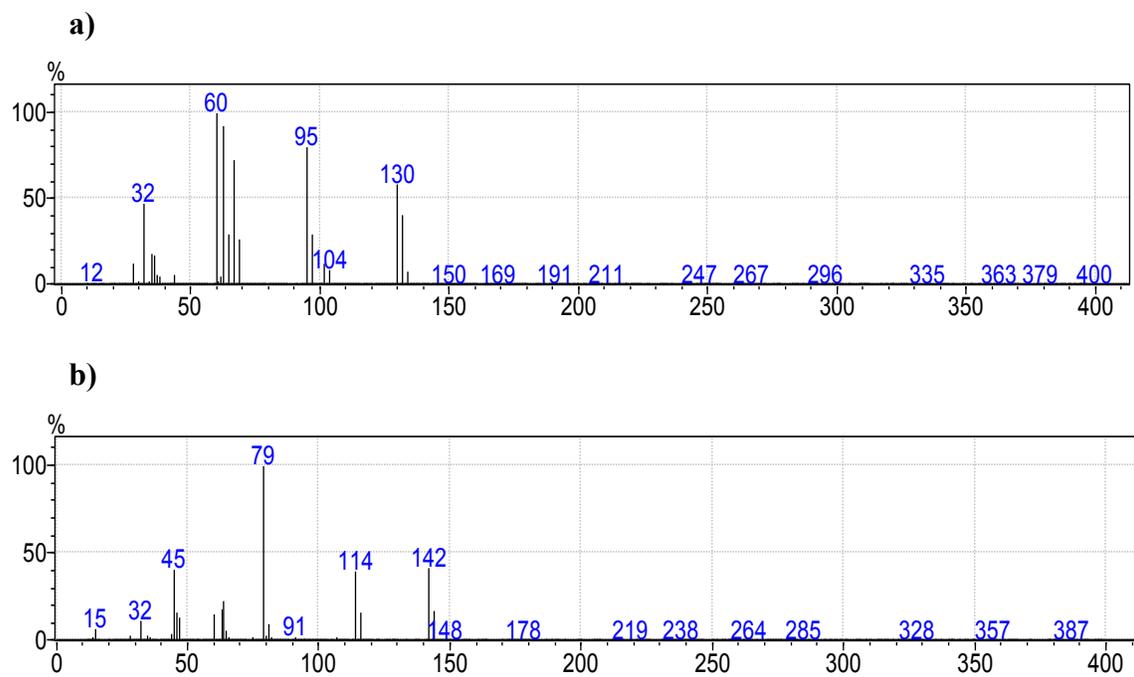


Figura 3.7. Arriba: Espectro de masa del producto buscado ClC(O)SCl. Abajo: Espectro de masa de la impureza principal, ClC(O)SSCH₃.

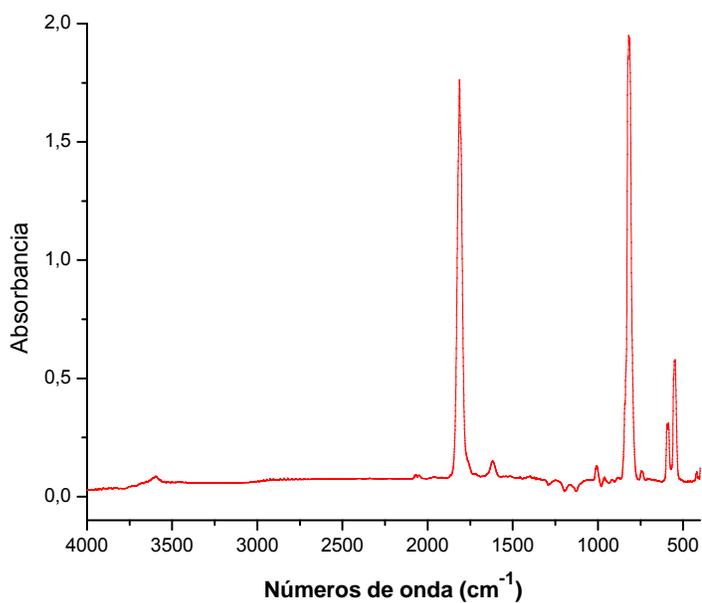


Figura 3.8. Espectro infrarrojo del gas del compuestos ClC(O)SCl.

3.3 Estudio por espectroscopia Raman del (CH₃SCl₂)Cl

3.3.1 Introducción

Los caminos de síntesis para la obtención de especies de tipo RSCl₃ han sido reportados desde la cloración de tioésteres y xantatos, y caracterizados químicamente.^{21,22} En especial, la especie CH₃SCl₃ fue sintetizada por Brower y Douglas en el año 1951 mediante la cloración de disulfuro de metilo.²³ Según la descripción encontrada en estos primeros reportes, el compuesto es un sólido covalente inestable, el cual descompone a temperatura ambiente principalmente en CH₂ClSCl y CH₃SCl.²⁴ El compuesto es insoluble en solventes no polares y su hidrólisis resulta en la formación de CH₃SO₂H y HCl.

La estructura de esta especie no ha sido resuelta hasta la actualidad, persistiendo la incertidumbre si se trata de una especie covalente o si predomina una interacción de tipo iónica. En los primeros trabajos reportados por Douglass y sus colaboradores sobre esta familia de compuestos,²³ los autores no han encontrado evidencias que demuestren la existencia de estructuras iónicas. Sin embargo, en los trabajos reportados por Minkwitz demuestran la existencia del catión CH₃SCl₂⁺, formando especies iónicas de fórmula CH₃SCl₂⁺SbCl₆⁻²⁵⁻²⁷ y CH₃SCl₂⁺AsF₆⁻.²⁸

Con estos antecedentes, en este apartado se propone, mediante el estudio por espectroscopia Raman y en combinación con cálculos químico cuánticos, la existencia de la especie iónica CH₃SCl₂⁺Cl⁻.

3.3.2 Resultados y discusión

El espectro Raman obtenido para el sólido (CH₃SCl₂)Cl es mostrado en la Figura 3.9. Las bandas observadas en el espectro, en conjunto con las calculadas teóricamente para la especie catiónica CH₃SCl₂⁺, son mostradas en la Tabla 3.1. El catión CH₃SCl₂⁺, con

3.3 Estudio por espectroscopia Raman del (CH₃SCl₂)Cl

simetría C_s, presenta 9 modos normales de vibración en el plano (A') y 6 fuera del plano (A''), los cuales son todos activos en los espectros de infrarrojo y Raman. Para un mejor análisis espectral, en la Tabla 3.1 se han incluido los valores Raman para las sales previamente reportadas, CH₃SCl₂⁺SbCl₆⁻ ²⁵⁻²⁷ y CH₃SCl₂⁺AsF₆⁻.²⁸ Para el caso de estas sales, Askew ²⁶ ha reportado que la asignación de los modos normales de baja energía resulta complicado debido a la presencia de bandas intensas relacionadas con los aniones SbCl₆⁻ y AsF₆⁻. Sin embargo, en nuestro caso se han obtenido un espectro Raman relativamente simple, permitiendo una asignación clara y precisa, fundamentalmente apoyada en los cálculos químico-cuánticos y en la determinación de la distribución de energía potencial asociada con cada modo normal.

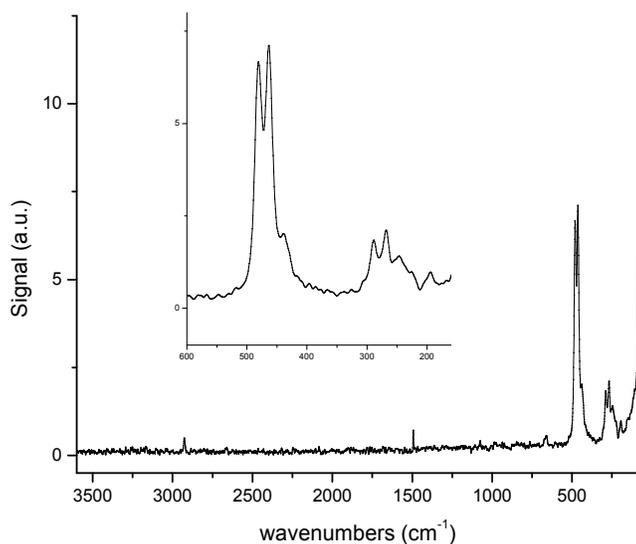


Figure 3.9. Espectro Raman del sólido iónico CH₃SCl₂⁺Cl⁻.

A continuación se comentarán los aspectos más salientes que se derivan del análisis del espectro Raman: La pequeña banda observada a 2927 cm⁻¹ fue asignada al modo de estiramiento simétrico del grupo metilo de la especie CH₃SCl₂⁺, mientras que la frecuencia

de estiramiento $\nu(\text{C-S})$ fue observada como una pequeña banda a 662 cm^{-1} , lo cual está en buen acuerdo con los valores reportados para especies similares.²⁵⁻²⁸

Las demás bandas asignadas en el espectro corresponden al fragmento más pesado SCl₂. Las señales más intensas observadas en el espectro a 482 y 463 cm^{-1} pueden ser asignadas con certeza a los modos de estiramiento antisimétrico y simétrico del grupo -SCl₂ respectivamente. Esta separación entre los modos de 19 cm^{-1} está en muy buen acuerdo con el valor de 20 cm^{-1} hallado computacionalmente. En lo que respecta a los modos de deformación simétricos y antisimétricos del grupo $\delta(\text{CSCl}_2)$, estos fueron asignados a 289 y 268 cm^{-1} , respectivamente. Si bien esta asignación está en acuerdo con las investigaciones de Minkwitz sobre la especie $\text{CH}_3\text{SCl}_2^+\text{AsF}_6^-$, existen ciertas discrepancias sobre la asignación de los modos de deformación CScI₂ sobre la especie $\text{CH}_3\text{SCl}_2^+$.

Con la ayuda actual derivada de la utilización de los cálculos químico-cuánticos, algunas de las bandas pequeñas y anchas han podido ser tentativamente asignadas a los modos de torsión del grupo -CH₃ alrededor del enlace C-S. El análisis detallado del espectro Raman de la especie $\text{CH}_3\text{SCl}_2^+\text{SbCl}_6^-$ realizado por Askew,²⁶ sugiere que la banda intensa observada a 173 cm^{-1} debido al SbCl_6^- presenta un hombro a 180 cm^{-1} , el cual fue tentativamente asignado al catión. En nuestro caso, la banda a 194 cm^{-1} puede ser determinada con claridad, ya que carece de la interferencia causada por el anión SbCl_6^- , siendo asignada al modo $\delta(\text{SCl}_2)$.

En la Figura 3.10 y en la Tabla 3.2, se detalla la forma en la que se definieron las coordenadas internas, junto con las coordenadas de simetría utilizadas en el cálculo PED, mediante el programa de cálculo ASYM 40.²⁹

3.3 Estudio por espectroscopia Raman del (CH₃SCl₂)Cl

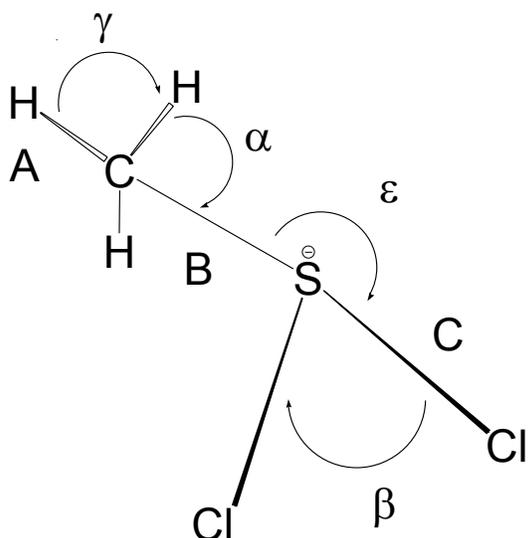
Table 3.1. Señales Raman (cm⁻¹) experimentales y teóricas (métodos B3LYP y MP2 con la base 6-311++G**) para el sólido iónico CH₃SCl₂⁺ observados en las sales CH₃SCl₂⁺X⁻ (X= Cl, AsF₆ and SbCl₆). Se observa la asignación propuesta para la especie CH₃SCl₂⁺ mediante la Distribución de Energía Potencia (PED).

Raman (sólido)				B3LYP ^a		MP2 ^a	Simetría / Asignación (% PED)
X= Cl	X= SbCl ₆ ²⁷	X= SbCl ₆ ²⁸	X= AsF ₆ ²⁹	Aug-cc-pVTZ	6-311++G**	6-311++G**	
				3072	3065 (6)	3058 (7)	A' / ν _{as} (CH ₃) (100)
				3044	3041 (10)	3044 (11)	A'' / ν _{as} (CH ₃) (100)
2927 (6)				2947	2941 (27)	2931 (29)	A' / ν _s (CH ₃) (100)
				1391	1379 (7)	1367 (8)	A'' / δ _{as} (CH ₃) (56) + A' / δ _{as} (CH ₃) (43)
				1387	1377 (6)	1365 (9)	A' / δ _{as} (CH ₃) (87) + A' / δ _s (CH ₃) (12)
				1307	1319 (2)	1337 (2)	A' / δ _s (CH ₃) (100)
				961	974 (2)	983 (3)	A' / ρ _s (CH ₃) (90) + A' / δ _s (CH ₃) (10)
				953	963 (1)	965 (2)	A'' / ρ _{as} (CH ₃) (71) + A'' / δ _{as} (CH ₃) (25)
662 (6)	670	666	670 m	619	608 (17)	689 (19)	A' / ν (C-S) (100)
482 (93)	536	535	545 w	506	474 (34)	514 (36)	A'' / ν _{as} (SCl ₂) (100)
463 (100) 441 sh	512	513	523 w	494	464 (98)	489 (77)	A' / ν _s (SCl ₂) (100)
289 (27)	290 (SbCl ₆ ⁻)	290 (SbCl ₆ ⁻)	305 w	272	268 (54)	278 (49)	A' / δ _s (CSCl ₂) (77) + A' / δ _s (CH ₃) (10)
268 (35)	260	263 (SbCl ₆ ⁻)	270 w	228	223 (17)	244 (1)	A'' / δ _{as} (CSCl ₂) (65) + A'' / τ(-CH ₃) (35)
249 br (17) 226 sh	212	213	221 m	211	217 (28)	228 (41)	A'' / τ(-CH ₃) (65) + A'' / δ _{as} (CSCl ₂) (35)
194 (10)	180	176 (SbCl ₆ ⁻)	-	193	190 (100)	199 (100)	A' / δ(SCl ₂) (75) + A' / δ _s (CSCl ₂) (23)

^aFrecuencias calculadas computacionalmente, entre paréntesis las intensidades Raman.

Tabla 3.2. Coordenadas simétricas para $\text{CH}_3\text{SCl}_2^+$

Simetría	Descipción	Coordenadas de Simetría.
A'	Estiramiento antisimétrico CH_3	$S_1 = 6^{-1/2} (2A_1 - A_2 - A_3)$
	Estiramiento simétrico CH_3	$S_2 = 6^{-1/2} (A_1 + A_2 + A_3)$
	Deformación antisimétrica CH_3	$S_3 = 6^{-1/2} (2\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3)$
	Deformación simétrica CH_3	$S_4 = 6^{-1/2} (\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$
	Rocking CH_3	$S_5 = 6^{-1/2} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$
	Estiramiento C-S	$S_6 = B$
	Estiramiento simétrico SCl_2	$S_7 = 2^{-1/2} (C_1 + C_2)$
	Deformación simétrica CSCl_2	$S_8 = 2^{-1/2} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$
	Deformación SCl_2 (scissoring)	$S_9 = \beta$
A''	Estiramiento antisimétrico CH_3	$S_{10} = 2^{-1/2} (A_2 - A_3)$
	Deformación antisimétrica CH_3	$S_{11} = 2^{-1/2} (\gamma_2 - \gamma_3)$
	Rocking CH_3	$S_{12} = (\alpha_2 - \alpha_3)$
	Estiramiento antisimétrico SCl_2	$S_{13} = 2^{-1/2} (C_1 - C_2)$
	Deformación antisimétrica CSCl_2	$S_{14} = 2^{-1/2} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$
	Torsión C-S	$S_{15} = \tau$


Figura 3.10. Coordenadas internas para el $\text{CH}_3\text{SCl}_2^+$ (C_s).

3.4 Difracción de rayos X del CH₃OC(S)SCH₃

3.4.1 Introducción

Si bien el xantato de dimetilo CH₃OC(S)SCH₃ ha sido sintetizado y utilizado como reactivo en varias reacciones químicas y sus propiedades vibracionales esclarecidas con anterioridad,^{17,18} esta especie carece de estudios acerca de su estructura molecular. En este sentido, en este breve apartado discutiremos los resultados obtenidos mediante el patrón de difracción de rayos X a bajas temperaturas utilizando la técnica de cristalización in situ.³⁰

3.4.2. Estructura cristalina

La sustancia cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial P2₁/n y contiene 4 moléculas en su celda unidad cuyas dimensiones son: a=7,14330 (10) Å, b=10,5978 (2) Å, c=7,72640 (10) Å, β=96,7240 (10)°, α=γ=90°, Z=4. Tal como predicen los cálculos teóricos realizados con diferentes niveles computacionales, en la estructura cristalina (ver Figura 3.11) se observa que la especie CH₃OC(S)SCH₃ adopta una conformación de tipo *syn-syn*, con ángulos diedros de δ(S(1)-C(2)-O(1)-C(2))= -2,25(13)° y δ(S(1)-C(2)-S(2)-C(3))= -5,11 (8)°. Los parámetros geométricos más relevantes son mostrados en la Tabla 3.3, los cuales son comparados con los calculados teóricamente (B3LYP/6-311++G**) y los reportados para moléculas similares (CH₃OC(O)SCH₃).³¹

En la Tabla 3.3 se muestran tanto los datos cristalográficos de mayor relevancia obtenidos del análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas como los datos de refinamiento estructural.

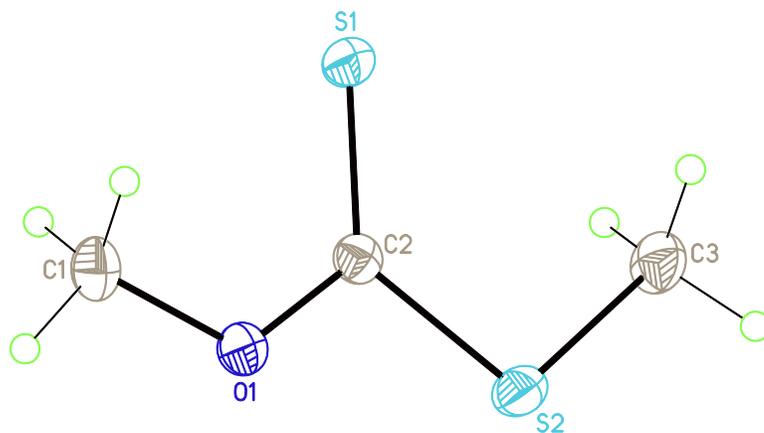


Figura 3.11. Estructura cristalina del CH₃OC(S)SCH₃ determinada por difracción de rayos X a 193 K.

Al analizar los datos de la estructura cristalina, sólo se detectó una única interacción de tipo no enlazante cuya distancia es menor a la suma de los radios de van der Waals de los átomos intervinientes y en la cual los hidrógenos del grupo –SCH₃ de una molécula interactúan con el oxígeno del grupo CH₃O- de la otra formando puentes de hidrógeno que fortalecen las interacciones tipo cabeza-cola en el cristal. La distancia intermolecular detectada es de 2,66 Å, siendo menor a la suma de los radios de van der Waals de 3,00 Å (H, 1,20 y S, 1,80 Å,³³), representando aproximadamente un 11 % de solapamiento entre sus densidades electrónicas. En la Figura 3.12 se puede ver una representación del empaquetamiento en el cristal, y en la cual se observan las interacciones tipo cabeza-cola generadas entre los átomos de O e H.

3.4 Difracción de rayos X del CH₃OC(S)SCH₃

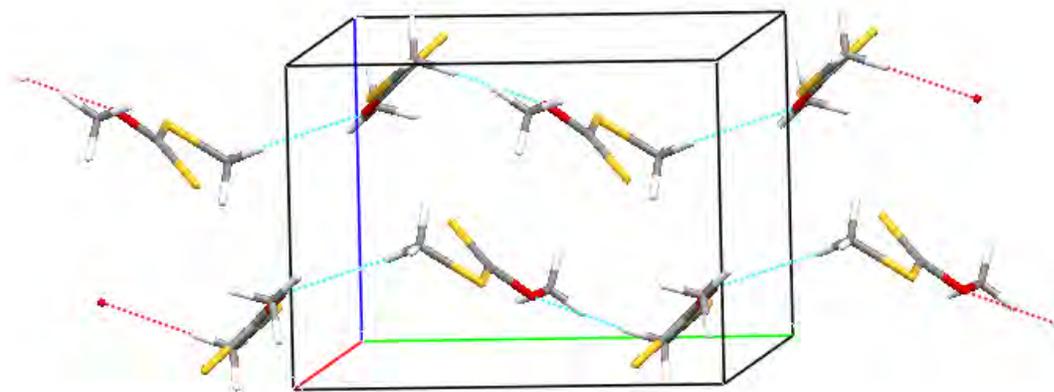


Figura 3.12. Empaquetamiento cristalino e interacciones intermoleculares de tipo no enlazantes de la especie CH₃OC(S)SCH₃ determinada por difracción de rayos X a 193 K..

Tabla 3.3. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) derivados del análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas para la especie CH₃OC(S)SCH₃. Los datos teóricos fueron calculados con el nivel de aproximación B3LYP/6-311+G*.

Enlace	Experimental	Calculado	CH ₃ OC(O)SCH ₃ ³¹
S(1)-C(2)	1.6363(9)	1,6438	
S(2)-C(2)	1.7444(11)	1,7643	
S(2)-C(3)	1.7923(12)	1,8121	
O(1)-C(2)	1.3359(11)	1,3341	1,337 (1)
O(1)-C(1)	1.4418(16)	1,4375	1,450 (2)
C(2)-S(2)-C(3)	102.91(5)	102,51	99,73 (9)
C(2)-O(1)-C(1)	118.72(8)	119,26	115,7 (1)
O(1)-C(2)-S(1)	126.33(8)	126,31	-
O(1)-C(2)-S(2)	106.70(7)	106,55	108,3 (1)
S(1)-C(2)-S(2)	126.97(6)	127,13	
C(1)-O(1)-C(2)-S(1)	-2.25(13)	0,00	-
C(1)-O(1)-C(2)-S(2)	177.50(7)	-179,99	-
C(3)-S(2)-C(2)-O(1)	175.14(7)	179,99	-
C(3)-S(2)-C(2)-S(1)	-5.11(8)	0,00	-

Tabla 3.4. Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura del CH₃OC(S)SCH₃.

Formula química	CH ₃ OC(S)SCH ₃
M_r	122,2
Celda unidad, grupo espacial.	Monoclinico, $P2_1/n$
Temperatura (K)	193 (1)
a, b, c (Å)	$a= 7,14330(10)$ Å, $b= 10.5978(2)$ Å, $c= 7.7264(10)$ Å
α, β, γ (°)	$\alpha=\gamma= 90^\circ$ y $\beta= 96,7240 (10)^\circ$
V (Å ³)	580,890(16) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,397 gr/cm ³
F(000)	256
Color del cristal	Amarillo
Descripción del cristal	Cilíndrico
Longitud de onda	0,71073 Å
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0,781
Tamaño del cristal (mm)	0,3
Rango de medida de Theta	de 3,28° hasta 30,52°
Completitud de Theta=30,52°	82,0 %
Rango de índices	-4<= h <=4, -16<= k <=16, -13<= l <=13
Trasmisión Max./Min.	0,75/0,70
R (merg) antes/después de la corrección	0,0436/0,0294
Reflecciones colectadas	9027
Reflecciones independientes	1449 [$R(\text{int}) = 0.0163$]
Datos/restricciones/parámetros	1357/0/56
Bondad de ajuste en F^2	1,035
Detalles de Weighting	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0,0291*P)^2 + 0,1183*P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Índices finales de [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0208$, $wR2 = 0.0545$
Índices R (datos completos)	$R1 = 0.0225$, $wR2 = 0.0561$
Coefficiente de extinción	0,006 (3)

3.4 Conclusión

Durante el desarrollo de esta línea de trabajo se pudo sintetizar el cloruro de clorosulfenilcarbonilo, ClC(O)SCL, a partir de reactivos simples y fácilmente asequibles de

fuentes comerciales. En las diferentes etapas de reacción se lograron rendimientos aceptables y condiciones seguras para la manipulación de las mismas.

Dentro del marco del trabajo de síntesis, se pudieron aislar y estudiar estructuralmente dos intermediarios de reacción. La estructura cristalina del xantato de dimetilo pudo ser determinada adecuadamente mediante difracción de rayos X a bajas temperaturas. Los parámetros geométricos fueron dilucidados, detectando en el empaquetamiento cristalino interacciones tipo cabeza-cola generadas entre los átomos de O e H.

Por otro lado se destaca la caracterización mediante espectroscopia Raman de la sal iónica $(\text{CH}_3\text{SCL}_2)\text{Cl}$, hasta el momento considerada una sustancia molecular.

3.5 Referencias

- (1) Freedman, F., Patent 372911. Chem. Abstr. 1965, 62, 1366.
- (2) Haas, A.; Reinke, H., Chem. Ber. 1969, 102, 2718-2727.
- (3) Haas, A.; Helmbrecht, J.; Klug, W.; Koch, B.; Reinke, H.; Sommerhoff, J., J. Fluorine Chem. 1974, 3, (3-4), 383-395.
- (4) Della Védova, C. O.; Haas, A., Anorg. Allg. Chem. 1991, 600, 145-151.
- (5) Gobbato, K. I.; Della Védova, C. O.; Mack, H. G.; Oberhammer, H. Inorg. Chem. 1996, 35, 6152.
- (6) Della Védova, C. O.; Haas, A. Z. Anorg. Allg. Chem. 1991, 600, 145.
- (7) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Boese, J. Mol. Struc. 1999, 513, 101.

-
- (8) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Greene, T. M. J. *Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 5794.
- (9) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parsons, S.; Smith, C. 2003, *New. J. Chem.*, 27, 514.
- (10) Erben, M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 3938.
- (11) Geronés, M.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2007, 155, 64.
- (12) Erben, M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 304.
- (13) Rodríguez Pirani, L. S.; Erben, M. F.; Geronés, M.; Ma, C.; Ge, M.; Romano, R. M.; Cavasso Filho, R. L.; Della Védova, C. O., *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 5307.
- (14) Rodríguez Pirani, L. S.; Geronés, M.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Fantoni, A.; Cavasso Filho, R. L.; Ma, C.; Ge, M.; Erben, M. F., *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 231.
- (15) Shen, Q.; Hagen, K., *J. Molec. Struct.*, 1985, 128, 41.
- (16) Della Védova, C. O.; Cutín, E. H.; Varetti, E. L.; Aymonino, P. J., *Can. J. Spectrosc.* 1984, 29, (3), 69-74.
- (17) Barany, G.; Schroll, A. L.; Mott, A. W.; Halsrud, D. A., *J. Org. Chem.* 1983, 48, 4750.
- (18) Douglass, I. B.; Evers, W. J., *J. Org. Chem.* 1964, 29, 419–420.
- (19) Douglass, I. B.; Osborne, C. E., *J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75, 4582–4583.
- (20) Freedman, F., Patent Fr. 1,372,971, 1964.

3.5 Referencias

- (21) Douglass, I. B.; Brower, K. R.; Martin, F. T. J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 5770-5772.
- (22) Douglass, I. B.; Osborne, C. E. J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 4582-4583.
- (23) Brower, K. R.; Douglass, I. B. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 5787-5789.
- (24) Douglass, I. B.; Norton, R. V.; Weichman, R. L.; Clarkson, R. B. J. Org. Chem. 1969, 34, 1803-1807.
- (25) Warthmann, W.; Schmidt, A. Spectrochim. Acta 1974, 30A, 1243-1246.
- (26) Askew, H. F.; Gates, P. N.; Muir, A. S. J. Raman Spectrosc. 1991, 22, 265-274.
- (27) Shamir, J. J. Raman Spectrosc. 1975, 3, 95-99.
- (28) Minkwitz, R.; Preut, H.; Sawatzki, J. Z. Anorg. Allg. Chem. 1989, 569, 158-168.
- (29) Hedberg, L.; Mills, I. M. J. Mol. Spectrosc. 2000, 203, 82.
- (30) Boese, R.; Nussbaumer, M., Oxford University: Oxford, 1994; pp. 20-37.
- (31) Erben, M. F.; Boese, R.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H.; Willner, H., J. Org. Chem., 2005, 71, 616.
- (32) Bondi, A., J. Phys. Chem, 1964, 68, 441-664.

Capítulo 4

Estructura molecular del clorotioformiato de S-etilo



La estructura molecular del clorotioformiato de S-etilo, ClC(O)SCH₂CH₃, ha sido investigada en estado sólido mediante la técnica de difracción de rayos X a bajas temperaturas utilizando un dispositivo de cristalización in situ. El sólido cristalino consiste exclusivamente de moléculas que adoptan una conformación synperiplanar entre los enlaces C=O y S-C, y una orientación gauche del grupo etilo respecto del plano del grupo tiocarbonato (syn-gauche). La preferencia conformacional para la serie de moléculas ClC(O)SY (Y = Cl, CF₃, CH₃ y -CH₂CH₃) fue investigada utilizando Orbitales Naturales de Enlace (NBO). Las interacciones intermoleculares fueron analizadas en base a estudios teóricos basados en la aproximación conocida como “átomos en moléculas” (AIM, por sus siglas en inglés).

4.1 Introducción

Las propiedades estructurales y conformacionales de oxoésteres y tioésteres de fórmula general XC(O)EY (E = O, S) han sido analizadas extensamente. Las diferencias entre estas preferencias juegan un rol fundamental en sistemas biológicos, tales como en la coenzima A.^{1,2} En la literatura pueden encontrarse estudios estructurales y conformacionales de análogos oxigenados y sulfurados, entre los que se resaltan los siguientes pares de compuestos: ClC(O)ECF₃,^{3,4} CH₃C(O)EC(O)CH₃^{5,6} y ClC(O)ECH₃.⁷⁻¹⁰ En la Figura 4.1 se puede observar que la estructura plana alrededor del esqueleto -C(O)E-

4.1 Introducción

da lugar a dos opciones conformacionales, la *syn* ($\tau(\text{O}=\text{CEY}) = 0^\circ$) y la *anti* ($\tau(\text{O}=\text{CEY}) = 180^\circ$).

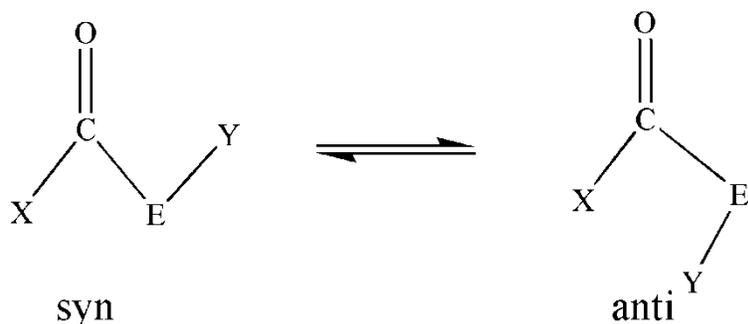


Figura 4.1. Equilibrio conformacional alrededor del enlace C(O)-E de especies de fórmula general XC(O)EY .

En el caso de la molécula en estudio, las opciones conformacionales se incrementan gracias al aporte de formas originadas desde el grupo etilo. Los análogos con fórmula general $\text{XC(O)ECH}_2\text{CH}_3$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{F}, \text{CN}, \text{CF}_3$) pueden adoptar, junto con las posibles conformaciones descritas en el párrafo anterior, diferentes ángulos diedros C-E-C-C . Las principales formas son la *gauche* ($\text{CECC} = 90^\circ$) y la *anti* ($\text{CECC} = 180^\circ$). Desde el punto de vista experimental, estos sistemas han sido extensamente estudiados hace unos 30 años atrás por True y Bohn usando la técnica de espectroscopia de microondas de baja resolución. Estas investigaciones también fueron realizadas sobre la base de la comparación con la familia relacionada de oxoésteres, especies estas que muestran propiedades conformacionales similares, aunque algunas diferencias fueron observadas. Los espectros de microondas de las especies formiato de etilo¹¹ y fluoroformiato, cloroformiato, cianoformiato y trifluoroacetato de etilo¹² fueron interpretadas en términos de una mezcla de conformeros *syn* con un ángulo diedro $\delta(\text{O}=\text{C-O-C})$ cercano a 0° , en equilibrio con conformaciones *gauche* ó *anti* en relación al ángulo diedro $\delta(\text{C-O-C-C})$. En lo que respecta

a los tioésteres de etilo, fluorotioformiato de etilo y clorotioformiato de etilo, estas especies presentan también las dos conformaciones *syn-gauche* y *syn-anti* como en el caso de los oxoésteres descritos.^{13,14} En cambio, desde espectro de microondas del cianotioformiato de etilo y del trifluorotioformiato de etilo se deduce la existencia de un único conformero *syn-gauche*, a temperatura ambiente.¹³ Sin embargo el último estudio utilizando difracción de electrones sobre la especie $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$ revela que ambos conformeros *syn-gauche* y *syn-anti* están presentes en el equilibrio.¹⁵

Tomando en cuenta estos antecedentes, al menos tres conformeros, es decir las especies *syn-gauche*, *syn-anti* y la *anti-gauche*, podrían estar presentes para la especie en estudio. Estos conformeros son mostrados en la Figura 4.2.



Figura 4.2. Diagrama molecular de los conformeros esperados para la molécula $\text{ClC}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$.

Debido a que los tioésteres simples son usualmente líquidos a temperatura ambiente, no es abundante la información cristalográfica disponible para los mismos. Sólo con el desarrollo de técnicas especiales de cristalización aplicables a compuestos líquidos y gases a temperatura ambiente fue posible extender los estudios estructurales al estado cristalino.^{16,17} Por ejemplo, los compuestos $\text{FC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$ ¹⁸ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$ ¹⁹ han sido recientemente investigados aprovechando este método. Aunque en ambos compuestos

4.1 Introducción

existe un equilibrio entre los conformeros *syn* y *anti* en fase gaseosa a temperatura ambiente, sólo el primero de estos rotámeros fue observado en fase cristalina a 170 K. Un comportamiento similar se observó en el caso de la especie $\text{CF}_2\text{ClC}(\text{O})\text{SH}$,²⁰ donde las moléculas en el cristal adoptan exclusivamente la conformación *syn* entre los enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{S}-\text{H}$, favoreciendo la formación de dímeros cíclicos en el cristal a través de enlaces puentes de hidrógeno $\text{S}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$.

En lo que respecta a la molécula en estudio, existen reportados datos conformacionales, tanto para la especie oxo- como para el tioéster. En efecto, se han reportado estudios que utilizan una combinación de espectroscopia IR en matrices a temperaturas criogénicas y de cálculos químico cuánticos. A partir de estos trabajos, se conoce que el conformero *syn-anti* del oxoéster, $\text{ClC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, es ligeramente más estable que el conformero *syn-gauche*, siendo la relación conformacional en fase gaseosa a temperatura ambiente de 62/38.²¹ La presencia de dos conformeros equivalentes fue también propuesta para la especie $\text{ClC}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$, tanto en fase gaseosa como en el líquido,²² siendo en este caso, el conformero *syn-gauche* la especie preponderante.

Este equilibrio conformacional, ubicado dentro de un rango de energías relativamente estrecho, es el origen del interés que impulsa el estudio de la especie $\text{ClC}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$ en fase cristalina. En este trabajo se determina la estructura cristalina y molecular analizando el espectro de difracción de rayos X a bajas temperaturas utilizando la técnica de cristalización *in situ* desarrollada por el Prof. Roland Boese de la Universidad de Essen-Duisburg, Alemania. Además, con el objetivo de caracterizar las interacciones intermoleculares en juego, se realizó el análisis de las densidad electrónica obtenidas en el contexto de la Teoría de Bader de “átomos en moléculas”.²³⁻²⁵ Más aún, también se llevó a

cabo el estudio de orbitales naturales de enlace, NBO, para dilucidar cómo las interacciones electrónicas afectan y determinan la conformación molecular de estas especies tioésteres.

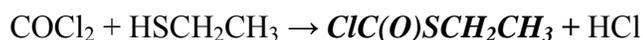
4.2 Desarrollo experimental

Los clorotioformatos son compuestos utilizados como intermediarios en la producción de herbicidas de tipo tiocarbamatos y compuestos similares, mediante la reacción con aminas.²⁶ Algunos clorotioformatos de alquilo pueden ser preparados por la reacción de tiofosgeno con alcóxido de potasio.^{27,28}

Sobre la base de los reportes disponibles para la preparación de esta especie,²⁹ se elaboraron principalmente dos caminos de síntesis, los cuales incluyen la utilización de los siguientes reactivos químicos: trifosgeno, etanotiol y trietilamina. La reacción directa de fosgeno con etanotiol fue descartada debido a los riesgos que implica la manipulación de fosgeno como reactivo inicial (gaseoso y extremadamente tóxico). Una de las estrategias de síntesis empleada consistió en una reacción en condiciones de vacío, mientras una segunda reacción fue llevada a cabo en solvente, en un sistema abierto. El detalle de estos procedimientos se da a continuación.

4.2.1 Estrategia de síntesis en la línea de vacío

El primer intento de síntesis de la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ fue realizado en vacío mediante la reacción directa de trifosgeno y etanotiol como únicos reactivos. Según los estudios reportados por Pascuato y colaboradores,²⁹ las siguientes reacciones explican la formación de $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ a partir de los reactivos utilizados:



4.2 Desarrollo experimental

Se utilizó un reactor tipo Carius, básicamente un recipiente de vidrio de aproximadamente 100 cm³ provisto de una llave Young. Estas llaves soportan presiones del orden de las 10 atmósferas y por precaución se trabajó con una cantidad de reactivos tal que no generara presiones superiores a las 7 atmósferas en el transcurso de la reacción.

En este caso en particular, se colocaron en el tubo de reacción aproximadamente 8,15 mmoles (2,42 gr) de trifosgeno, secados en la línea de vacío durante 2 hs en un baño de glicerina a 70 °C. Luego, se condensaron a través de la línea 16,0 mmoles (1,0 gr) de HSCH₂CH₃, respetando la estequiometría de la reacción antes mencionada. El curso de la misma fue monitoreado periódicamente mediante la medida de espectros infrarrojos de los productos volátiles. Sin embargo, aún habiendo transcurrido varios días de reacción a temperatura ambiente, y al no observarse señales espectroscópicas de reacción, se recurrió al agregado de trietilamina en el sistema de reacción, tal cual lo reporta Salomon y colaboradores.³⁰ Se condensó sobre el sistema aproximadamente 14,5 mmoles (1,47 gr) de (Et)₃N, observándose la presencia de un sólido naranja e indicios de reacción. Para proceder a la destilación de la misma se utilizó el sistema trampa a trampa, en el cual se colocan en la línea de vacío un tren de trampas (en forma de “U”) conectadas en serie, enfriadas a diferentes temperaturas con baños de alcohol (ver en la Figura 4.3 un tren de trampas típico). En este caso se utilizaron temperaturas de -30, -80 y -196 °C (N₂). Luego de repetidas destilaciones, se monitoreó el contenido de cada trampa mediante espectroscopia infrarroja:

- Trampa a -30 °C: Se observa un líquido incoloro poco volátil, el cual no presenta la presión de vapor necesaria para poder medir su espectro infrarrojo de la fase gaseosa.

- Trampa a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$: Se detecta la presencia mayoritaria del producto deseado $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, además de bandas pertenecientes al COCl_2 (Ver Figura 4.4-a)
- Trampa a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$: Se detecta principalmente la presencia de COCl_2 y HCl (Ver Figura 4.4-b)



Figura 4.3. Tren de trampas típico utilizado para destilar las sustancias en la línea de vacío.

Luego de esta primera destilación, y detectando la presencia del compuesto buscado en la trampa a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, esta es separada y destilada varias veces trampa a trampa con el objetivo de purificar el $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$. En la Figura 4.4-c se puede observar el espectro infrarrojo del gas de esta especie luego del proceso de purificación realizado, en la cual se puede notar la eliminación de la banda perteneciente a la molécula COCl_2 . La pureza final del compuesto tanto en fase líquida como en gaseosa fue determinada mediante espectroscopias de IR (vapor) y Raman del líquido.²²

4.2 Desarrollo experimental

Una característica limitante de la síntesis en sistemas cerrados en vacío es la presión final que puede ser alcanzada, debiendo hacer hincapié tanto en el volumen como en las temperaturas de reacción utilizadas en la experiencia. Con el objetivo principal de intentar superar estas limitaciones y poder realizar síntesis con mayores volúmenes de reactivos, se realizó la experiencia a presión atmosférica utilizando solventes como medio de reacción.

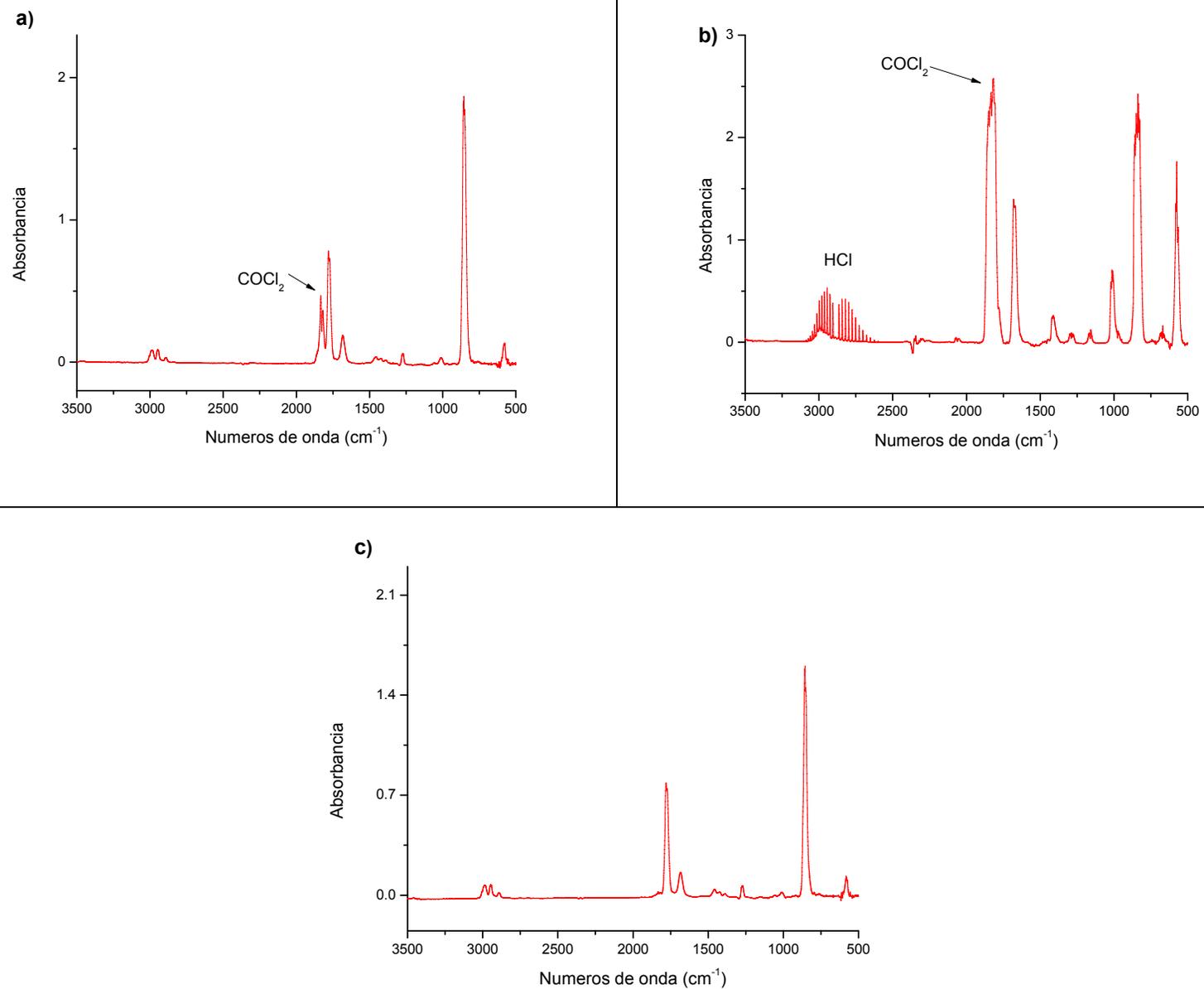


Figura 4.4. Espectros infrarrojo del gas tomados durante el proceso de destilación en vacío de la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$.

4.2.2 Estrategia de síntesis en sistema abierto

Siguiendo en parte la experiencia realizada por Salomon en la síntesis de ácidos fosfónicos,³⁰ en la cual sintetiza como intermediario de reacción determinados clorotioformatos, se utilizó CH_2Cl_2 como solvente de reacción. Como procedimiento general, una solución de etanotiol y trietilamina en CH_2Cl_2 se agregó en frío sobre otra solución preparada de trifosgeno en CH_2Cl_2 . Luego de realizada la reacción, se procedió a realizar una destilación simple y la subsiguiente destilación en líneas de vacío.

Se colocan aproximadamente 20 mmoles (6.2 gr) de trifosgeno y 12 ml de diclorometano en un balón de dos bocas de aproximadamente 100 ml de volumen. En una de las bocas se adosa una ampolla de decantación, a través de la cual se agrega gota a gota una solución conteniendo 32 mmoles (2.36 ml) de etanotiol y 32 mmoles (4.46 ml) de trietilamina disueltos en aproximadamente 15 ml de diclorometano. El agregado se realiza en frío, a una temperatura aproximada de $-10\text{ }^\circ\text{C}$ en agitación constante. Luego de 40 minutos de reacción se realiza una destilación simple con el objetivo primordial de eliminar del sistema de reacción el solvente CH_2Cl_2 . El producto crudo así obtenido se destila en la línea de vacío con un tren de trampas a -30 , -70 y $-196\text{ }^\circ\text{C}$, colectándose la mayoría del producto líquido a $-70\text{ }^\circ\text{C}$. El espectro infrarrojo del gas tomado desde la trampa de $-70\text{ }^\circ\text{C}$ confirma la obtención de $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, impurificado con CH_2Cl_2 . Luego de sucesivas destilaciones trampa a trampa se logra eliminar casi por completa la presencia del diclorometano en el espectro gaseoso del $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$.

4.2.2 Detalles cristalográficos

El cristal de 0.3 mm de diámetro creció a una temperatura de 183 K en un capilar Pyrex montado sobre un difractor marca Siemens SMART CCD utilizando un procedimiento de fusión zonal derivado de radiación laser de infrarrojo.³¹ En la Tabla 4.1 se muestran los principales datos cristalográficos para la especie molecular $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$.

4.2.3 Cálculos teóricos

Los cálculos de optimización de geometría y de las frecuencias para los diferentes conformeros de la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ fueron realizados con el programa GAUSSIAN03,³² utilizando los métodos MP2 y B3LYP y diferentes conjuntos de funciones bases. El análisis de Orbitales Naturales de Enlace, NBO,³³ y las energías de interacción de segundo orden donador-aceptor fueron estimadas con el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G**.

Los cálculos periódicos fueron realizados al nivel de cálculo B3LYP/6-31G++ con los programas Crystal98³⁴ y Crystal09³⁵. Utilizando la estimación experimental como punto de partida, las coordenadas de los átomos de hidrógeno en el cristal fueron optimizadas minimizando la energía del cristal con B3LYP/6-31G** con las coordenadas de los átomos pesados y los parámetros de celda fijados por los valores experimentales. La topología de los resultados de densidad electrónica fue analizada usando el programa TOPOND98.³⁶

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Estructura Cristalina

En la Tabla 4.1 se muestra un resumen de los datos cristalográficos de la especie en estudio. La estructura molecular en el estado sólido (ver Figura 4.5) corresponde a la conformación *syn-gauche*, perteneciente al grupo puntual de simetría C_1 , con ángulos de torsión $\tau(\text{CS-C=O})$ y $\tau(\text{CS-CC})$ de $-0,78(13)^\circ$ y $-84,73(9)^\circ$ respectivamente. Los principales parámetros geométricos derivados del refinamiento estructural son mostrados en la Tabla 4.3, junto con aquellos obtenidos utilizando cálculos químico cuánticos (B3LYP/6-311++G** y MP2/6-311++G**). Estos niveles de cálculos predicen longitudes y ángulos de enlace para la molécula libre que difieren respectivamente en el orden de los 0,03 Å y 2° de aquellos obtenidos de la fase sólida, mejorando la descripción teórica de los trabajos teóricos previamente realizados.²²

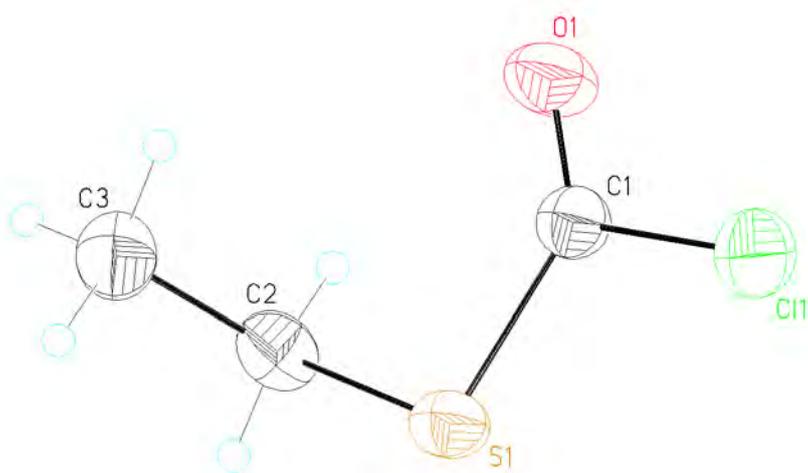


Figura 4.5. Estructura molecular del ClC(O)SCH₂CH₃ en el cristal a 183 K.

Tabla 4.1. Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento de la estructura del ClC(O)SCH₂CH₃.

Fórmula química	ClC(O)SCH ₂ CH ₃
M_r	124,58
Celda unidad, grupo espacial.	Monoclinico, $P2_1/c$
Temperatura (K)	170 (2)
a, b, c (Å)	$a= 9,4763(6)$, $b= 5,8288(4)$, $c= 11,0764(7)$
α, β, γ (°)	$\alpha=\gamma= 90^\circ$ y $\beta= 112,8530(10)^\circ$
V (Å ³)	563,79(6)
Z	4
Densidad (calculada) (gr/cm ³)	1,468
F(000)	256
Color del cristal	Incoloro
Descripción del cristal	Cilíndrico
Longitud de onda	0,71073 Å
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0,908
Tamaño del cristal (mm)	0,3
Rango de medida de Theta	de 2,33° hasta 28,27°
Completitud de Theta=28,27°	88,5 %
Rango de índices	$-11 \leq h \leq 12$, $-7 \leq k \leq 7$, $-14 \leq l \leq 7$
Trasmisión Max./Min.	1.00 / 0.93
R (merg) antes/después de la corrección	0.0129 / 0.0086
Reflecciones colectadas	2014
Reflecciones independientes	1241 [$R(\text{int}) = 0.0130$]
Datos/restricciones/parámetros	1181/0/55
Bondad de ajuste en F^2	1,072
Detalles de Weighting	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0,0234*P)^2 + 0,1192*P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Índices finales de [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0183$, $wR2 = 0.0490$
Índices R (datos completos)	$R1 = 0,0194$, $wR2 = 0.0497$

Resulta de interés comparar los resultados estructurales obtenidos para la especie en estudio con aquellos disponibles para las especies relacionadas ClC(O)SCl ⁹ y ClC(O)SCH_3 .¹⁷ En la Tabla 4.2 se puede observar que el ángulo de enlace C-S-C en la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ es $1,4^\circ$ más chico que el correspondiente ángulo en la especie ClC(O)SCl . También, el ángulo de enlace O=C-S se contrae en $1,5^\circ$ con respecto al mismo ángulo en la especie ClC(O)SCl . Estas diferencias en torno al esqueleto O=C-S-Y podrían ser causadas por la gran repulsión de las densidades electrónicas formalmente localizadas en la dirección del par libre alrededor del S cuando el grupo Y es menos electronegativo. Esto es esperable desde el punto de vista que los electrones localizados en un par libre son más polarizables que los electrones enlazados. Este concepto del radio efectivo en torno a la formación de pares libres y orbitales enlazantes fue recientemente establecido por Gillespie en conexión con el modelo denominado “ligand close-packing model”.⁴¹

Los ángulos y longitudes de enlace en la molécula en estudio, $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, son muy cercanos a la especie ClC(O)SCH_3 , marcando claras diferencias con el cloruro de sulfenilcarbonilo, ClC(O)SCl (ver Tabla 4.2). En este sentido, los ángulos de enlace O=C-S y O=C-Cl son $1,5^\circ$ y $2,5^\circ$ más grandes en la especie ClC(O)SCl que en la molécula en estudio.

La discusión en torno al empaquetamiento cristalino observado en la Figura 4.6 será presentada en el siguiente apartado, en el cual se discuten las posibles interacciones intermoleculares en torno a la teoría de Átomos en Moléculas.

Tabla 4.2. Parámetros geométricos experimentales (rayos X) y calculados (métodos B3LYP y MP2, base 6-311++G**) para el conformero *syn-gauche* del ClC(O)SCH₂CH₃. También se muestran los valores reportados para las especies relacionadas ClC(O)SCH₃ y ClC(O)SCl.

Parámetros ^a	Experimental ^{b,c}	B3LYP	MP2	ClC(O)SCH ₃ ¹⁷	ClC(O)SCl ¹⁷
S-C(1)	1,733(1)	1,763	1,750	1,723(2)	1,740(7)
S-C(2)/Cl	1,813(1)	1,844	1,815	1,798(2)	2,006(3)
Cl-C	1,783(1)	1,810	1,778	1,786(2)	1,775(7)
C=O	1,181(1)	1,186	1,198	1,172(2)	1,166(8)
C(2)-C(3)	1,513(2)	1,524	1,524	-	-
C-S-C/Cl	99,62(5)	99,8	98,3	99,6(1)	101,0(2)
O=C-S	129,33(9)	128,2	127,2	129,3(2)	130,8(6)
O=C-Cl	120,95(9)	121,5	121,9	120,7(2)	123,5
S-C-Cl	109,73(5)	110,2	110,9	110,0(1)	105,7(4)
C-C-S	112,73(8)	114,1	113,1	-	-
CS-C=O	-0,8(1)	1,2	2,9	-	-
CS-CCl	179,01(6)	-179,2	-177,4	-	-
CS-CC	-84,73(9)	79,9	76,5	-	-

^a Numeración de los átomos en la Figura 4.5. ^b Valores dados en Å y en grados. ^c Entre paréntesis es mostrado el error.

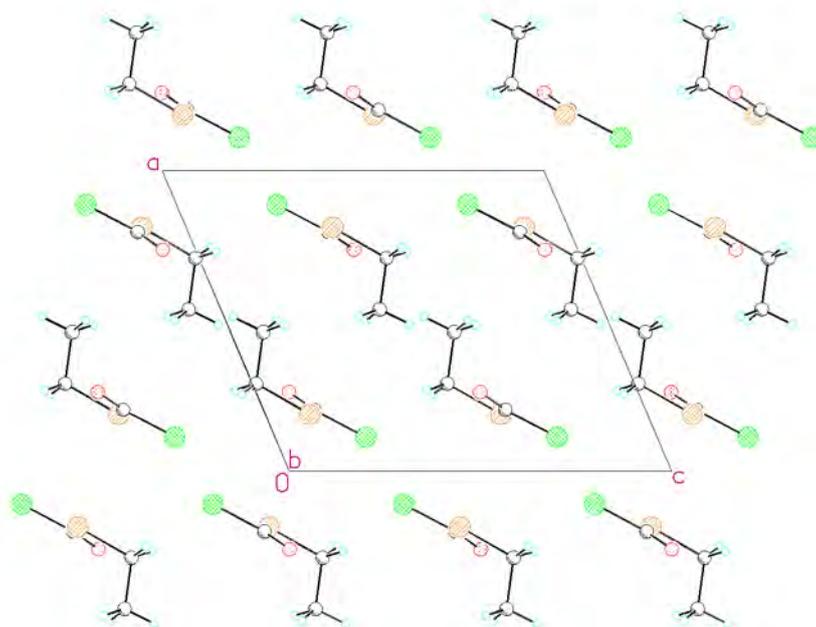


Figura 4.6. Ilustración del empaquetamiento cristalino del ClC(O)SCH₂CH₃ a 183 K.

4.3.2 Análisis por NBO

Como ha sido mencionado en la introducción, los compuestos sulfenil-carbonilos de fórmula general XC(O)SY adoptan estructuras planas alrededor del esqueleto $-\text{C(O)S}-$ dando lugar a dos conformaciones denominadas *syn* y *anti*. La adopción de ambas estructuras planas está favorecida por la deslocalización electrónica de resonancia entre el enlace carbonílico y el par libre electrónico de simetría π formalmente localizado sobre el átomo de azufre $|\text{p}\pi(\text{S})$. Este efecto, conocido como interacción de resonancia, conjugación o efecto mesomérico, se debe principalmente al solapamiento de los orbitales $\pi^*_{\text{C=O}}$ y $|\text{p}\pi(\text{S})$, de igual simetría.³⁷

Por otro lado, existe un segundo par de electrones libres formalmente localizados en el átomo de azufre. El orbital no enlazante correspondiente tiene simetría sigma, σ ($|\text{p}\sigma_{\text{S}}$) y adopta diferentes orientaciones relativas, según la conformación adoptada alrededor del enlace C–S sea *syn* o *anti*.

En este sentido, las interacciones electrónicas han sido analizadas principalmente a través de la evaluación de las contribuciones anoméricas y mesoméricas,³⁷ con el principal objetivo de entender cómo las propiedades conformacionales varían en función de estas interacciones.^{15,37,38} El análisis de poblaciones por NBO fue llevada a cabo para la serie de moléculas con fórmula general CIC(O)SY ($\text{Y} = \text{Cl}$,³⁹ CF_3 ,⁴⁰ CH_3 ⁹ y CH_2CH_3). Esta serie de compuestos presentan la ventaja de haber sido estudiados experimentalmente, de manera que su comportamiento conformacional es bien conocido.

Basados en estudios previos sobre especies relacionadas,³⁸ las interacciones mesoméricas del tipo $|\text{p}\pi(\text{S}) \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$ han sido evaluadas para el equilibrio conformacional *syn-anti* (el doble enlace C=O en posición *syn* o *anti* con el simple

enlace S-Y, ver Figura 4.1). Las energías donador-aceptor que involucran las interacciones $lp\sigma(S) \rightarrow \sigma^*C=O$ y $lp\sigma(S) \rightarrow \sigma^*C-Cl$ (efecto anomérico) fueron tomadas en cuenta para los conformeros *syn* y *anti*, respectivamente. En la Tabla 4.3 se pueden observar la diferencia en energías de interacción donador-aceptor, calculadas con el nivel B3LYP/6-311++G**, entre las interacciones anoméricas ($\Delta E_{anom} = E[lp\sigma(S) \rightarrow \sigma^*C=O] - E[lp\sigma(S) \rightarrow \sigma^*C-Cl]$) y mesoméricas ($\Delta E_{mes} = E[lp\pi(S) \rightarrow \pi^*(C=O)]_{syn} - E[lp\pi(S) \rightarrow \pi^*(C=O)]_{anti}$) de cada conformero. Claramente estos valores dependen del grupo Y enlazado al átomo de S. En todos los casos ambos efectos electrónicos tienden a estabilizar al conformero *syn*, en buen acuerdo con los valores de energía electrónica corregidas al punto cero (ΔE°).

Es importante notar que ambas contribuciones mesoméricas y anoméricas son mayores para los grupos CH_3 y CH_2CH_3 que para los grupos Cl y CF_3 (ver Tabla 4.3). Este comportamiento podría entenderse analizando la naturaleza de los sustituyentes. La densidad electrónica de los pares libres formalmente localizados sobre el átomo de S varía a medida que la electronegatividad de los grupos unidos al S decrece, favoreciendo la capacidad donora y deslocalización del átomo de S.

Las interacciones anoméricas y mesoméricas promovidas mediante la donación electrónica proveniente desde los pares libres del S fuera del plano (simetría π) y en el plano (simetría σ), afectan directamente a las longitudes de enlace del grupo carbonilo, principalmente del conformero *syn*. Es de esperar que un incremento en la interacción entre los pares libres del azufre y el orbital antienlazante del carbonilo produzca un aumento en la longitud de enlace del $C=O$. Como muestra la Tabla 4.3, la distancia experimental en fase gaseosa para el enlace carbonilo ($d_{C=O}$) es mayor para la molécula $ClC(O)SCH_3$ que para las especies $ClC(O)SCl$ y $ClC(O)SCF_3$. En el mismo sentido, la frecuencia de estiramiento $\nu(C=O)$ en fase gaseosa para las especies alquilo

sustituidas (Y= CH₃ y CH₂CH₃) se encuentran entre 1770-1775 cm⁻¹, mientras que para el caso de Y= Cl, CF₃ la frecuencia de estiramiento se corre hacia la región de 1880 cm⁻¹. Ambas observaciones están en acuerdo con la elevada población electrónica del orbital antienlazante $\pi^*(C=O)$ en las moléculas ClC(O)SCH₃ y ClC(O)SCH₂CH₃ deducidas de los cálculos de NBO.

Para el conformero *syn*, ambos efectos anoméricos y mesoméricos tienen influencia sobre el grupo carbonilo a través de la donación electrónica hacia los orbitales antienlazantes $\pi^*_{C=O}$ y $\sigma^*_{C=O}$, lo cual se ve reflejado en la variación de la longitud del enlace CO. En cambio, para el conformero *anti*, sólo la interacción mesomérica tiene una influencia significativa sobre éste, ya que la interacción de tipo anomérica está prohibida por simetría. Esta ausencia de interacción anomérica sobre el grupo carbonilo, está en línea con la escasa variación de la longitud del enlace C=O de los conformeros *anti* al variar los sustituyentes (ver Tabla 4.3).

4.3 Resultados y discusión

Tabla 4.3. Energías de estabilización (en kcal/mol) para la interacción orbital entre los pares libres del azufre, lp_π and lp_σ , y los orbitales $\pi^*(C=O)$, $\sigma^*(C=O)$ y $\sigma^*(C-Cl)$ para los conformeros syn y anti de compuestos ClC(O)SY, junto con las energías relativas obtenidas utilizando el nivel de aproximación B3LYP/6-311++G**.

		ClC(O)SCl		ClC(O)SCF ₃		ClC(O)SCH ₃		ClC(O)SCH ₂ CH ₃	
		Syn	Anti	Syn	Anti	Syn	Anti	Syn	Anti
$lp_\pi(S) \rightarrow \pi^*(C=O)^a$		30,40	27,31	30,33	27,68	35,79	33,48	35,50	33,11
$lp_\sigma(S) \rightarrow \sigma^*(C=O)^b$		5,74		5,47		6,41		6,66	
$lp_\sigma(S) \rightarrow \sigma^*(C-Cl)^b$			4,43		4,72		5,60		5,85
$\Delta E_{total}^{int}{}^c$		4,40		3,40		3,12		3,20	
ΔE^d		-2,91		-3,18		-2,92		-3,21	
dC=O (Å)	Calc.	1,177	1,187	1,179	1,183	1,186	1,184	1,186	1,184
	GED	1,183(5) ³⁹		1,177(4) ³		1,191(3) ⁹			
	XRD	1,166(8) ¹⁷				1,172(2) ¹⁷		1,1810(13)	
νC=O (cm ⁻¹)		1803 ¹⁷		1801 ⁴⁰		1775 ¹⁷		1770 ²²	

^a Efecto mesomérico, ^b Efecto anomérico, ^c $\Delta E_{total}^{int} = \Delta E_{meso}^{int} + \Delta E_{anom}^{int}$ donde ΔE_{meso}^{int} es la diferencia de energía mesomérica entre los conformeros syn y anti, y ΔE_{anom}^{int} es la diferencia de energía anomérica entre ambos conformeros. ^d $\Delta E = E^{syn} - E^{anti}$ es la diferencia de energía entre ambos conformeros.

4.3.3 Topología de la densidad electrónica

El análisis topológico de la densidad electrónica a través de la teoría cuántica de átomos en moléculas (del inglés atoms in molecule, AIM) ²¹⁻²³ busca caracterizar a las interacciones intermoleculares en base a las propiedades topológicas locales en el punto crítico de enlace, tomando al valor del Laplaciano de la densidad electrónica, $\nabla^2\rho_c$, como parámetro útil para medir la factibilidad y la intensidad de esta clase de interacciones. La densidad electrónica se define como el número de electrones por unidad de volumen, cuya topología se puede caracterizar por el número y naturaleza de sus puntos críticos (puntos en los cuales se anula el gradiente de la densidad electrónica). La forma de la distribución electrónica en un sistema molecular es la manifestación física de las fuerzas que actúan en el sistema, siendo la fuerza atractiva ejercida por los núcleos sobre los electrones la dominante en estos sistemas. Esta interacción es la principal responsable de la topología de la densidad electrónica en una molécula o cristal.

Los puntos críticos en la teoría de AIM correspondientes a las interacciones de capa cerrada son caracterizadas por un valor positivo relativamente bajo tanto del Laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho_c$), como de la misma densidad electrónica, ρ_c . Para esta clase de interacciones, ρ_c puede ser empleada como un indicador de la fuerza de interacción, sin embargo, cuando la interacción puede ser considerada como enlaces de hidrógeno, λ_3 , los valores propios positivos de la Hessiana, ρ , correlacionan mejor con las energías de interacción.⁴²

Sólo 16 puntos críticos de interacción (ICPs) fueron localizados en la distribución de la densidad electrónica periódica del compuesto en estudio. Estas se unen a una molécula de referencia con 8 de los 13 vecinos más próximos. El conjunto de enlaces

asociados con estas interacciones se muestran en la Figura 4.8. Los valores de los parámetros que caracterizan a las IPCs son mostrados en la Tabla 4.4, junto con los operadores de simetría que generan los pares de interacción.

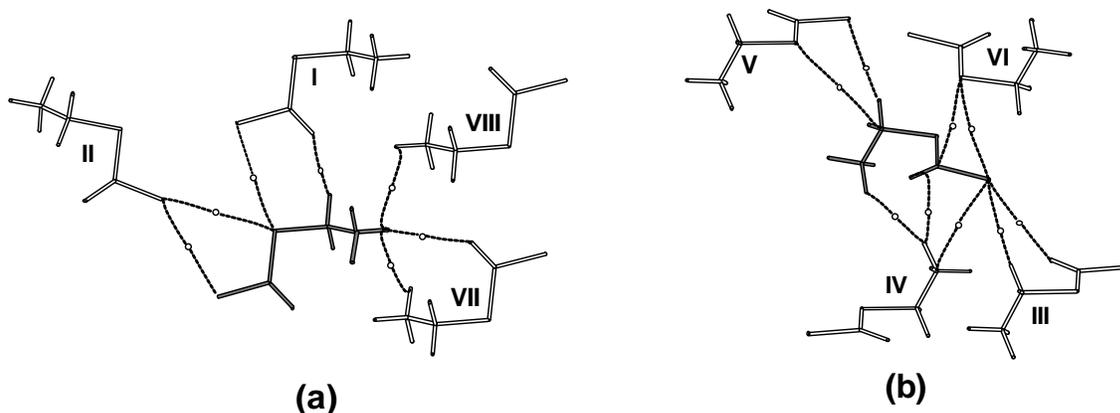


Figura 4.8. Conjunto de enlaces intermoleculares asociados con los puntos críticos de interacción (mostrados como pequeños círculos) observados con la teoría de átomos en moléculas. Se observa la interacción entre una molécula referencia y las vecinas más próximas.

En términos generales, tanto si consideramos ρ_c o λ_3 , la interacción más fuerte es el enlace de hidrogeno que une el oxígeno del grupo carbonilo con uno de los átomos de hidrógeno del grupo etilo. Esta distancia no enlazante (2,55 Å) es sólo levemente más corta que la suma de los radios de van der Waals de los átomos involucrados. Esta clase de interacciones ha sido también reportada para la estructura cristalina de la especie ClC(O)SCH_3 .¹⁷

4.3 Resultados y discusión

Tabla 4.4. Propiedades topológicas de las interacciones intermoleculares calculadas con el nivel de aproximación B3LYP/6-31G** en el cristal CIC(O)SCH₂CH₃: la densidad electrónica (ρ ; e/Å⁻³), el laplaciano ($\nabla^2\rho$; e/Å⁻⁵) y del valor de la curvatura positiva (λ_3 ; e/Å⁻⁵) evaluadas en los puntos críticos de tipo (3,-1).

Atractores ^a		R (Å)	ρ	$\nabla^2\rho$	λ_3
S	Cl I	3,96	0,021	0,249	0,327
H _{et}	O I	2,55	0,042	0,648	0,883
S	Cl II	3,84	0,022	0,290	0,366
Cl	Cl II	3,68	0,033	0,412	0,553
Cl	H _{et} C III	3,05	0,022	0,272	0,384
Cl	O III	3,60	0,023	0,335	0,440
O	H _{me} IV	3,04	0,026	0,359	0,432
Cl	C(3) IV	3,74	0,021	0,269	0,308
H _{me}	H _{me} IV	2,56	0,015	0,180	0,251
C(2)	S V	4,12	0,031	0,327	0,393
H _{et}	Cl V	2,96	0,030	0,368	0,530
C(1)	S VI	3,69	0,014	0,159	0,191
Cl	S VI	3,85	0,031	0,348	0,435
H _{me}	O VII	2,72	0,026	0,374	0,536
H _{me}	H _{me} VII	2,66	0,021	0,283	0,332
H _{me}	H _{me} VIII	2,77	0,022	0,300	0,378

^a códigos de simetría: I: x,1+y,z ; II: -x,0.5+y,0.5-z; III: x,-0.5-y,-0.5+z; IV: -1-x,-0.5+y,0.5-z; V: x,0.5-y,0.5+z ; VI: -x,-y,1-z ; VII: -1-x,-y,1-z , VIII: -1-x,1-y,1-z

Otra característica estructural es la interacción Cl---Cl con una distancia de 3,68 Å. Aunque esta distancia sea más larga que el doble del radio de van der Waals del Cl, los parámetros topológicos sugieren que esta interacción aporta en gran medida a la estabilización estructural. La naturaleza de la interacción Cl---Cl fue materia de discusión hace tiempo,^{43,44} siendo estudiada también en años recientes.⁴⁵⁻⁴⁷ Un punto de interés se relaciona con la temática de “halogen bond” para la ingeniería cristalográfica. En la Figura

4.9 se muestra el contorno del Laplaciano de la densidad electrónica en la región del enlace Cl---Cl,⁴⁸ en el cual puede ser observada una leve contracción en la distribución electrónica alrededor de los átomos de Cl involucrados. El hecho que la región deficiente en electrones en uno de los Cl y la concentración electrónica en el otro ocurra no sólo cuando las densidades electrónicas están enfrentadas puede en parte ser atribuible a la competencia con el átomo de S.

Las interacciones Cl---S^{vi}, Cl---S^{vi} y H_{et}---Cl^v son comparables en fuerza con la interacción Cl---Cl. Es importante notar la presencia tanto del átomo de Cl como el de S en la mayoría de las interacciones descriptas.

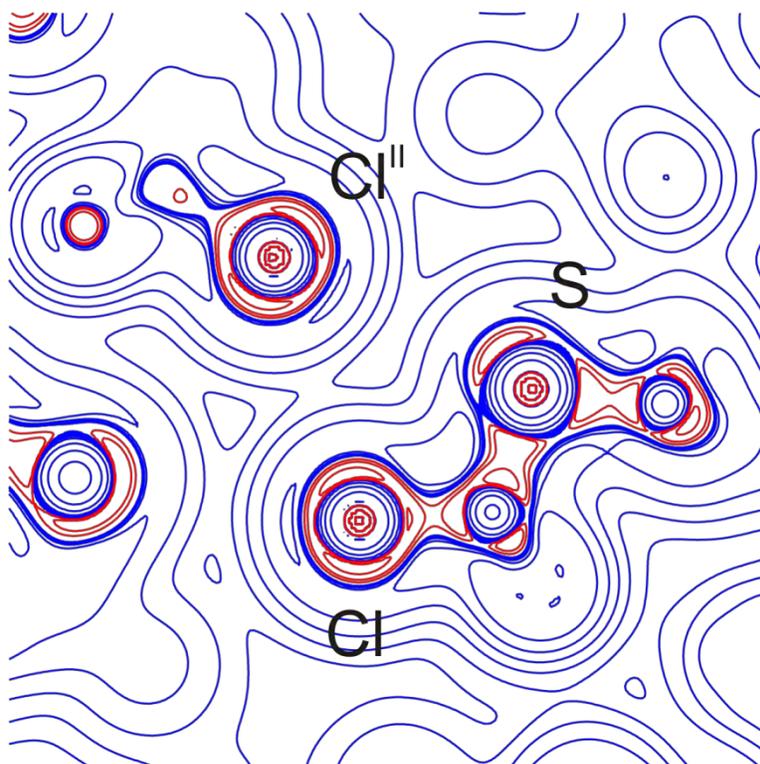


Figura 4.9. Mapa Laplaciano ($e \text{ \AA}^{-5}$) en el plano S-Cl---ClII.

4.4 Conclusiones

La estructura molecular en el estado cristalino de la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ fue obtenida por difracción de rayos X a bajas temperaturas. El análisis en conjunto con los datos experimentales y los aportados teóricamente por el análisis de poblaciones de NBO permitió entender más acabadamente las características estructurales y conformacionales de especies ClC(O)SY , mostrando una clara dependencia con la electronegatividad del grupo Y, principalmente a través de la influencia de las interacciones donador-aceptor. Las interacciones electrónicas entre los pares libres del azufre y los orbitales antienlazantes del grupo ClC(O)S- , especialmente las interacciones anoméricas y mesoméricas, fueron analizadas. Estas interacciones son más fuertes en la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ que en las otras moléculas relacionadas, produciendo un notable alargamiento del enlace C=O . Por otro lado, la contracción angular sobre el esqueleto O=C-S-C es observado en el estado cristalino, una tendencia que podría estar relacionada con una mayor interacciones estérica-repulsiva alcanzada desde el radio efectivo del orbital ocupada no enlazante del par libre formalmente localizado en el átomo de azufre.

El análisis topológico de la densidad electrónica del cristal, obtenida desde cálculos cuánticos, permitió la caracterización de interacciones intermoleculares con una intensidad media y baja, observándose interacciones tipo puente de hidrogeno $\text{C-H}\cdots\text{O}$ y halógeno-halógeno $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ como las más relevantes.

4.5 Referencias

- (1) Stryer, L., Biochemistry. 4th Ed. New York: W. H. Freeman and Co, pp., 1995 298.
- (2) Yang, W. & Drueckhammer, D. G., J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 11004-11009.

-
- (3) Gobbato, K. I., Mack, H.-G., Oberhammer, H., Ulic, S. E., Della Védova, C. O. & Willner, H., *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 2173-2177.
- (4) Erben, M. F., Della Védova, C. O., Boese, R., Willner, H. & Oberhammer, H., *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 699-706.
- (5) Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J., Oberhammer, H. & Parson, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 12623-12631.
- (6) Vledder, H. J., Mijlhoff, F. C., Leyte, J. C. & Romers, C., *J. Mol. Struct.*, 1971, 7, 421-429.
- (7) Durig, J. R. & Griffin, M. G., *J. Mol. Spectrosc.*, 1977, 64, 252-266.
- (8) O'Gorman, J. M., Shand, W. & Schomaker, V., *J. Chem. Phys.*, 1950, 72, 4222-4228.
- (9) Shen, Q., Krisak, R. & Hagen, K., *J. Mol. Struct.*, 1995, 346, 13-19.
- (10) Romano, R. M., Della Védova, C. O. & Downs, A. J., *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 7179-7187.
- (11) Riveros, J. M. & Wilson, E. B., *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, 4605.
- (12) True, N. S. & Bohn, R. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 76, 1188-1194.
- (13) True, N. S., Clarence, J. S., Bohn, R. K. & J., S., *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, 1132-1137.
- (14) Bohn, R. K. & Wiberg, K. B., *Theor. Chem. Acc.*, 1999, 102, 272-278.
- (15) Lestard, M. E. D., Tuttolomondo, M. E., Wann, D. A., Robertson, H. E., Rankin, D. W. H. & Altabef, A. B., *J. Chem. Phys.*, 2009, 131, 214303.
- (16) Romano, R. M., Della Védova, C. O. & Downs, A. J., *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 7179-7187.

4.5 Referencias

- (17) Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J., Parson, S. & Smith, C., *New J. Chem.*, 2003, 27, 514-519.
- (18) Erben, M. F., Della Védova, C. O., Willner, H., Trautner, F., Oberhammer, H. & Boese, R., *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 7070-7077.
- (19) Torrico-Vallejos, S., Erben, M. F., Willner, H., Boese, R. & Della Védova, C. O., *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 9074-9080.
- (20) Erben, M. F., Boese, R., Willner, H. & Della Védova, C. O., *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, 29, 4917-4926.
- (21) Tobón, Y. A.; Di Loreto, H. E.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M. *J. Mol. Struct.* 2008, 881, 139.
- (22) Ulic, S. E., Coyanis, E. M., Romano, R. M. & Della Védova, C. O., *Spectrochim. Acta A*, 1998, 54, 695-705.
- (23) Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford Science Publications, Oxford, 1990.
- (24) Popelier, P., *Atoms in Molecules: An Introduction*, Prentice Hall, Harlow, 2000.
- (25) Matta, C. F. & Boyd, R. J. Eds., *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*. Matta, C. F.; Boyd, R. J., 2007, Eds. Wiley-VCH, Weinheim.
- (26) Sitzmann, M. E. & Gilligan, W. H., *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 5879-5881.
- (27) Zaim, Ö., *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 8059-8062.
- (28) Fiske, M. A., Bylund, W. E., Holubowitch, N. E. & Abelt, C. J., *Synthesis*, 2006, 14, 2097-2099.
- (29) Pasquato, L.; Modena, G.; Cotarca, L.; Delogu, P.; Mantovani, S. *J. Org. Chem.* 2000, 65, 8224.

-
- (30) Salomon, C. J. & Breuer, E., *SynLett*, 2000, 6, 0815-0816.
- (31) Brodalla, D., Mootz, D., Boese, R. & Osswald, W., *J. Appl. Crystallogr.*, 1985, 18, 316-319.
- (32) Frisch, M. J.; Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C. & Pople, J. A., *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., 2004, Wallingford CT.
- (33) Reed, A. E., Curtiss, L. A. & Weinhold, F., *Chem. Rev.*, 1988, 88, 899-926.
- (34) Saunders, V. R.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Causà, M.; Harrison, N. M.; Orlando R. & Zicovich-Wilson, C. M., *CRYSTAL98*, 1998, User's Manual University of Torino, Italy.
- (35) Dovesi, R., Saunders, V.R, Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C.M., F. Pascale, Civalleri, B., Doll, K., Harrison, N.M., Bush, I.J., D'Arco, Ph. & Llunell, M., *CRYSTAL09 User's Manual*, 2009, University of Torino, Torino.
- (36) Gatti, C., *TOPOND 98 User's Manual*, 1999, CNR-ISTM, Milano.

4.5 Referencias

- (37) Kirby, A. J., *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen.*, 1983, pp. 149. Berlin: Springer-Verlag.
- (38) Erben, M. F., Della Védova, C. O., Romano, R. M., Boese, R., Oberhammer, H., Willner, H. & Sala, O., *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 1064-1071.
- (39) Shen, Q. & Hagen, K., *J. Mol. Struct.*, 1985, 128, 41-48.
- (40) Ulic, S. E., Hermann, A. & Della Védova, C. O., *J. Mol. Struct.*, 2002, 641, 233-242.
- (41) Gillespie, R. J., Robinson, E. A. & Pilmé, J., *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 3663-3675.
- (42) Espinosa, E., Souhassou, M., Lachekar, H. & Lecomte, C., *Acta Crystallogr.*, 1999, B55, 563-572.
- (43) Mirsky, K. & Cohen, M. D., *Chem. Phys.*, 1978, 28, 193-204.
- (44) Sarma, J.A.R.P. & Desiraju, G. R., *Acc. Chem. Res.*, 1986, 19, 222-228.
- (45) Desiraju, G.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 8342-8356.
- (46) Nayak, S.K., Prathapa, S.J. & Guru Row, T.N, *J. Mol. Struct.*, 2009, 935, 156-160.
- (47) Hathwar, V. R. & Guru Row, T. N., *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114 (51), 13434–13441.
- (48) Lyhs, B.; Bläser, D.; Wölper, C.; Schlz, S.; Jansen, G., *Angew. Chem. In. Ed.*, 2012, 51, 12859.

Capítulo 5

Estructura molecular de tiocianatos de halometilo

RSCN (R = CH₂Cl, CCl₃, CCl₂F)

En este capítulo estudiaremos la estructura molecular y cristalina de la serie de tiocianatos CH₂ClSCN, CCl₃SCN y CCl₂FSCN. Los parámetros estructurales de estas especies fueron obtenidos en forma satisfactoria a través de la técnica de difracción de rayos X a bajas temperaturas. Se estudiaron las interacciones intermoleculares de tipo no covalentes que fueron detectadas en el empaquetamiento cristalino.

5.1 Introducción

Los compuestos de la familia de los tiocianatos, bien conocidos en el área de la química de compuestos órgano-sulfurados, son ampliamente difundidos como intermediarios de varias reacciones orgánicas y como biocidas.¹⁻³ Los tiocianatos también son considerados como una clase importante de compuestos encontrados en algunos productos naturales anticancerígenos formados por la desglicosilación de glucosinolatos derivados de crucíferas vegetales.⁴ En particular, el tiocianato de clorometilo, CH₂ClSCN, muestra una excelente actividad fúngica, nematocida y bactericida, siendo utilizado como material de partida en la síntesis de pesticidas. Por ejemplo, es empleado como intermediario en la síntesis del 2-(tiocianometiltio)-benzotiazol, el cual es ampliamente usado como fungicida en la industria de fabricación de cueros.^{5,6} También el CH₂ClSCN ha sido utilizado como reactante para introducir el grupo clorometilo en compuestos seleccionados,^{7,8} habiéndose encontrado recientemente aplicaciones de utilización de

5.1 Introducción

tiocianatos para la preparación de líquidos iónicos funcionalizados.⁹ Por otro lado, se conoce que la especie CCl_3SCN presenta una cierta actividad biológica, con lo cual se han desarrollado investigaciones que la proponen como un agente para controlar ciertas plagas de insectos.^{10, 11}

Si bien existen datos espectroscópicos de esta serie de tiocianatos como estudios de infrarrojo del gas y Raman del líquido,^{12,13} poco se conoce acerca de sus características estructurales y conformacionales, excepto algunos estudios teóricos.¹⁴

Los análisis del patrón de difracción de rayos X de una estructura cristalina ofrecen información estructural y conformacional, siendo posible analizar también las interacciones intermoleculares que ocurren en los sistemas. Estas interacciones de tipo no covalentes que conducen a la formación de un cristal puede ser típicamente divididas en fuertes, moderadas y débiles, siendo el enlace de hidrogeno un clásico ejemplo de interacción fuerte, específica y altamente direccionada.¹⁵ En ausencia de enlaces de hidrógeno clásicos, las interacciones débiles y moderadas del tipo $\text{C-H}\cdots\text{O}$,¹⁵ $\text{C-H}\cdots\text{N}$,¹⁶ $\text{C-H}\cdots\text{F}$,¹⁷ $\text{C-H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I)¹⁵ y π - π ,¹⁸ son considerablemente importantes para los acomodamientos de las moléculas dentro de la red cristalina. Sin embargo, existen también otra clase de interacciones no covalentes que han sido estudiadas desde hace tiempo¹⁹ pero que han tomado relevancia recientemente durante los últimos años. Esta clase de interacción llamada “enlace de halógeno” refiere a la interacción no covalente altamente direccionada entre un halógeno X enlazado covalentemente y un sitio negativo B.²⁰⁻²² En general X es parte de una molécula R-X mientras que B podría ser un par libre de una base de Lewis o electrones π de un sistema insaturado, entre otros ejemplos, siendo las interacciones interpretadas como de tipo no covalentes de carácter atractivo. Un resultado sorprendente

recientemente reportado en la literatura informa que en la especie ClN_3 cristalina, la distancia intermolecular Cl-Cl del cristal es equivalente a la de la molécula diatómica.²³

Intuitivamente el “enlace de halógeno” parecería ser contrario a los conceptos de electronegatividades vertidos en materias de químicas básicas en los cuales se considera al halógeno unido covalentemente como un sitio de carácter negativo y que no debería interaccionar con densidades de carga negativas.²⁴ En este sentido en 1992 Brinck y colaboradores²⁵ demostraron que en la serie molecular CH_3Br , CBr_4 y CCl_4 los halógenos presentan áreas con potenciales electrostáticos positivos, específicamente focalizadas sobre las zonas exteriores a la superficie y centradas sobre la extensión del enlace C-X, mientras que en las regiones perpendiculares al enlace estas serían enteramente negativas. Sin embargo, no siempre los halógenos enlazados covalentemente presentan sitios positivos y negativos. Los siguientes factores demostrados empíricamente condicionan estas propiedades: a) la polarizabilidad del halógeno X, b) su electronegatividad y c) la capacidad atractora de electrones del grupo R directamente enlazado a X en moléculas del tipo R-X.²⁴ En este sentido, se estará en presencia de una región electrostática positiva mayor cuando más polarizable sea el átomo de halógeno, cuando tenga una menor electronegatividad y cuando el grupo R resulte más atractor de electrones. Por lo tanto, el orden creciente de interacciones de halógenos estaría dada de la siguiente manera: $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. En este sentido, normalmente el F tiene una superficie potencial enteramente negativa, con la incapacidad subsecuente de generar enlaces de halógenos.

Otra característica interesante de los enlaces de halógeno es su direccionalidad que conduce a la estabilización de determinados ángulos $\text{R-X}\cdots\text{B}$ según la interacción sea de carácter electrofílico o nucleofílico (Ver Figura 5.1).²⁶ Tanto las observaciones experimentales derivadas de análisis cristalográficos como los resultados provenientes de la

5.1 Introducción

química computacional coinciden en señalar que la interacción de los halógenos con centros nucleofílicos se realiza típicamente con un ángulo $R-X\cdots B$ cercano a 180° , mientras que las interacciones con centros electrofílicos se presentan con ángulos entre 90° - 120° . Esta diferencia puede interpretarse en función de las características de la densidad electrónica presente en estos enlaces. Así, en el caso de una interacción nucleofílica, la región positiva sobre X y su potencial electrostático positivo están aproximadamente centrados sobre la extensión del enlace R-X. A su vez, la interacción inscripta en un ángulo de 180° puede ser también interpretada a partir del concepto del hueco σ .²⁷ La participación de electrones del orbital p_z en el enlace R-X disminuye la densidad electrónica sobre el lóbulo externo del orbital p_z . Esta deficiencia en electrones en la parte exterior del orbital enlazante es denominado hueco σ , el cual se extiende hacia el halógeno a lo largo del enlace σ R-X. Este hueco σ resulta más positivo cuando a) R es más atractor de electrones, b) X es más polarizable y c) X es menos electronegativo, características a las que ya hemos aludido. Un hueco positivo σ permite que la especie R-X presente interacciones electrostáticas altamente direccionadas con el sitio negativo B. Por otro lado, los cuatro electrones p_x y p_y crean un potencial negativo alrededor de X, permitiendo que X interactúe con determinados electrófilos.

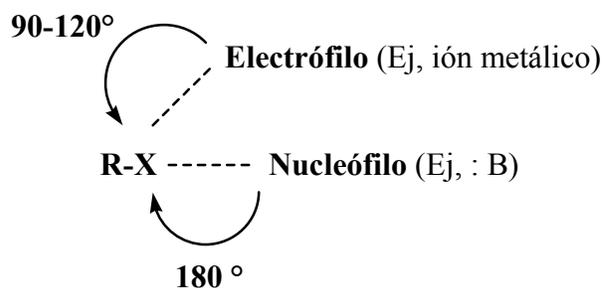


Figura 5.1 Direccionalidad observada para los contactos de enlaces tipo R-X (X=halógeno o calcógeno) con centros nucleofílicos (ángulo de 180°) y electrofílicos (ángulos entre 90° - 120°).

Otro aspecto interesante a la hora de evaluar las consecuencias de las interacciones no covalentes es el hecho que la formación de enlaces $R-H\cdots B$ y $R-X\cdots B$ debe afectar los enlaces $R-H$ y $R-X$. Durante mucho tiempo se creyó que el enlace de hidrogeno estaba asociado a un enlace de $R-H$ más largo, con su respectiva frecuencia vibracional corrida hacia el rojo. Sin embargo, en la actualidad está bien establecido que también pueden ocurrir interacciones donde la longitud del enlace $R-H$ decrece con corrimientos de frecuencia de estiramientos hacia el azul.²⁸ Recientemente ha sido también demostrado que los sistemas de enlaces de halógenos pueden exhibir tanto un corrimiento hacia el azul como hacia el rojo del estiramiento $R-X$.²⁹ Esta evidencia es opuesta a la idea, muchas veces propuesta, que el enlace de halógeno en su estado fundamental involucra una transferencia de carga electrónica desde B hacia un orbital antienlazante σ^* de $R-X$. Tanto los corrimientos hacia el rojo como hacia el azul de las interacciones de tipo hidrógeno y halógeno pueden ser entendidas y previstas cuantitativamente en términos de los desarrollos realizados por Hermansson³⁰ y por Qian y Krimm.³¹ Estos autores resaltan la importancia del campo eléctrico debido a B , y los derivados de los momentos dipolares permanente e inducido de las moléculas $R-H$ y $R-X$ con respecto a las distancias $R-H$ y $R-X$. Por ejemplo, para un corrimiento hacia el azul es necesario que: 1) la derivada del momento permanente sea opuesta a la dirección del campo, y 2) que su magnitud sea lo suficientemente grande como para compensar el efecto derivado del momento inducido, el cual siempre genera un corrimiento hacia el rojo.

5.2 Resultados y discusión

La serie de moléculas aquí estudiadas, CH₂ClSCN, CCl₃SCN y CCl₂FSCN, ofrece *a priori* la posibilidad de estudiar de manera sistemática e interpretar las consecuencias de las interacciones intermoleculares de tipo no covalentes que pueden ocurrir y condicionar los empaquetamientos en el cristal. Se analizará en detalle los datos cristalográficos obtenidos con la técnica de difracción de rayos X a bajas temperaturas, interpretando las estructuras y correlacionado los mismos con los empaquetamientos observados y los cálculos teóricos realizados.

5.2.1 Estudios teóricos sobre la estabilidad conformacional de las especies RSCN

Con el objetivo principal de determinar los conformeros más estables de las diferentes especies moleculares, discutiremos brevemente los cálculos teóricos realizados para esta serie de moléculas. En una primera aproximación fueron calculadas las curvas de energía potencial en función de pequeñas variaciones del ángulo diedro alrededor del enlace C-S. La curva de energía potencial para la especie CH₂ClSCN, obtenida en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CIC-SC})$, fue obtenida con el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G** (Ver Figura 5.2), observándose que la conformación más estable en el estado electrónico fundamental corresponde a la forma *gauche*, mostrando un ángulo diedro $\delta(\text{CIC-SC})$ cercano a 60°. También se detecta un segundo conformero estable, que corresponde a una orientación *antiperiplanar (anti)* del enlace CCl respecto del grupo SCN, con un ángulo diedro $\delta(\text{CIC-SC})$ cercano a 180°.

Subsecuentemente, se realizaron cálculos de optimización de geometrías y de frecuencias vibracionales para ambos conformeros, resultados que se resumen en la Tabla 5.1. Tomando como referencia el nivel de cálculo MP2/6-311++G**, la diferencia de energías calculada entre ambos conformeros resulta de 1,52 kcal/mol. Considerando los valores calculados de ΔG° , junto con la degeneración de cada conformación (m es igual a 2 y 1 para las formas *gauche* y *anti*, respectivamente), a partir de la distribución de Boltzmann para el equilibrio conformacional, se calcula una abundancia relativa del 38 % para la especie menos estable a 298 °K.

Table 5.1. Energías relativas (en kcal/mol) calculadas para los conformeros más estables de las moléculas CH₂CISCN, CCl₃SCN y CCl₂FSCN en el estado fundamental.

	CH ₂ CISCN		CCl ₂ FSCN	
	<i>gauche</i>	<i>Anti</i>	<i>gauche</i>	<i>Anti</i>
B3LYP/6-311++G**	0,0 ^a	1,14	0,0 ^d	0,88
B3LYP/aug-cc-pVTZ	0,0 ^b	0,74	0,0 ^e	1,21
MP2/6-311++G**	0,0 ^c	1,52	0,0 ^f	0,51

^a E⁰ = -990,574678 , ^b E⁰ = -990,638212, ^c E⁰ = -989,075445, ^d E⁰ = -1549,463275, ^e E⁰ = -1549,515539, ^f E⁰ = -1547,214868.

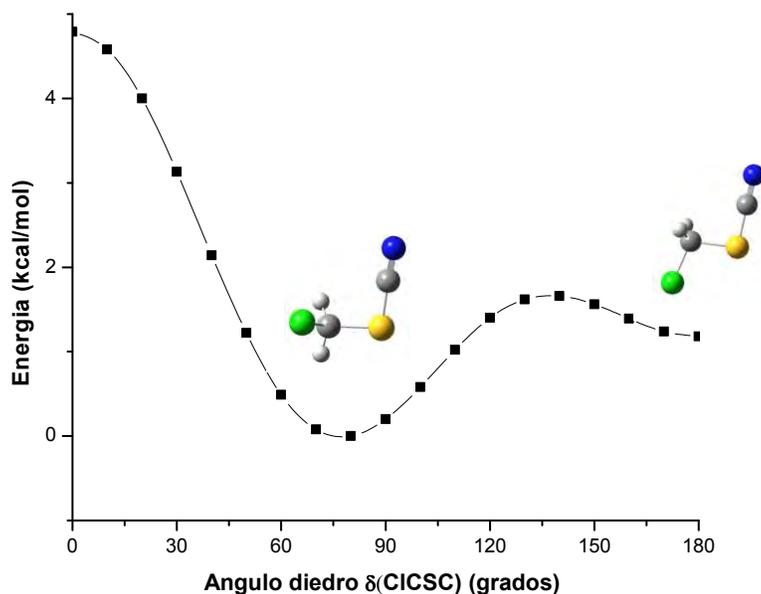


Figura 5.2. Curva de Energía Potencial para la especie CH_2CISCN obtenida en función del ángulo diedro $\delta(\text{CICSC})$ utilizando el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G**.

El comportamiento conformacional de la molécula CCl_2FSCN es muy similar al caso anterior. La curva de energía potencial obtenida en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{FC-SC})$ se muestra en la Figura 5.3, observándose que la conformación más estable en el estado electrónico fundamental corresponde a la forma *gauche*, mientras que un segundo conformero correspondiente a la forma *anti* aparece a mayores energías. Los cálculos de optimización de geometrías y de frecuencias vibracionales fueron realizados para ambos conformeros y son también listados en la Tabla 5.1. El nivel de cálculo MP2/6-311++G** predice un valor del ángulo $\delta(\text{FC-SC})$ cercano a $61,3^\circ$ para la forma *gauche* y una diferencia de energía con respecto a la segunda conformación de 0,51 kcal/mol.

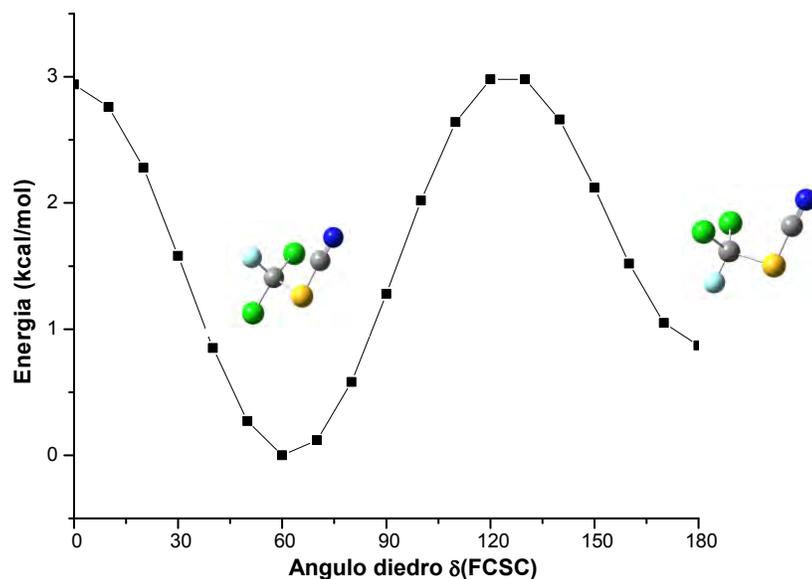


Figura 5.3. Curva de energía potencial para la especie CCl_2FSCN obtenida en función del ángulo diedro FCSC utilizando el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G**.

Finalmente, en la Figura 5.4 se muestra la curva de energía potencial obtenida para la especie CCl_3SCN , la cual revela la presencia de un único conformero estable alrededor del enlace C–S, como era esperable a partir de consideraciones de simetría molecular. En esta conformación, el grupo $-\text{CCl}_3$ adopta una orientación “alternada” respecto del grupo $-\text{SCN}$ (con valores de ángulos diedros $\delta(\text{CIC-SC})$ de 60° y 180°), mientras que la forma “eclipsada” (con valores de ángulos diedros $\delta(\text{CIC-SC})$ de 60° y 0°) se ubica en un máximo de la curva de energía potencial.

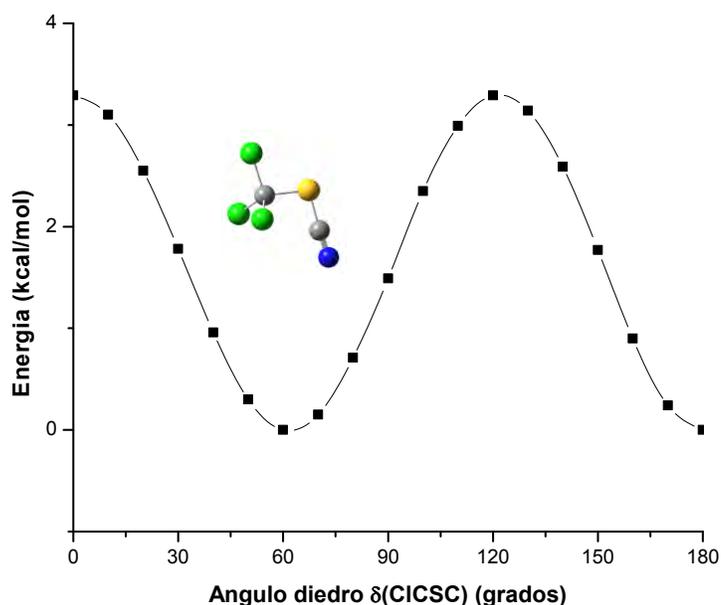


Figura 5.4. Curva de energía potencial para la especie CCl3SCN obtenida en función del ángulo diedro C1CSC utilizando el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G**.

5.2.2 Estructura cristalina del CH2CISCN

La sustancia cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P 2_1/n$ y contiene 4 moléculas en su celda unidad cuyas dimensiones son: $a = 4,12660(10) \text{ \AA}$, $b = 11,6655(2) \text{ \AA}$, $c = 9,4189(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 96,4420(10)^\circ$. En la Tabla 5.2 se muestran los datos cristalográficos de mayor relevancia juntos a los de refinamiento estructural obtenidos mediante el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas. Tal como predicen los cálculos teóricos realizados con diferentes niveles computacionales, en la estructura cristalina (ver Figura 5.5) se observa que la especie CH2CISCN adopta una conformación de tipo *gauche*, con un ángulo diedro $\delta(\text{C1C-SC})$ cercano a $63,66(9)^\circ$. Los parámetros geométricos más relevantes son mostrados en la Tabla 5.3 (véase al final del capítulo), los cuales son comparados con los calculados teóricamente y la restantes familia de moléculas.

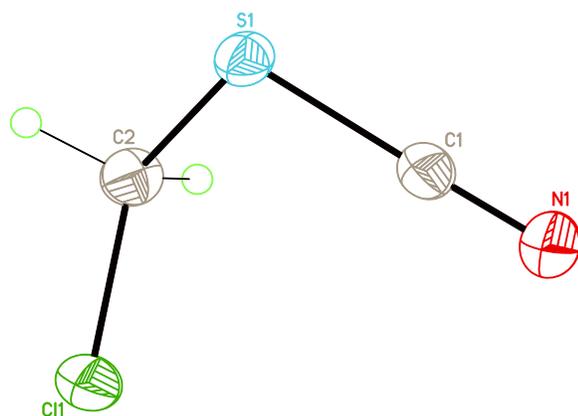


Figura 5.5. Estructura cristalina del CHCl_2SCN determinada por difracción de rayos X a 193 K.

Tanto el empaquetamiento cristalino como las interacciones intermoleculares más importantes son mostradas en la Figura 5.6. Se manifestaron tres interacciones de tipo no enlazantes cuyas distancias son menores a la suma de los radios de van der Waals de los átomos intervinientes y en las cuales el grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ de una molécula interacciona con el grupo SCN de la otra formando interacciones de tipo cabeza-cola. La distancia intermolecular más corta detectada es de 2,669 Å y corresponde a la interacción $\text{N}\cdots\text{H}$ ($-\frac{1}{2}+x, 1,5-y, \frac{1}{2}+z$), para la cual la suma de radios de van der Waals es de 2,75 Å (N: 1,55 Å y H: 1,20 Å),³² con un porcentaje de solapamiento de 2,94 %. En la Tabla 5.4 se listan las tres interacciones intervinientes en la estructura cristalina.

La interacción que presenta un mayor porcentaje de solapamiento entre los radios atómicos corresponde a la interacción $\text{N}\cdots\text{S}$ ($-\frac{1}{2}+x, 1,5-y, \frac{1}{2}+z$), alcanzado un valor de 5,82 % con una distancia de 3,155 Å.

Por su parte, la menor distancia intermolecular que separa átomos de S y Cl es de 3,52 Å, levemente menor a la suma de los radios de van der Waals de 3,55 Å (S, 1,80 y Cl, 1,75 Å), por lo que en principio puede considerarse como un contacto intermolecular. De acuerdo con los lineamientos mostrados en la introducción de este capítulo debe mencionarse que la interacción C-Cl \cdots S (1,5-x, 1/2+y, 1/2-z) presenta un ángulo de 117,8°, muy alejada de la direccionalidad cercana a los 180° que debiera tener debido al potencial electrostático positivo en la dirección del enlace C-Cl. Esta interacción parece corresponderse con lo que ha dado en llamarse recientemente enlace cálcogeno,^{33,34} en el cual el átomo de azufre es la especie que interacciona con el centro nucleofílico provisto por el átomo de Cl. A partir de los datos cristalográficos se determina que la interacción C-S \cdots Cl presenta un ángulo de 173,3°, valor cercano a los 180° esperado para una interacción perfectamente direccionada, lo cual permite considerar esta interacción como un posible enlace calcógeno C-S \cdots Cl. A fin de estudiar este fenómeno con mayor detalle, se pondrá especial atención a los resultados obtenidos para las restantes moléculas de la serie.

5.2 Resultados y discusión

Tabla 5.2. Datos cristalográficos del análisis estructural y refinamiento para las especies CH₂ClSCN, CCl₃SCN y CCl₂FSCN.

Formula química	CH ₂ ClSCN	CCl ₃ SCN	CCl ₂ FSCN
M_r	107,56	164,43	159,99
Celda unidad, grupo espacial.	Monoclinico, $P2_1/n$	Monoclínico $P 2_1/n$	Ortorrómbico, $P2_12_12_1$
Temperatura (K)	193 (1)	193 (1) K	193 (1)
a, b, c (Å)	$a= 4.12660(10), b= 11.6655(2), c= 9.4189(2)$	$a= 6.79720(10), b= 5.84730(2), c= 16.1547(2)$	$a= 5,93270(10), b= 8,38740(2), c= 11,56970 (10)$
α, β, γ (°)	$\alpha=\gamma= 90^\circ$ y $\beta= 96,4420 (10)^\circ$	$\alpha=\gamma= 90^\circ$ y $\beta= 101,2480 (10)^\circ$	$\alpha= \beta=\gamma=90^\circ$
V (Å ³)	450.552(16)	629.740(16)	575,707 (13)
Z	4	4	4
Densidad (calculada) (gr/cm ³)	1,586	1,734	1,846
F(000)	216	320	312
Color del cristal	Incoloro	Incoloro	Incoloro
Descripción del cristal	Cilíndrico	Cilíndrico	Cilíndrico
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1,113	1,650	1,377
Tamaño del cristal (mm)	0,3	0,3	0,3
Rango de medida de Theta	de 2,79° hasta 30,54°	de 2,57° hasta 30,54°	3,00° to 30,47°
Completitud de Theta=30,54°	86,7 %	81,4%	84.7 %
Rango de índices	$-4 \leq h \leq 4, -16 \leq k \leq 16, -13 \leq l \leq 13$	$-6 \leq h \leq 6, -8 \leq k \leq 8, -22 \leq l \leq 23$	$-8 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 9, -16 \leq l \leq 16$
Trasmisión Max./Min.	0,75/0,70	0,75/0,70	0,75/0,70
R antes/después de la corrección	0,0436/0,0294	0,0563 / 0,0307	0,0746 / 0,0300
Reflecciones colectadas	3414	9652	6628
Reflecciones independientes	1196 [$R(\text{int}) = 0.0167$]	1569 [$R(\text{int}) = 0,0189$]	1503 [$R(\text{int}) = 0.0186$]
Datos/restricciones/parámetros	1080/0/47	1451 / 0 / 65	1461 / 0 / 65
Bondad de ajuste en F^2	1,043	1.053	1.033
Detalles de Weighting	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0279*P)^2 + 0.0936*P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0238*P)^2 + 0.2852*P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2 (F_o^2) + (0.0292*P)^2 + 0.1676*P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Índices finales de [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0216, wR2 = 0.0555$	$R1 = 0,0231, wR2 = 0,0551$	$R1 = 0,0225, wR2 = 0,0558$
Índices R (datos completos)	$R1 = 0.0247, wR2 = 0.0585$	$R1 = 0,0255, wR2 = 0,0571$	$R1 = 0,0234, wR2 = 0,0566$
Coefficiente de extinción	0,147 (7)	0,054(2)	0,005(3)

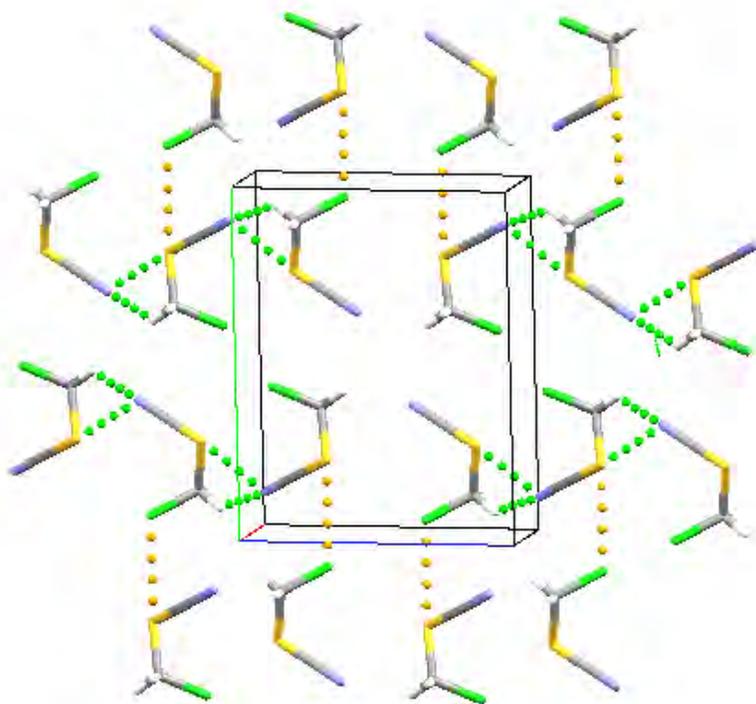


Figura 5.6. Empaquetamiento cristalino e interacciones intermoleculares de tipo no enlazantes de la especie CH_2CISCN determinadas por difracción de rayos X a 193 K.

Tabla 5.4. Características de los contactos intermoleculares de tipo no enlazante presentes en el cristal de la especie CH_2CISCN .

Contacto intermolecular	Distancia (Å)	Angulo (grados)	Suma de radios de van der Waals	% penetración
C-N---H	2,669	161,5	2,75	2,94
C-S---N	3,155	125,7	3,35	5,82
C-S---Cl	3,520	173,3	3,55	0,84

5.2.3 Estructura cristalina del CCl₃SCN

La sustancia cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P 2_1/n$, y contiene 4 moléculas en su celda unidad siendo sus dimensiones: $a = 6,79720(10) \text{ \AA}$, $b = 5,84730(2) \text{ \AA}$, $c = 16,1547(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 101,2480 (10)^\circ$. Los demás datos cristalográficos de relevancia del CCl₃SCN son mostrados en la Tabla 5.2, mientras que la estructura cristalina se muestra en la Figura 5.7. La conformación adoptada corresponde a la forma alternada, con un ángulo diedro de $\delta(\text{ClCSC}) = 178,24 (7)^\circ$. Los parámetros geométricos encontrados en el estado cristalino son mostrados en la Tabla 5.3.

El empaquetamiento cristalino junto con las interacciones intermoleculares más importantes son mostrados en la Figura 5.8. El análisis estructural determina que cinco interacciones de tipo no enlazantes presentan distancias menores a la suma de los radios de van der Waals de los átomos intervinientes (ver Tabla 5.5). Tres de estas interacciones parecen corresponderse con enlaces de halógeno, siendo la distancia más corta detectada la correspondiente a la interacción del átomo de Cl ubicado en posición anti con respecto al grupo -SCN, con el átomo de N de otra molécula de la celda unidad. Esta interacción Cl \cdots N $(-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z)$, cuya distancia de $3,087 \text{ \AA}$, es menor a la suma de los radios de van der Waals de $3,3 \text{ \AA}$, presenta un 7 % de solapamiento atómico y condiciona claramente el empaquetamiento cristalino. El ángulo de interacción C-Cl \cdots N de $171,8^\circ$ está en claro acuerdo con la direccionalidad reportada para este tipo de enlaces en los cuales el átomo de Cl actúa como aceptor de densidad electrónica negativa a lo largo del eje de unión covalente C-Cl. En la Figura 5.8 se puede visualizar que esta interacción de enlace de halógeno (marcada con líneas discontinuas verdes) produce la unión tipo cabeza (-CCl₃)-cola (-SCN) que corta transversalmente el plano ab .

5.2 Resultados y discusión

A diferencia del caso anteriormente discutido, se observa para el CCl_3SCN una interacción intermolecular entre los grupos $-\text{SCN}$, a través del contacto no enlazante entre el N y el S (marcada con líneas discontinuas naranjas). En este caso, la distancia intermolecular $\text{N}\cdots\text{S}$ ($1,5-x, -1/2+y, 1/2-z$) es de $3,207 \text{ \AA}$, en dirección del plano bc .

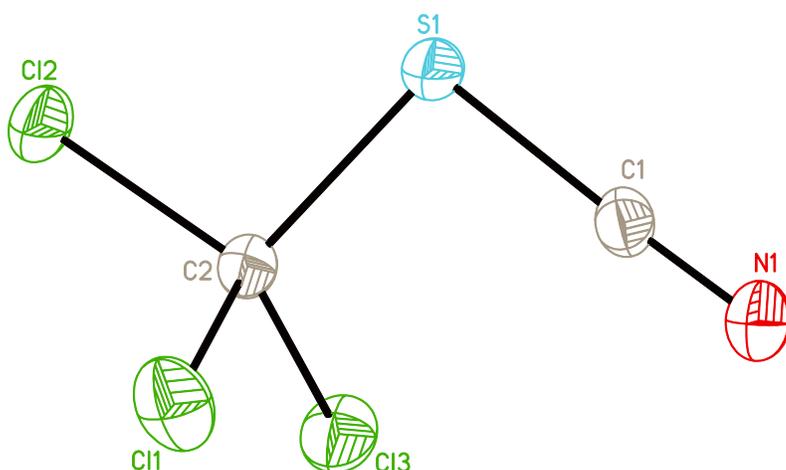


Figura 5.7. Estructura cristalina del CCl_3SCN determinada por difracción de rayos X a 193 K .

Tabla 5.5. Características de los contactos intermoleculares de tipo no enlazante presentes en el cristal de la especie CCl_3SCN .

Contacto intermolecular	Distancia (\AA)	Angulo (grados)	Suma de radios de van der Waals	% penetración
C-Cl1---N	3,238	152,0	3,30	1,88
C-Cl2---N	3,087	171,8	3,30	6,45
C-Cl3---S	3,536	159,6	3,55	0,39
C-S---N	3,207	129,1	3,35	4,26
C-N---C	3,217	99,85	3,25	1,01

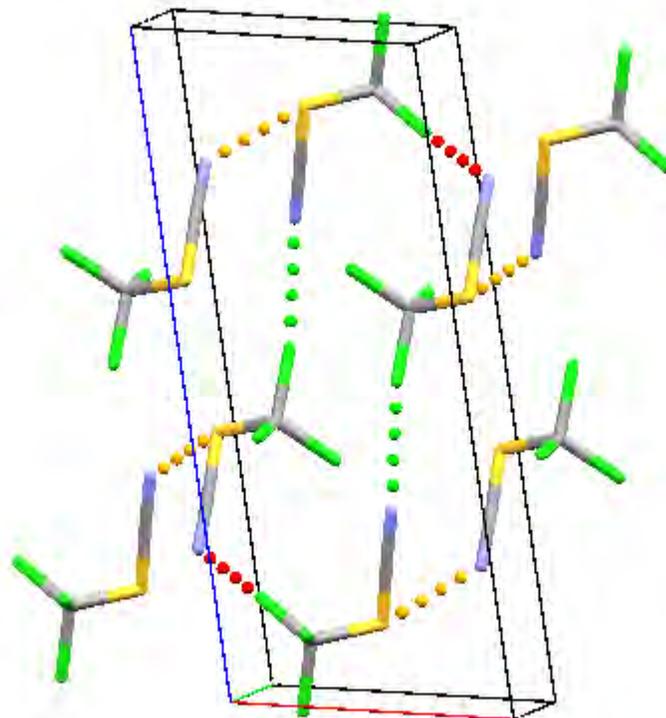


Figura 5.8. Empaquetamiento cristalino e interacciones intermoleculares de tipo no enlazantes de la especie CCl_3SCN determinadas por difracción de rayos X a 193 K.

5.2.4 Estructura cristalina del CCl_2FSCN

La sustancia cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial $P 2_12_12_1$, y contiene 4 moléculas en su celda unidad cuyas dimensiones son: $a= 5,93270(10) \text{ \AA}$, $b= 8,38740(2) \text{ \AA}$, $c= 11,56970 (10) \text{ \AA}$, $\alpha= \beta= \gamma= 90^\circ$. Los datos cristalográficos de relevancia del CCl_2FSCN son mostrados en la Tabla 5.2, mientras que su estructura cristalina es observada en la Figura 5.9. En acuerdo con el análisis conformacional llevado a cabo a nivel computacional, el cual encuentra al conformero *gauche* como especie más estable, en la estructura cristalina la conformación adoptada corresponde a esta forma *gauche*,

reflejada en un ángulo diedro $\delta(\text{FCSC})$ de $61,54(13)^\circ$. A su vez, este ángulo encontrado experimentalmente concuerda muy bien con el encontrado teóricamente, el cual es cercano a $61,3^\circ$. Los parámetros geométricos encontrados en el estado cristalino son mostrados en la Tabla 5.3.

Las interacciones intermoleculares más importantes son reveladas en la Figura 5.10, donde se observa que dos interacciones de tipo no enlazantes parecen determinar el arreglo cristalino. Las interacciones intermoleculares $\text{N}\cdots\text{S}$ ($1/2+x$, $1/2-y$, $1-z$) y $\text{N}\cdots\text{Cl}$ ($1,5-x$, $1-y$, $1/2+z$) presentes con una distancia de 3,187 y 3,248 Å son menores que la suma de los radios de van der Waals de 3,35 y 3,30 Å respectivamente. La interacción $\text{N}\cdots\text{Cl}$ es responsable de un arreglo monodimensional que conduce a la formación de cadenas en zigzag según una disposición cabeza-cola de moléculas CCl_2FSCN . Pares de moléculas pertenecientes a dos cadenas están unidas entre sí por una tercer molécula que interactúa formando dos uniones $\text{N}\cdots\text{S}$ equivalentes entre los grupos $-\text{SCN}$.

En la Figura 5.10 se puede visualizar que los átomos de F no participan en este tipo de interacciones, en acuerdo con los estudios que demuestran un potencial electrostático enteramente negativo alrededor del átomo. Tampoco se observa interacción alguna que pueda atribuirse a un enlace de calcógeno $\text{C-S}\cdots\text{Cl}$, tal como fue descrito para la primer especie. En este caso la ausencia del enlace calcógeno podría estar asociada a la presencia de una menor densidad electrónica negativa en torno a los átomos de cloro debido a la fuerte electronegatividad intrínseca del átomo de F en el grupo $-\text{CCl}_2\text{F}$.

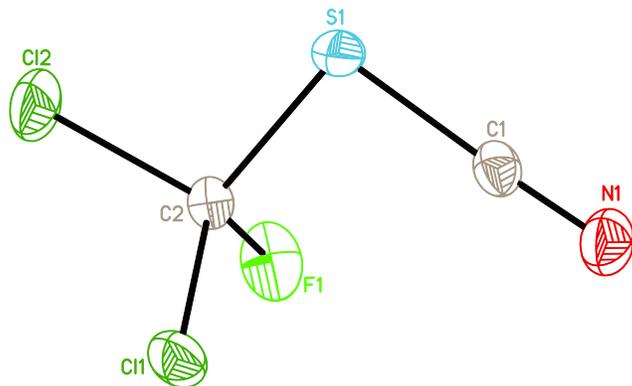


Figura 5.9. Estructura cristalina del CCl_2FSCN determinada por difracción de rayos X a 193 K.

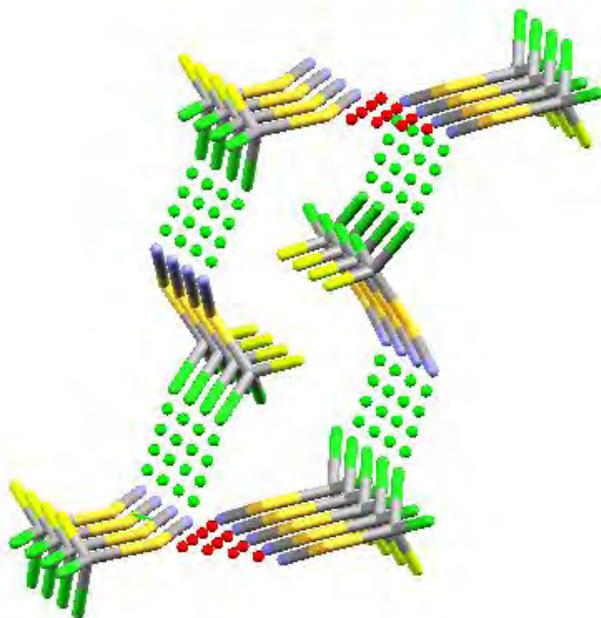


Figura 5.10. Interacciones intermoleculares de tipo no enlazantes de la especie CCl_2FSCN determinadas por difracción de rayos X a 193 K.

5.2 Resultados y discusión

Tabla 5.3. Parámetros geométricos experimentales (distancias en Å y ángulos en grados) y teóricos (MP2/6-311++G**) derivados del análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas para las especies CH₂ClSCN, CCl₃SCN y CCl₂FSCN.

Enlaces	CH ₂ ClSCN	Teórico	CCl ₃ SCN	Teórico	CCl ₂ FSCN	Teórico
N(1)-C(1)	1,1449(17)	1,1804	1,1441(19)	1,1581	1,144(3)	1,1802
S(1)-C(1)	1,6937(13)	1,6945	1,6962(14)	1,6976	1,6975(19)	1,6953
S(1)-C(2)	1,8019(12)	1,8111	1,8285(15)	1,8677	1,8221(18)	1,8351
Cl(1)-C(2)	1,657(13)	1,7704	1,7558(15)	1,7867	1,7495(16)	1,7579
Cl(2)-C(2)			1,7629(13)	1,7958	1,7536(16)	1,763
Cl(3)-C(2)			1,7560(13)	1,7867		
F(1)-C(2)					1,341(2)	1,3506
C(1)-S(1)-C(2)	98,28(6)	98,0697	98,59(7)	100,3	97,47(8)	97,3584
N(1)-C(1)-S(1)	178,15(13)	178,00	177,90(16)	176,0	177,75(17)	177,141
Cl(1)-C(2)-S(1)	113,41(7)	114,9065	111,06(7)	111,9	113,06(10)	113,3345
Cl(2)-C(2)-S(1)			102,71(7)	102,9	104,89(9)	105,7525
Cl(3)-C(2)-S(1)			112,13(8)	111,9		
F(1)-C(2)-S(1)					110,87(11)	109,4666
Cl(1)-C(2)-Cl(2)			110,26(8)	110,2	110,99(8)	111,5391
Cl(1)-C(2)-Cl(3)			109,95(8)	109,6		
Cl(3)-C(2)-Cl(2)			110,54(7)	110,2		
F(1)-C(2)-Cl(1)					107,79(12)	107,9002
F(1)-C(2)-Cl(2)					109,21(12)	108,7647
C(2)-S(1)-C(1)-N(1)	-166(4)	167,3292	150(4)	180,0	177(10)	179,1286
C(1)-S(1)-C(2)-Cl(1)	63,66(9)	-74,1758	63,90(9)	61,71	59,63(10)	59,1494
C(1)-S(1)-C(2)-Cl(2)			-178,24(7)	180,0	-179,30(8)	-178,362
C(1)-S(1)-C(2)-Cl(3)			-59,55(9)	-61,71		
C(1)-S(1)-C(2)-F(1)					-61,54(13)	-61,349

5.3. Conclusiones

Mediante la técnica de difracción de rayos X a bajas temperaturas se logró caracterizar adecuadamente las estructuras cristalinas de los tiocianatos aquí estudiados. Si bien no se han detectado grandes diferencias en distancias y ángulos de enlace entre las diferentes especies, se pueden remarcar algunas diferencias particularmente observadas en las longitudes de enlace. El enlace C-Cl presenta una variación destacada entre ellas, siendo de 1,657 (13), 1,749 (16) y 1,755 (15) Å para las moléculas CH₂CISCN, CCl₂FSCN y CCl₃SCN respectivamente. La distancia relativamente corta observada para CH₂CISCN podría estar directamente relacionada con la interacción intermolecular de tipo enlace calcógeno C-S⋯Cl detectada particularmente en el empaquetamiento cristalino de esta especie. A su vez, los cálculos teóricos no predicen esta diferencia, lo cual apoya la interpretación de la variación debido a este contacto intermolecular C-S⋯Cl. Por otra parte, se observa una leve diferencia en la distancia de enlace C-SCN, siendo de 1,8019 (12), 1,8221 (18) y 1,8285 (15) Å para las especies CH₂CISCN, CCl₂FSCN y CCl₃SCN respectivamente. Estas diferencias están respaldadas por los cálculos teóricos, y podrían estar relacionadas con las diferencias en la naturaleza electronegativa del grupo -CX₃.

Los ángulos de enlace no presentan variaciones destacadas. En este sentido, los ángulos C(2)-S(1)-C(1) solo presentan diferencias del orden del grado, variando desde 97,47 (8)° para el caso del CCl₂FSCN a 98,59 (7)° para el caso del CCl₃SCN.

Analizando los empaquetamientos cristalinos se han detectado interacciones intermoleculares de tipo no enlazantes. Entre ellas, los enlaces de tipo “enlaces de halógeno”, los cuales condicionaron principalmente el empaquetamiento de la especie CCl₃SCN. El ángulo de interacción C-Cl---N de 171,8° está en claro acuerdo con la

direccionalidad reportada para este tipo de enlaces, en los cuales el átomo de Cl actúa como aceptor de densidad electrónica negativa a lo largo del eje de unión covalente C-Cl.

En claro acuerdo con los estudios reportados previamente sobre la escasa participación de los átomos de F en los enlaces de halógeno, sólo se detectaron en la especie CCl_2FSCN dos interacciones débiles de tipo no enlazantes cuyas distancias son menores a la suma de los radios de van der Waals de los átomos intervinientes, N---S y N---Cl. El mayor grado de interacción entre los átomos de N y S condiciona la disposición estructural en el cristal, observándose una interacción mayoritaria entre los grupos -SCN.

Por último debe remarcarse que para un análisis más detallado de las interacciones intermoleculares debe realizarse una análisis topológico de la densidad electrónica de los cristales en el marco de la teórica de Átomos en Moléculas desarrollada por Bader.^{35,36}

5.4 Referencias

- (1) Erian, A. W.; Sherif, S. M., *Tetrahedron* 1999, 55, 7957.
- (2) Sharma, S. J., *Sulfur Chem.* 1989, 8, 327
- (3) Magnus, P. D., *Tetrahedron* 1977, 33, 2019.
- (4) Mehta, R. G.; Liu, J.; Constantinou, A.; Thomas, C. F.; Hawthorne, M.; You, M.; Gerhauser, C.; Pezzuto, J. M.; Moon, R. C.; Moriarty, R. M., *Carcinogenesis* 1995, 16, 399.
- (5) Muthusubramanian, L.; Mitra, R. B., *J. Soc. Leather Tech. Chem.* 2003, 87, 115.
- (6) Muthusubramanian, L.; Mitra, R. B.; Rajkumar, S.; Sundara Rao, V. S., *J. Chem. Tech. Biotech.* 1998, 11, 695.
- (7) Brand, W. W.; Gullo, J. M.; Carr, M. C., *Phosphorus Sulfur Rel. Elem.* 1981, 10, 183.

-
- (8) Al-Rawi, J. M. A.; David, R. Y.; Elvidge, J. A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1982, 10, 2499.
- (9) Zhao, Y.; Sun, Y.; Sun, J.; Fang, W.; Shan, X.; Liu, F.; Sheng, L.; Wang, Z. J., *Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 2009, 173, 24.
- (10) Olin, J. F.; Mich, G. I.; The Pennsylvania Salt Manufacturing Company, Philadelphia, 1952, Serial No 278,955.
- (11) Lukes, G. E., Stauffer Chemical Company, New York, 1963, Patented. 3,361,621.
- (12) Crowder, G. A., *J. Chem. Phys.* 1967, 47, 3080.
- (13) Crowder, G. A., *Spectrosc. Lett.* 1986, 19, 713
- (14) Ulic, S. E; Di Napoli, F.; Hermann, A.; Mack, H. G.; Della Védova, C. O., *J. Raman Spectrosc.*, 2000, 31, 909-913.
- (15) Desiraju, G. R., Steiner, T., *The Weak Hydrogen Bonds: In Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press: Oxford, New York, 1999 and references therein.
- (16) Taylor, R., Kennard, O., *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 5063.
- (17) Shimoni, L., Carrell, H. L., Glusker, J. P., Coombs, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 816.
- (18) Nishio, M., *Cryst. Eng. Comm.*, 2004, 6, 130.
- (19) Bent, H. A., *Chem. Rev.*, 1968, 68, 587-648.
- (20) Murray, J. S., Riley, K. E., Politzer, P., Clark, T., *Aust. J. Chem.*, 2010, 63, 1598.
- (21) Shields, Z. P., Murray, J. S., Politzer, P., *Int. J. Quantum Chem.*, 2010, 110, 2823.
- (22) Legon, A. C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 7736-7747.
- (23) Lyhs, B.; Bläser, D.; Wölper, C.; Schulz, S.; Jansen, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 12859–12863.

5.4 Referencias

- (24) Politzer, P., Murray, J. S., Clark, T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 7748-7757.
- (25) Brinck, T., Murray, J. S., Politzer, P., *Int. J. Quantum Chem.*, 1992, 44, 57-64.
- (26) Gonnade, R. G., Shashidhar, M. S., Bhadbhade, M. M.; *J. Ind. Intitute. Sc.*, 2007, 87, 149-165.
- (27) Clark, T., Hennemann, M., Murray, J. S., Politzer, P., *J. Mol. Model*, 2007, 13, 291-296.
- (28) Hobza, P., Havlas, Z., *Chem. Rev.*, 2000, 100, 4253-4264.
- (29) Wang, W., Wong, N. B., Zheng, W., Tian, A., *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 1799-1805.
- (30) Hermansson, K., *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 4695-4702.
- (31) Qian, W., Krimm, S., *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 6628-6636.
- (32) Bondi, A., *J. Phys. Chem*, 1964, 68, 441-664.
- (33) Wang, W.; Ji, B; Zhang, Y., *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 8132–8135.
- (34) Manna, D.; Muges, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134 (9), pp 4269–4279
- (35) Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford Science Publications, 1990, Oxford.
- (36) Popelier, P., *Atoms in Molecules: An Introduction*, Prentice Hall,, 2000, Harlow.

Capítulo 6

Conformación molecular del fluorotioformiato de S-etilo $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$

Con el objetivo de estudiar el espacio conformacional de la molécula $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ se analizan los espectros infrarrojos de la especie aislada en sendas matrices de Ar y N_2 a temperaturas criogénicas. Se midió, asimismo, el espectro Raman del líquido, el cual fue comparado con el espectro infrarrojo de la fase vapor. El compuesto estudiado revela un interesante equilibrio conformacional a temperatura ambiente, siendo el conformero más estable aquel que presenta una orientación synperiplanar del doble enlace carbonílico ($\text{C}=\text{O}$) con respecto al simple enlace $\text{S}-\text{C}(\text{sp}^3)$, presentando el grupo etilo una orientación gauche. La fotoquímica de las especies en matrices de Ar y N_2 también fue estudiada, irradiando la misma con luz UV-visible.

6.1 Introducción

Como fue mencionado en el capítulo anterior, tanto la geometría como las propiedades conformacionales de compuestos sulfenil carbonílicos de fórmula general XC(O)SY ha sido largamente estudiada utilizando una gran variedad de técnicas espectroscópicas, entre las que podemos mencionar difracción de electrones en fase gaseosa (GED),¹⁻³ microondas,^{4,5} difracción de rayos X a bajas temperaturas⁶⁻⁸ y espectroscopias vibracionales, entre otras.⁹⁻¹⁵ Una de las razones que impulsan estos estudios es la relación directa con biomoléculas que poseen el grupo $-\text{SC(O)}-$ entre las cuales podemos mencionar la coenzima A.^{16, 17} En este contexto, las propiedades conformacionales alrededor del grupo

6.1 Introducción

central $-\text{SC}(\text{O})-$ se vuelven relevantes, por lo cual diversos estudios han sido realizados para esclarecer este comportamiento. Existe una abundante evidencia experimental que describe una estructura plana del esqueleto $\text{XC}(\text{O})\text{SY}$, la cual conlleva a la posibilidad de conformaciones denominadas *syn* [$\delta(\text{O}=\text{CSY}) = 0^\circ$] y *anti* [$\delta(\text{O}=\text{CSY}) = 180^\circ$], las cuales pueden observarse en la Figura 6.1.^{1-15,18,19} Estas posibles conformaciones han sido justificadas principalmente sobre la base de efectos anoméricos, interacciones donador-aceptor para ambos conformeros del tipo $\text{lp}\sigma(\text{S}) \rightarrow \sigma^*\text{C}=\text{O}$ y $\text{lp}\sigma(\text{S}) \rightarrow \sigma^*\text{C}-\text{X}$ para los conformeros *syn* y *anti* respectivamente.^{20,21}

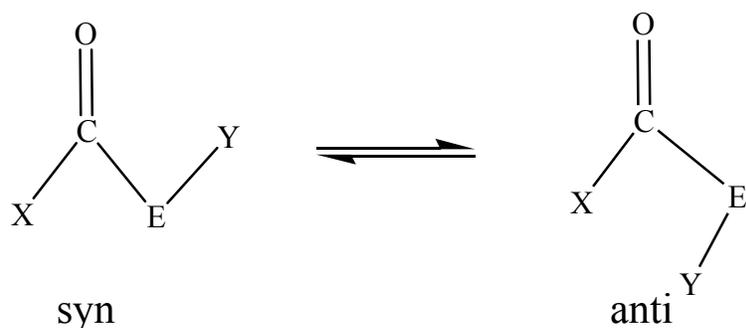


Figura 6.1. Representación esquemática de los conformeros *syn* y *anti* de especies de fórmula general $\text{XC}(\text{O})\text{EY}$ ($\text{E}=\text{O}, \text{S}$).

La molécula $\text{ClC}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$ fue estudiada en el capítulo 3 junto con especies de fórmula general $\text{ClC}(\text{O})\text{SY}$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{NCS}, \text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3$), reportando que en todos los casos el equilibrio conformacional está muy desplazado hacia la forma *syn*. La forma *anti* no es usualmente observada, o, como en el caso del $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$ está presente en abundancias cercanas al 1 %, ⁹ cercana al límite de detección de las técnicas usuales.²² Sin embargo, cuando el sustituyente X es F, la abundancia del conformero *anti* en las mismas condiciones experimentales se incrementa. Por ejemplo, mediante estudios de difracción de electrones para la especie $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$, se ha determinado un equilibrio conformacional entre

los conformeros *syn* y *anti* de 90:10, respectivamente.¹¹ Este comportamiento también fue observado al analizar los equilibrios conformacionales presentes en las especies ClC(O)SCF_3 y FC(O)SCF_3 .

En este sentido, y en base a los estudios conformacionales llevados a cabo sobre la especie clorada $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, se presentan en este capítulo los estudios realizados sobre la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$. Si bien la molécula $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ sólo presenta el conformero *syn*, al menos en concentraciones detectables con las técnicas usuales empleadas, es de esperar que en la especie fluorada el conformero *anti* presente una estabilidad más significativa, pudiendo detectarse experimentalmente junto con el conformero *syn*.

La técnica de aislamiento de moléculas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas representa una herramienta adecuada para interpretar equilibrios conformacionales y estudiar los canales fotoquímicos cuando la muestra es irradiada en la matriz. Por ejemplo, el estudio reciente sobre la especie FC(O)SCH_3 revela que la especie *syn* fotoisomeriza a la forma *anti*. Otro mecanismo alternativo de fotoevolución es conducente a la eliminación de CO y la formación de CH_3SF .²⁶

La especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ aquí estudiada fue sintetizada por primera vez en 1965 por Olah²⁵ y estudiada en relación a la formación de carbocationes en condiciones superácidas. El espectro de microondas de baja resolución fue reportado por True y Bohn e interpretado en términos de una mezcla de conformeros adoptando una orientación *syn* ($\text{C}=\text{O}$ con respecto a SCH_2) con configuraciones tipo *gauche* y *anti* para el ángulo diedro C-S-C-C. La suma de las constantes rotacionales B+C halladas experimentalmente, cuyos valores son 3017 (3) y 3597 (1) MHz, fueron asignadas a las formas *syn-anti* y *syn-gauche* respectivamente.²³

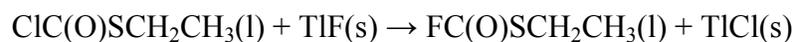
6.2 Sección experimental

Aquí presentamos los estudios realizados en matrices de Ar y N₂ para la molécula FC(O)SCH₂CH₃. Mediante el análisis de los espectros FT-IR obtenidos con y sin irradiación fotoquímica explicamos el equilibrio conformacional existente. Algunos parámetros termodinámicos son también obtenidos mediante la variación de la temperatura de la mezcla gaseosa previamente a su depósito y formación de la matriz. A su vez, los canales fotodisociativos son también investigados mediante la irradiación de la muestra con luz UV-visible.

6.2 Sección experimental

6.2.1 Síntesis

Utilizando como reactivo de partida el ClC(O)SCH₂CH₃ sintetizado previamente, se empleó un agente fluorante para reemplazar nucleofílicamente el átomo de Cl unido covalentemente al grupo carbonilo. Teniendo en cuenta experiencias realizadas anteriormente con moléculas similares se utilizó la sal de TlF, la cual demostró ser de aplicación sencilla y eficaz, generando buenos rendimientos de reacción. La reacción fue ejecutada en vacío, en condiciones similares a las utilizadas para la síntesis de ClC(O)SCH₂CH₃. La reacción química involucrada es la siguiente:



Se colocó en un tubo tipo Carius provisto de una llave Young aproximadamente 10,6 mmoles (2,37gr) de TlF, el cual fue secado previamente en la línea de vacío durante 2 hs con un baño de glicerina a 55 °C. Luego, se condensaron aproximadamente 8,8 mmoles

(1,10 gr) de $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ en el sistema de reacción, el cual fue agregado en defecto a fin de facilitar el proceso de separación y purificación del producto final. La reacción se deja en vacío, bajo campana y a temperatura ambiente y se controla el curso de la reacción mediante la medida del espectro infrarrojo del gas. El espectro correspondiente a 24 hs de reacción se muestra en la Figura 6.2-a. El análisis del mismo revela la existencia del reactivo de partida $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, junto con señales atribuibles a la especie buscada. En particular, la absorción intensa a 1070 cm^{-1} puede deberse al modo de estiramiento $\nu(\text{F-C})$, tal cual fue reportado por Olah para el producto buscado, $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$.²⁵ También la región del estiramiento carbonílico muestra claramente una segunda absorción a mayores frecuencias, comparadas al reactivo de partida. Se continúa la reacción, esta vez colocando el recipiente de reacción en un baño de glicerina a $80\text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 6.2-b se muestra el espectro infrarrojo de la mezcla de reacción en fase gaseosa luego de 2 horas de reacción. Puede observarse una mayor proporción de $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ en la mezcla, aunque aún está presente una cantidad apreciable del reactivo de partida. Se continúa el calentamiento durante 3 hs, tiempo que se estima como suficiente para completar la reacción a juzgar por el espectro infrarrojo (ver Figura 6.2-c) donde prácticamente han desaparecido las señales propias del reactivo de partida.

Se procede a purificar el producto de reacción mediante destilación en vacío según la técnica “trampa a trampa”, utilizando baños de alcohol a -25 , -70 y $-196\text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 6.2,d se observa el espectro infrarrojo del gas colectado de la trampa a $-70\text{ }^\circ\text{C}$, en la cual podemos observar claramente las bandas más intensas de la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ pertenecientes a los modos vibracionales $\nu(\text{CO})$ (1808 cm^{-1}) y $\nu(\text{F-C})$ (1070 cm^{-1}), acompañadas de una pequeña banda a 854 cm^{-1} (marcada con asterisco) perteneciente al reactivo de partida $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$. Luego de sucesivas destilaciones trampa a trampa se

6.2 Sección experimental

logró purificar por completo al compuesto fluorado (ver Figura 6.3). La cantidad de producto obtenido fue de 0,45 gr (4,2 mmoles), representando un rendimiento de reacción del 50 %.

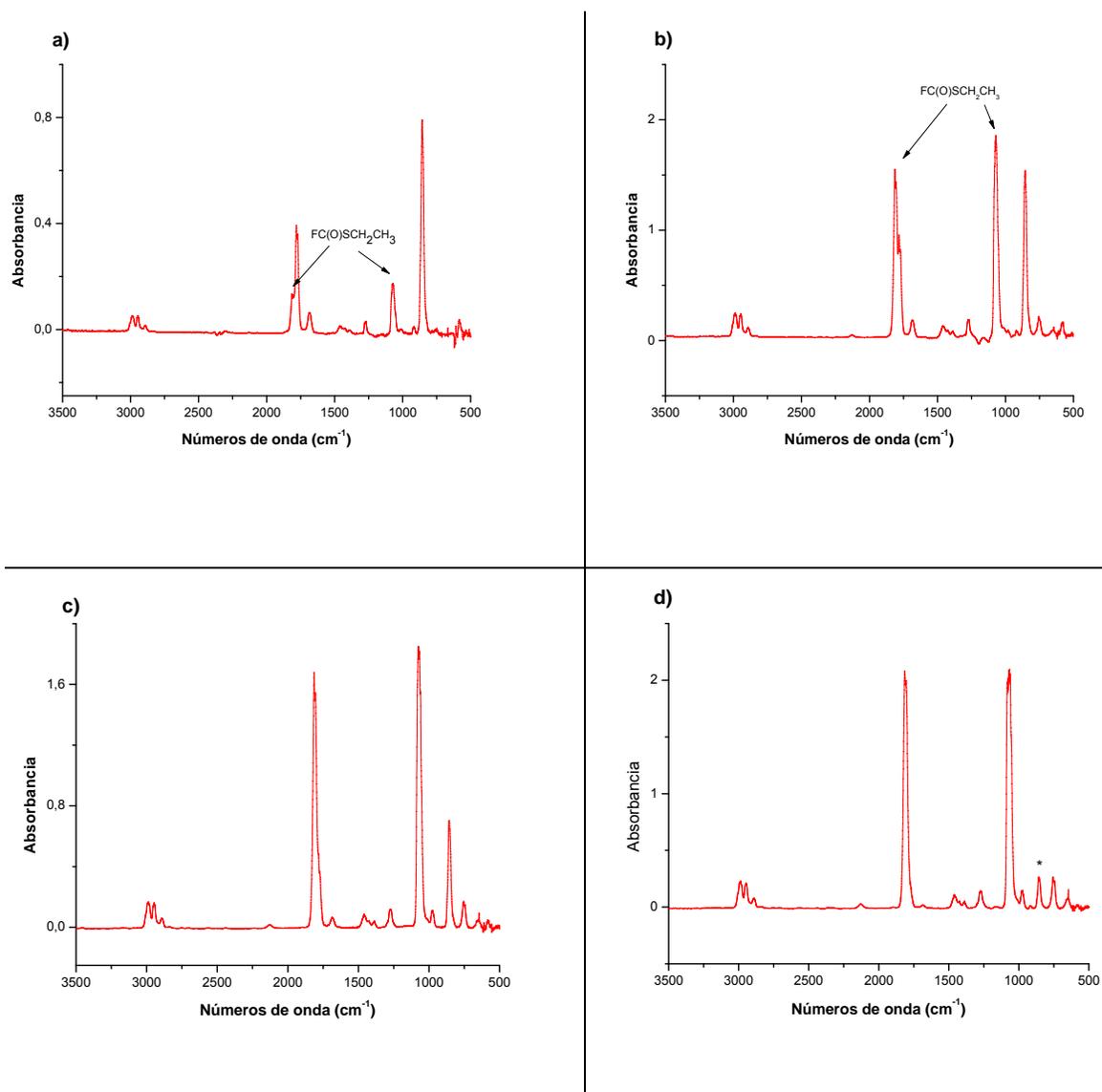


Figura 6.2. Control de la reacción de obtención del $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ mediante espectros infrarrojos del gas. a) 24 horas de reacción a temperatura ambiente, b) 2 horas de reacción a 80°C , c) 3 horas de calentamiento d) Destilación del producto, trampa a -70°C .

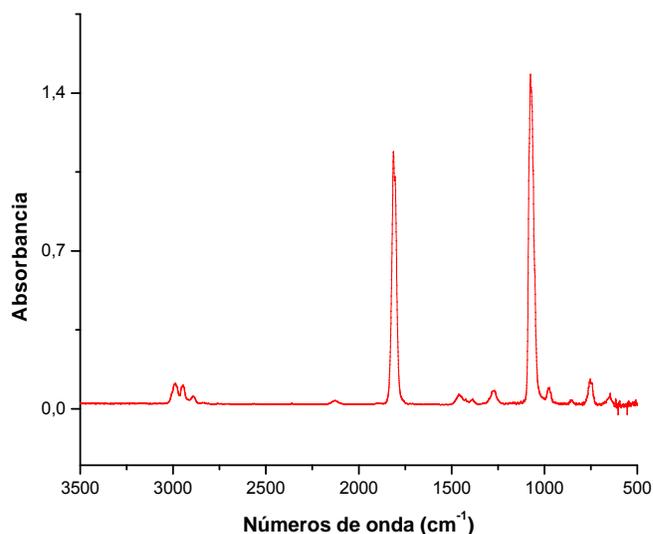


Figura 6.3. Espectro infrarrojo del gas del producto de reacción $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ obtenido al finalizar el proceso de purificación

6.3 Resultados y discusión

Como ha sido comentado en la parte introductoria, las especies de fórmula general $\text{XC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ pueden presentar equilibrios conformacionales que involucran cuatro posibles conformeros, los cuales se diferencian en la orientación que adopta la molécula alrededor de los enlaces $\text{C(sp}^2\text{)-S}$ y $\text{S-C(sp}^3\text{)}$. En la Figura 6.4 se muestra una representación de estas formas para la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$.

Los cálculos químico-cuánticos (ver Tabla 6.1) sugieren que el conformero más estable corresponde a la especie *syn-gauche*, siendo la forma *syn-anti* sólo 0,33 kcal/mol más energética que ésta (B3LYP/aug-cc-pVTZ). Luego, un tercer conformero denominado *anti-gauche* es calculado a 2,20 kcal/mol de energía superior. Considerando los valores calculados de ΔG° y teniendo en cuenta la degeneración de cada conformación (m es igual

6.3 Resultados y discusión

a 2 y 1 para las formas *syn-gauche* y *syn-anti*, respectivamente) se calculan contribuciones poblacionales aproximadas de 63 y 35 % a temperatura ambiente empleando la distribución de Boltzmann para el equilibrio conformacional. Sólo una contribución del 2 % es esperada para el conformero menos estable *anti-gauche* ($\Delta G^\circ = 2,19$ kcal/mol).

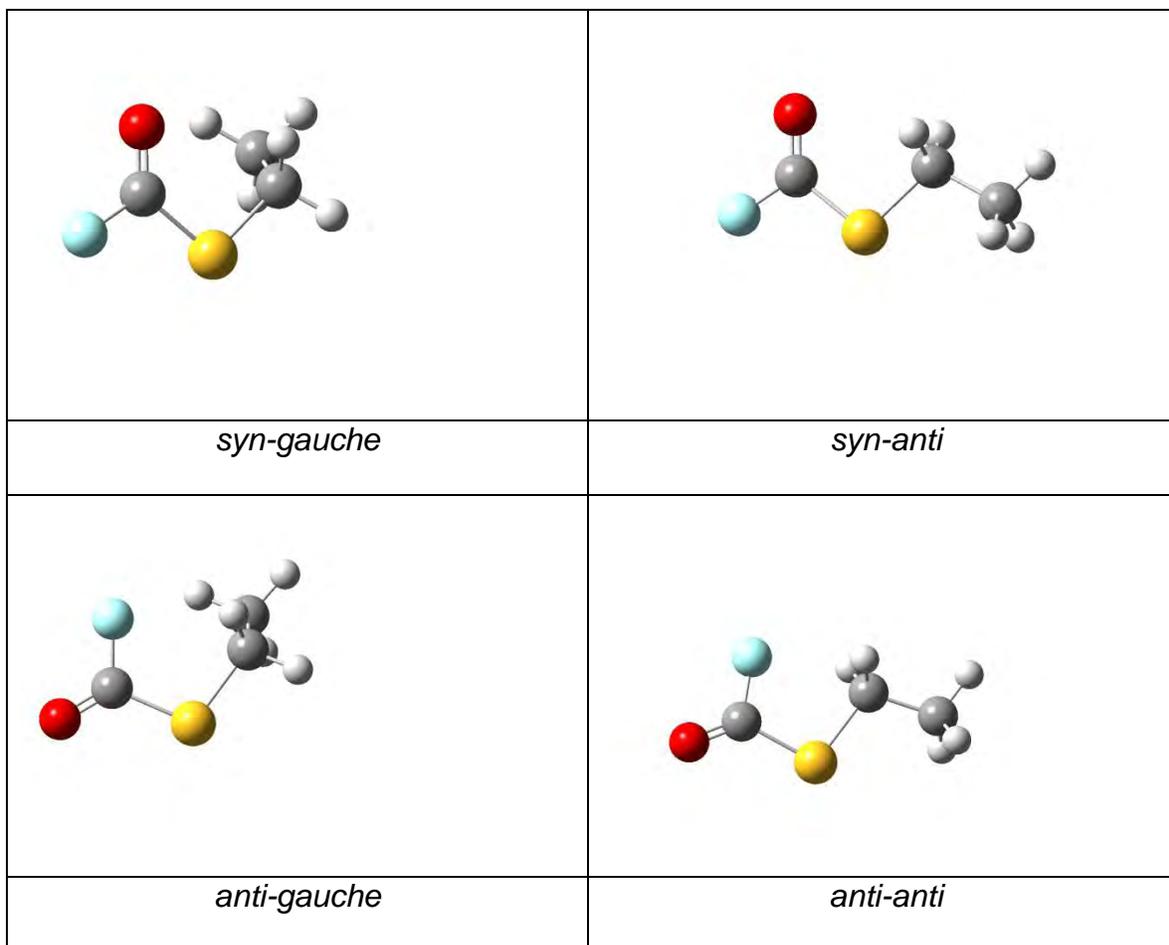


Figura 6.4. Conformeros estables de la molécula FC(O)SCH2CH3 obtenidos con el nivel de cálculos B3LYP/6-311++G**.

Tabla 6.1. Energías calculadas para los confórmeros estables del FC(O)SCH₂CH₃ en el estado electrónico fundamental (en kcal/ mol).

Nivel de aproximación	FC(O)SCH ₂ CH ₃ (kcal/mol)							
	<i>syn-gauche</i>		<i>syn-anti</i>		<i>anti-gauche</i>		<i>anti-anti</i>	
	E°	G°	E°	G°	E°	G°	E°	G°
B3LYP/6-311++G**	0,00 ^a	0,00 ^d	0,44	-0,02	2,04	2,01	2,41	2,01
B3LYP/aug-cc-pVTZ	0,00 ^b	0,00 ^e	0,33	-0,06	2,20	2,19	2,39	2,09
MP2/6-311++G**	0,00 ^c	0,00 ^f	0,91	0,16	2,56	2,42	3,24	2,60

^a E° = -690.640147 Hartrees, ^b E° = -690.676697 Hartrees, ^c E° = -689.4211227 Hartrees, ^d G° = -690.671848 Hartrees, ^e G° = -690.708401, ^f G° = -689,372234.

Para una descripción más detallada de las propiedades estructurales del confórmero más estable *syn-gauche*, en la Tabla 6.2 se muestran los parámetros estructurales previamente obtenidos de los espectros de microondas ²³ junto con los calculados con el nivel de aproximación B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Tabla 6.2. Parámetros geométricos (longitudes en Å y ángulos en grados) experimental y calculados para la especie FC(O)SCH₂CH₃.

Parámetros ^a	B3LYP/aug-cc-pVTZ		Experimental ²³	
	<i>syn-gauche</i>	<i>syn-anti</i>	<i>syn-gauche</i>	<i>syn-anti</i>
C-F	1,357	1,359	1,362	
C=O	1,185	1,184		
(O)C-S	1,756	1,755		
C-S	1,836	1,838		
C-C	1,521	1,522		
OCS	130,1°	129,8°		
FCO	121,5°	121,6°	120,7 °	
FCS	108,4°	108,5°	110,0 °	
OCSC	1,5°	0,0°		
CSCC	79,7°	180,0°		
B + C	3513	2953	3597	3017

6.3.1 Análisis vibracional

Los espectros IR (gas) y Raman (líquido) de la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ son mostrados en las Figuras 6.5 y 6.6, respectivamente. Las posiciones de las bandas observadas en los espectros IR (matrices y gases) y Raman del líquido, en conjunto con los valores teóricos obtenidos computacionalmente al nivel de aproximación B3LYP/aug-cc-pVTZ para las dos conformaciones principales, son mostradas en la Tabla 6.3. La asignación de los modos normales de vibración se realizó por comparación con los espectros obtenidos computacionalmente para la especie *syn-gauche*, en conjunto con datos experimentales reportados para especies relacionadas, en especial $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ y FC(O)SCH_3 .^{19,26} Los 27 modos normales de vibración de esta conformación, perteneciente al grupo puntual de simetría C_1 , son todos activos tanto en el espectro Raman como en el infrarrojo.

Las bandas más intensas observadas en el IR de la fase gaseosa a 1813 y 1073 cm^{-1} fueron asignadas claramente a los modos de estiramiento C=O y C-F , respectivamente, en buen acuerdo con los primeros valores reportados por Olah y su equipo de trabajo.²⁵ En el espectro Raman del líquido (Figura 6.6), el modo de estiramiento carbonílico se observa como una banda intensa a 1789 cm^{-1} . Este corrimiento de la banda de estiramiento $\nu\text{C=O}$ hacia mayores valores de frecuencia en comparación con la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ (1781 cm^{-1}), es esperado debido a la mayor electronegatividad del átomo de F en comparación con la del Cl. Este comportamiento está en acuerdo con los estudios realizados por Kagarise sobre compuestos carbonílicos simples.²⁷ Por otro lado, la señal más intensa observada en el espectro Raman del líquido a 2941 cm^{-1} corresponde a la combinación del estiramiento antisimétrico de los grupos metilo y metileno, mientras que el modo simétrico

del grupo metilo es asignado a 2882 cm^{-1} . Otra banda destacada en el espectro Raman a 664 cm^{-1} es atribuible al estiramiento S-C.

Como puede observarse en la ampliación mostrada en la Figura 6.5, es interesante notar que la absorción a 1813 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del gas presenta un contorno de banda rotacional bien definido, que puede ser descrita como una banda tipo B con una separación P-R de 9 cm^{-1} . De manera cualitativa, esta observación sugiere que la banda se origina por la absorción de un conformero *syn* ($\delta(\text{OCSC})\sim 0^\circ$), para el cual el oscilador carbonílico se posiciona en forma paralela al eje B. Siguiendo el procedimiento clásico propuesto por Seth-Paul²⁸ se analizó los contornos de banda observados semicuantitativamente. El conformero *syn-gauche* puede ser clasificado como un rotor asimétrico prolado, con un parámetro asimétrico teórico de $\kappa_{\text{calc}}=-0,801$. De estos análisis se desprende que los valores calculados para la separación P-R de tipos de bandas A, B y C son de $12,2$, $9,7$ y $18,3\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. El valor hallado para la banda tipo B esta en claro acuerdo con la asignación propuesta para la banda carbonílica.

La banda observada a 1073 cm^{-1} en el IR del gas y asignada al modo de estiramiento $\nu(\text{C-F})$ del conformero *syn-gauche* revela un hombro a 1060 cm^{-1} , el cual podría corresponderse a la presencia de un segundo conformero en la fase gaseosa. En este sentido, mientras la banda más intensa a 1073 cm^{-1} fue asignada claramente al conformero más estable *syn-gauche*, dicho hombro a 1060 cm^{-1} podría ser tentativamente asignado al segundo conformero mas estable *syn-anti*.

Sin embargo, para una asignación más confiable y para aclarar con más detalle estas regiones que podrían presentar resolución conformacional, se hace imperioso efectuar un análisis en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas.

6.3 Resultados y discusión

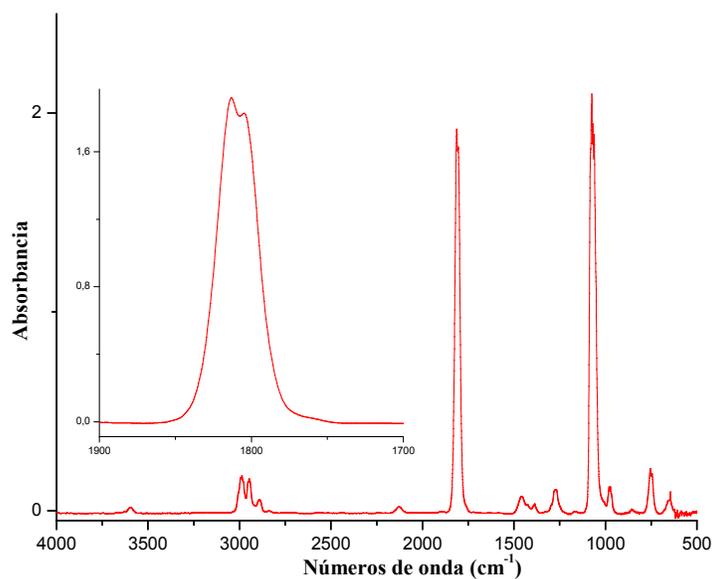


Figura 6.5. Espectro infrarrojo del gas de la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$. Se observa la zona carbonílica ampliada.

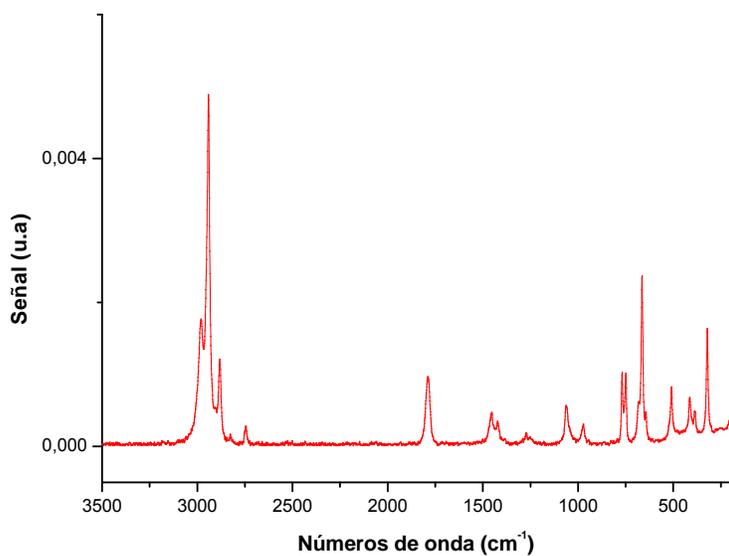


Figura 6.6. Espectro Raman del liquido de la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$.

Tabla 6.3. Datos vibracionales (cm^{-1}) experimentales y calculados (B3LYP/6-311++G**) para la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$.

IR (gas)*	Raman (liq)	Matriz		Calculados		Asignación tentativa
		Ar	N ₂	<i>syn-gauche</i>	<i>syn-anti</i>	
		3732 (2)	3727 (6)			
3599 (<1)		3575.3 (<1)	3577.6 (1)			2 v C=O
3007 (3,1)		3004.5 (1,7)	3004.0 (1.6)	3128 (2)	3133 (2)	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2 + \nu_{\text{as}}\text{CH}_2(\text{H})$
				3110 (1)	3102 (4)	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2 + \nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2987 (5,8)	2980 (34,8)	2990.1 (3)	2988,1 (3) 2985,3	3094 (4)	3098 (2)	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2947 (5,3)	2941 (100)	2949 (3) 2945	2947,0 (4) 2938,9	3065 (2)	3077	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2(\text{H})$
2892 (2,1)	2882 (24,5)	2889,2(<1) 2882,0 (<1)	2888,0 (1) 2882,5	3035 (5)	3038 (4)	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
		1806,2 1802,1 (82)	1807,2 1802,7 (83) 1801,0		1840(87)	
1813 (75,7) 1804	1789 (5,4)	1796,9 (73) 1792,0	1796,4 (54) 1793,8 1787.4	1838(80)		$\nu\text{C=O}$
1467 (2,1)		1468,9 (3)	1465,4 (3)	1502 (1)	1504 (1)	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1459 (2,9)	1453(8,3)	1460,9(4)	1459,6 (2)	1492 (2)	1497 (2)	$\delta\text{CH}_2(\text{H})$
1450 (2,4)		1452,3 (7)	1453,9 (6)		1482 (1)	δCH_2
1424 (1,8)	1423 (5,4)	1421,5 (4) 1416,2	1423,1 (4)	1463 (1)		
1386 (1,7)		1382,2 (4)	1382,7 (5)	1418 (1)	1420	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
1297 (1,6)		1288,0(2)	1290,7 (1,4) 1288,0	1307 (3)	1302 (4)	wagging CH_2
1273 (3,86)	1272 (2,5)	1273,6 (4)	1276,8 1274,6 (3)	1284 (<1)		twisting CH_2
1257 (2,2)		1257,8(2)	1255,2 (1,4)		1266 (<1)	
				1080 (6)	1079(10)	rocking CH_3

6.3 Resultados y discusión

IR (gas)*	Raman (liq)	Matriz		Calculados		Asignación tentativa
		Ar	N ₂	<i>syn-gauche</i>	<i>syn-anti</i>	
		1082 (6)	1080,1 (10)	1069 (3)	1057 (<1)	twisting CH ₂ + rocking CH ₃
1073 (100)	1063 (11,2)	1073,8 (100)	1070,7 (86)	1048 (100)		ν _{F-C}
1060 (68,2)		1057,0 (92)	1056,6 (80) 1055,1		1048(100)	
1051 (42)		1050,0 (59)	1050,1 (100)			
			981,6 (2)		987 (5)	ν _{C-C}
979	972 (7,4)	976	975,0	977 (4)		
972 (4,5)		970 (8)	970,9 (8)			
968		967	969,3			
	769(20)	767,3(2)	766,5 (1)	771 (<1)	785 (<1)	rocking CH ₂
754	749 (20)	750,5 (20)	749,5 (18)	748 (6)	754 (6)	δ FCO
750 (2,3)						
746						
667 (1,3)	664 (47)	668,0 662,2 (11)	666,7 (4)	653 (2)	673 (<1)	ν S-CH ₂ + CO _{o.o.p}
646 (4,5)	644 (8,3)	644,4 (11)	644,7 (13)	643 (1)	645 (2)	CO _{o.o.p} + ν S-CH ₂
	509 (15,7)			500 (<1)	515 (<1)	ν S-C(O) + δ OCS
	413 (12,7)			409 (<1)	378 (<1)	δ FCS + δ SCC
	387 (6,8)			312 (<1)	309 (<1)	δ SCC
	321 (31,8)			262 (<1)	243 (<1)	τ (HCCH)
				179 (<1)	145 (<1)	τ (HCCS)
				95 (<1)	114 (<1)	τ (FCSC)
	85 (40,6)			79 (<1)	40 (<1)	τ (CCSC)

*Las intensidades son reportadas entre paréntesis.

6.3.2 Equilibrio conformacional en matrices

Siguiendo con el lineamiento planteado en el apartado anterior y con el principal objetivo de justificar el comportamiento conformacional de esta especie, a continuación describiremos los análisis llevados a cabo en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas. En la Figura 6.7 se muestra la zona de estiramiento carbonílica del espectro IR en matrices de Ar y N₂ conteniendo FC(O)SCH₂CH₃ en una proporción 1:1000. Cuando se compara con el espectro infrarrojo en fase gaseosa se evidencia que el menor ancho de banda asociado con la técnica en matriz permite distinguir la presencia de más de una absorción. En efecto, son observadas dos señales intensas a 1802,1 y 1796,9 cm⁻¹ (matriz de Ar) que pueden atribuirse a la presencia de dos conformeros. Comparando estos resultados con los derivados de los cálculos computacionales es posible asignar estas bandas a los conformeros *syn-anti* y *syn-gauche*, respectivamente. Luego, la Tabla 6.3 muestra la asignación completa de las bandas observadas en la matriz de Ar y N₂.

Por otro lado, la zona del estiramiento $\nu(\text{C-F})$ observada tentativamente con resolución conformacional en el espectro IR del gas, fue también analizada en matrices. En la Figura 6.8 se muestra la zona de estiramiento $\nu(\text{C-F})$ del espectro FTIR en matrices de Ar y N₂ conteniendo también FC(O)SCH₂CH₃ en una proporción 1:1000. El hombro a 1060 cm⁻¹ asignado tempranamente al conformero *syn-anti* en el IR del gas, es observado claramente como una banda bien definida a 1056,6 cm⁻¹ y 1057,0 cm⁻¹ en matrices de N₂ y Ar respectivamente. A su vez la banda perteneciente al conformero más estable *syn-gauche* también se observa con claridad a 1070,7 y 1073,8 cm⁻¹ respectivamente. Por ende dicha zona podría revelar alguna banda perteneciente al conformero *anti-syn*, para el cual fue predicha teóricamente una contribución poblacional del 2 % ($\Delta G^\circ = 2,19$ Kcal/mol).

6.3 Resultados y discusión

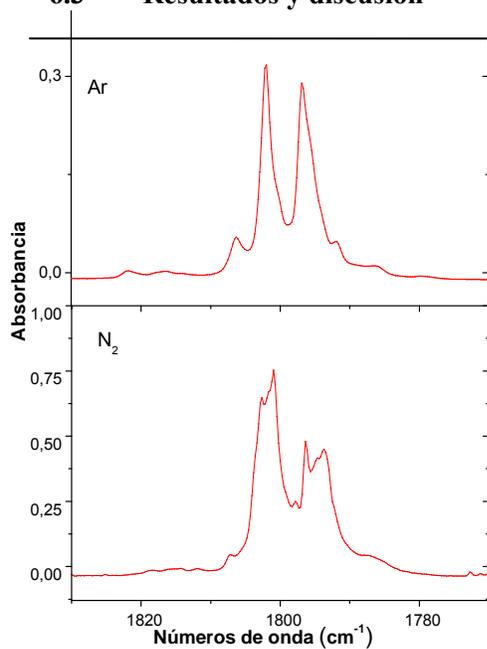


Figura 6.7. Espectros FT-IR ampliados en la zona carbonílica de la especie $\text{FC}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$ aislada a temperaturas criogénicas en matrices de Ar (arriba) y N_2 (abajo).

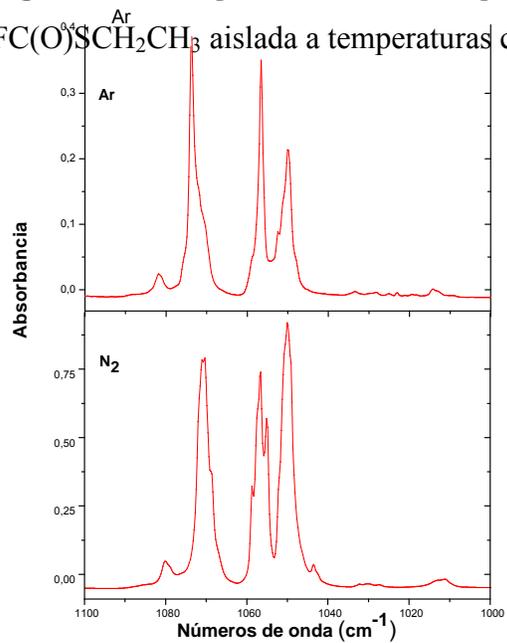


Figura 6.8. Espectros FT-IR ampliados en la zona del estiramiento $\nu(\text{C-F})$ de la especie $\text{FC}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$ aislada a temperaturas criogénicas en matrices de Ar (arriba) y N_2 (abajo).

Con el objetivo de esclarecer el origen de algunas bandas pertenecientes al confórmero menos estable se midieron espectros en matrices de Ar a diferentes temperaturas de deposición de muestra, ya que el dispositivo de inserción permite el calentamiento de la muestra previo a su deposición en la matriz. Esto resulta de gran utilidad ya que los equilibrios conformacionales se comportan según la distribución de poblaciones de Boltzmann (ver ecuaciones abajo adjuntas), por lo que se espera un incremento relativo del confórmero menos estable cuando se aumenta la temperatura

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT}} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{Z}$$

g_i es la degeneración del nivel de energía i

$$N = \sum_i N_i$$

Z es la función partición:

$$Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

En este sentido, se tomaron los espectros IR variando la temperatura de deposición de muestra entre 293 y 495 K. Una de las regiones que presenta cambios significativos durante la experiencia es la zona carbonílica. En la misma se observa la presencia de una tercer banda entre las señales principales (ver Figura 6.9). Esta absorción localizada a $1799,0 \text{ cm}^{-1}$ incrementa su intensidad cuando la temperatura de deposición aumenta y puede ser asignada al confórmero denominado *anti-gauche* (Figura 6.4).

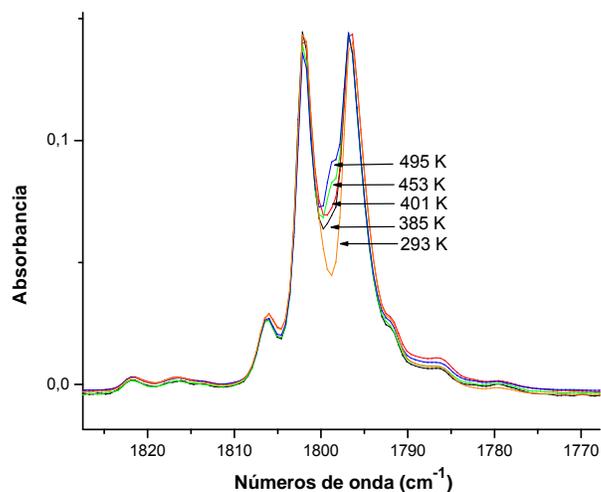


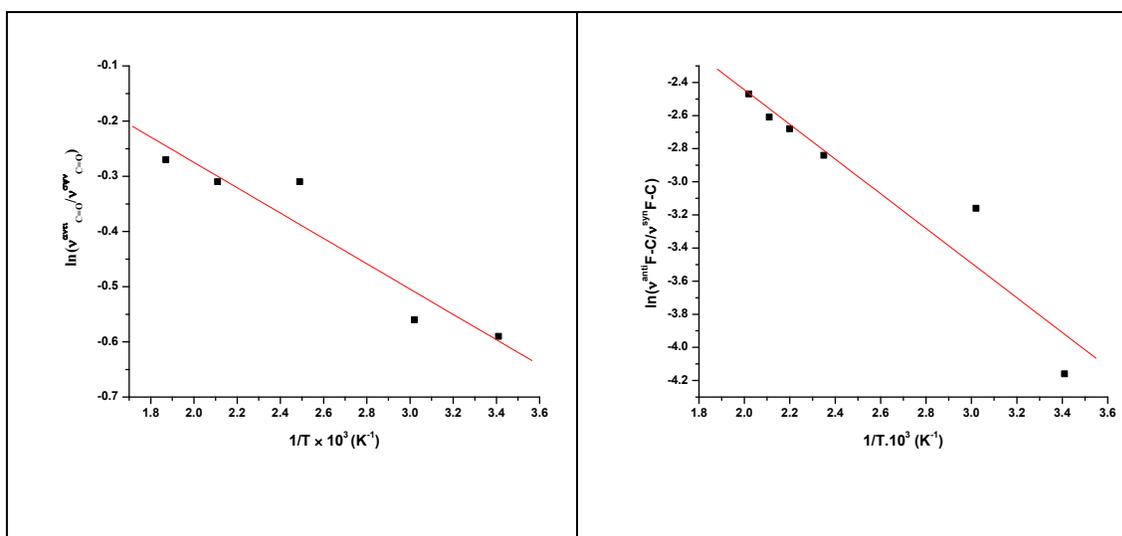
Figura 6.9. Espectros de infrarrojo en matrices de Ar tomados a diferentes temperaturas de deposición de muestra.

A su vez, esta experiencia a diferentes temperaturas nos permite caracterizar termodinámicamente el equilibrio conformacional y obtener la diferencia de entalpía estándar entre los diferentes conformeros. En este sentido se calculó la relación de áreas de las bandas en la región carbonílica de los conformeros *syn-gauche* y *syn-anti* a diferentes temperaturas. En la Figura 6.10-a se muestra el gráfico de van't Hoff para la relación de intensidades del modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ ($1802/1797 \text{ cm}^{-1}$) entre los conformeros *syn-gauche* y *syn-anti* en función del recíproco de la temperatura absoluta ($1/T$). A partir del valor de la pendiente de la recta obtenida se determinó un valor de ΔH° de $0,45 \text{ kcal/mol}$. Utilizando la diferencia de entropía estándar calculada con el nivel de aproximación B3LYP/6-311++G** ($\Delta S^\circ = 1,86 \text{ cal/K.mol}$) se calculó la diferencia de energía libre estándar para estos dos conformeros ($\Delta G^\circ = -0,10 \text{ kcal/mol}$).

Otra zona que se observó con cambios significativos al variar la temperatura es la región correspondiente al modo de estiramiento $\nu(\text{C-F})$, por lo que dicha región también se

utilizó para obtener el gráfico de van't Hoff pero perteneciente a la relación de áreas de los conformeros *syn-gauche* y *anti-gauche*, más específicamente las bandas a 1050 y 1028 cm^{-1} , respectivamente. Este gráfico puede observarse en la Figura 6.10-b, obteniendo del mismo la diferencia de entalpía estándar de 2,07 kcal/mol. Nuevamente, la diferencia de entropía estándar fue obtenida teóricamente ($\Delta S^\circ = 0,167 \text{ cal/K.mol}$), calculándose entonces un valor de $\Delta G^\circ = 2,02 \text{ kcal/mol}$.

Estos valores de ΔG° obtenidos a partir del valor de ΔH° experimental concuerdan satisfactoriamente con los calculados teóricamente a partir de los niveles de aproximación dados en la Tabla 6.1.



Figuras 6.10.a) y b) Gráficos de van't Hoff para obtener la diferencia de entalpía estándar entre los conformeros estables de la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$.

Para profundizar la comprensión de estos equilibrios conformacionales se irradió la muestra en el ambiente de la matriz de Ar con luz UV-visible. El objetivo de esta irradiación es observar, mediante los espectros FT-IR, los cambios que pueden ocurrir en la matriz en función del tiempo de irradiación. En la Figura 6.11-a se observa el

6.3 Resultados y discusión

comportamiento del modo de estiramiento $\nu(\text{C-F})$. Las bandas observadas entre 1074 y 1050 cm^{-1} que decrecen de manera continua con el tiempo de irradiación son asignadas a las formas más estables *syn-gauche* y *syn-anti*, mientras que la banda centrada a 1028 cm^{-1} y cuya intensidad aumenta con el transcurso de la irradiación es asignada con asistencia de los cálculos químico cuánticos a la especie menos estable *anti-gauche*.

Por otro lado, en la Figura 6.11-b se puede observar el comportamiento del modo de deformación, $\delta(\text{FCO})$. La banda centrada a 750 cm^{-1} es asignada al conformero más estable *syn-gauche* mientras que la banda a 744 cm^{-1} cuya intensidad crece con la fotólisis es también asignada a la especie menos estable *anti-gauche*.

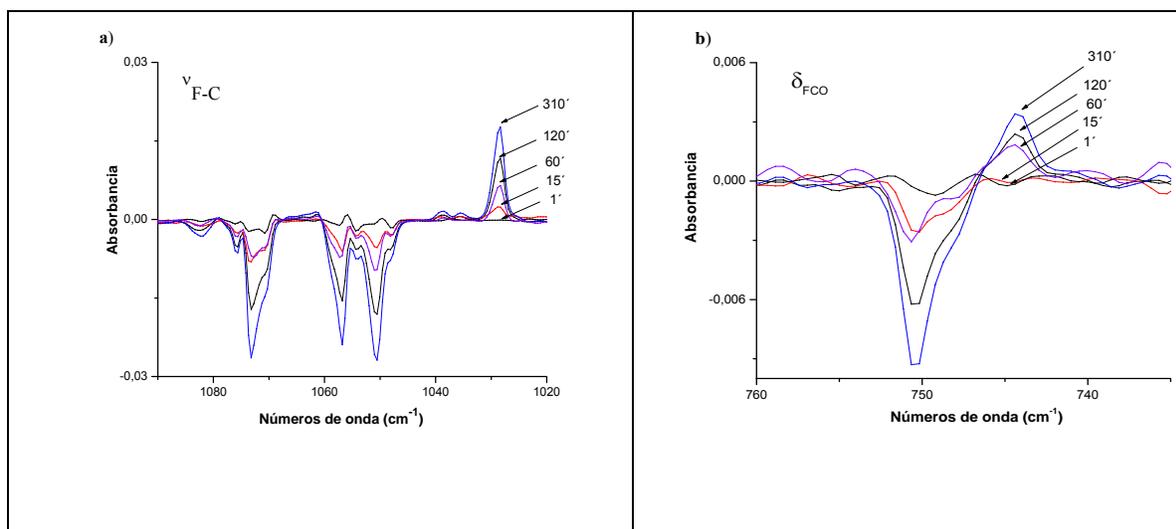


Figura 6.11. a) Espectros FT-IR tomados en matrices de Ar, ampliados en la zona de estiramiento F-C. b) Espectros FT-IR tomados en matrices de Ar, ampliados en la zona de deformación FCO.

Este tipo de isomerización fotoquímica en la cual aumenta la concentración del conformero menos estable se alcanza mediante la fotoexcitación del compuesto a un nivel electrónico superior. El proceso continúa mediante la subsecuente relajación y desexcitación del sistema a los dos mínimos energéticos con aproximadamente la misma

probabilidad. En este proceso se llegan a poblar formalmente las conformaciones estables por igual, asumiendo la ortogonalidad entre los estados fundamentales y electrónicos excitados (intersección cónica).

Por lo tanto, a tiempos de exposiciones suficientemente largos, se esperaría que los diferentes confórmeros presenten la misma concentración y estén poblados por igual. Sin embargo, existen fotocanales competitivos que derivan generalmente en la fotofragmentación de los confórmeros y la aparición de nuevas bandas en el espectro.

Una manera de aclarar si un grupo de bandas corresponde unívocamente a un determinado confórmero o a una determinada especie, es analizar el comportamiento de cada banda en particular en función del tiempo de irradiación. Básicamente, el procedimiento consiste en agrupar un determinado conjunto de bandas, las cuales fueron tentativamente asignadas a una determinada especie (cálculos teóricos), y seguir su comportamiento observado en los espectros FT-IR. Si el grupo de bandas se comporta de manera solidaria en función del tiempo de irradiación, estas pueden corresponderse a un determinado confórmero o especie nueva. En las Figura 6.12 se observa un grupo de bandas que fueron detectadas con el mismo comportamiento durante la irradiación con luz UV-visible. Con ayuda de los cálculos teóricos realizados y en vista a la asignación previa de dos de estas bandas al confórmero menos estable *anti-gauche* este grupo de bandas fueron asignadas como pertenecientes a este confórmero menos estable. En la Tabla 6.4 se listan las bandas asignadas al confórmero *anti-gauche* en esta experiencia en Ar, junto con las obtenidas en las experiencias de matrices de N₂ y los cálculos teóricos realizados.

6.3 Resultados y discusión

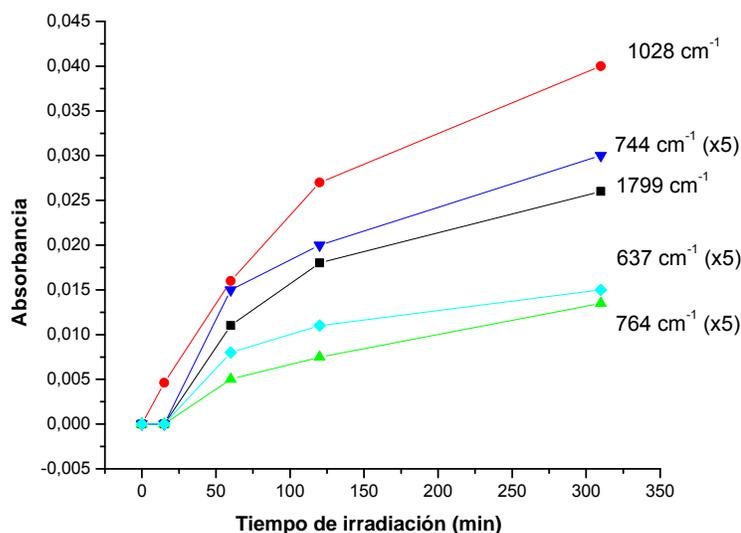


Figura 6.12. Comportamiento de las bandas de infrarrojo en matrices de Ar asignadas al conformero *anti-gauche* en función del tiempo de irradiación

Table 6.4. Números de onda (cm⁻¹) de absorciones IR asignadas al conformero *anti-gauche* de la especie FC(O)SCH₂CH₃ aislada en matrices de Ar y N₂, en conjunto con resultados químico-cuánticos.

Matriz de N ₂	Matriz de Ar	B3LYP/aug-cc-pVTZ	Asignación
1798	1799,0	1844	$\nu_{C=O}$
1030	1028,3	1020	ν_{F-C}
763	764,5	768	rocking CH ₂
745	744,5	737	δ_{FCO}
638	637,7	649	CO _{o.o.p.} + ν_{S-CH_2}

6.3.3 Fotevolución en matrices de N₂

Durante la experiencia en Ar descrita anteriormente, no se han observado la aparición de nuevas bandas que estén relacionadas con la fotevolución de los conformeros de la especie FC(O)SCH₂CH₃ hacia la formación de nuevas especies. En la Figura 6.12 sólo se observa la interconversión de los conformeros más estables de la especie hacia el conformero *anti-gauche*, evidenciado por el crecimiento continuo de las bandas durante la experiencia de fotólisis.

Sin embargo, en la experiencia realizada en matrices de N₂ y sumado a los cambios en los espectros FT-IR relacionados con la interconversión de los diferentes rotámeros se han observado la aparición de otras bandas que no pertenecen a la especie FC(O)SCH₂CH₃. En la Figura 6.13 se agruparon las bandas que presentan un comportamiento similar y que están ligadas al conformero *anti-gauche*. A diferencia de la experiencia en Ar, y principalmente debido al uso de una lámpara con mayor potencia, la intensidad de estas decae a partir de los 12 minutos de irradiación. Este comportamiento podría estar relacionado con la fotevolución de este conformero, y la subsiguiente formación de nuevas especies.

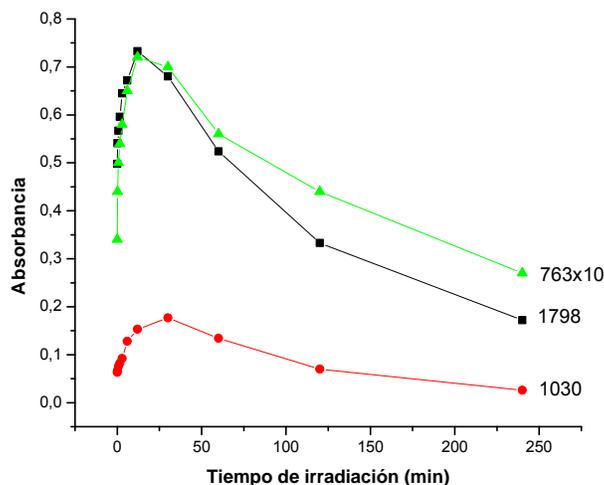


Figura 6.13. Comportamiento de las bandas de infrarrojo en matrices de N_2 asignadas al conformero *anti-gauche* en función del tiempo de irradiación.

En los primeros tiempo de irradiación se observó claramente la aparición de una señal a 2138 cm^{-1} , característica del monóxido de carbono aislado en una matriz inerte (Ver Figura 6.14-a). Este proceso de decarbonilación sugiere la concomitante formación de la molécula $FSCH_2CH_3$. La búsqueda bibliográfica indica que esta especie no ha sido anteriormente sintetizada ni estudiada de modo alguno. A fin de evidenciar la presencia de esta especie como producto de la fotólisis, y como primera aproximación, se obtuvieron los modos normales de vibración utilizando cálculos químico-cuánticos al nivel de aproximación B3LYP/6-311++G**. Sin embargo, es importante mencionar que junto a la aparición de la banda de absorción de CO, aparece una señal muy intensa a 3513 cm^{-1} , característica de la frecuencia de estiramiento de la molécula H-F. A su vez, nuevas bandas a 1350 y 1160 cm^{-1} también incrementan su intensidad con el tiempo de irradiación (Figura 6.14, b, c), siendo las mismas características de la especie tioacetaldehído, $SCHCH_3$.

Debido a la ausencia de bandas que determinen la presencia de la especie FSCH_2CH_3 , y en función de la aparición de HF y SCHCH_3 durante la fotólisis, se interpreta que la fotoevolución de $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ ocurre a través de la formación del intermediario inestable FSCH_2CH_3 :



Una característica que vale la pena mencionar es la posible formación del complejo $\text{HF}\cdots\text{SCHCH}_3$ como producto final y no de ambas especies aisladas. Este comportamiento evidenciado por el corrimiento de la frecuencia de estiramiento $\nu(\text{H-F})$ (Ver Figura 6.14-d) reportada para la especie aislada en matrices de Ar a $3953,7 \text{ cm}^{-1}$ ²⁹ ya ha sido mencionado en el estudio de la especie FC(O)SCH_3 aislada en matrices, en la cual la fotoevolución conduce finalmente a las especie HF y SCH_2 .²⁶

La formación del complejo $\text{HF}\cdots\text{SCHCH}_3$ fue estudiada a través de cálculos teóricos con el nivel de aproximación $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$. Estos cálculos han indicado una geometría de equilibrio en la cual la especie HF interacciona directamente con el átomo de S formando un ángulo CS-HF cercano a 90° (Ver Figura 6.15). Este complejo coincide con los reportados para las interacciones entre SCH_2 con HF y HCl . El valor teórico obtenido para el modo de estiramiento $\nu(\text{H-F})$ en el complejo formado es de 3603 cm^{-1} con lo cual refuerza la evidencia experimental para el mecanismo propuesto.

6.3 Resultados y discusión

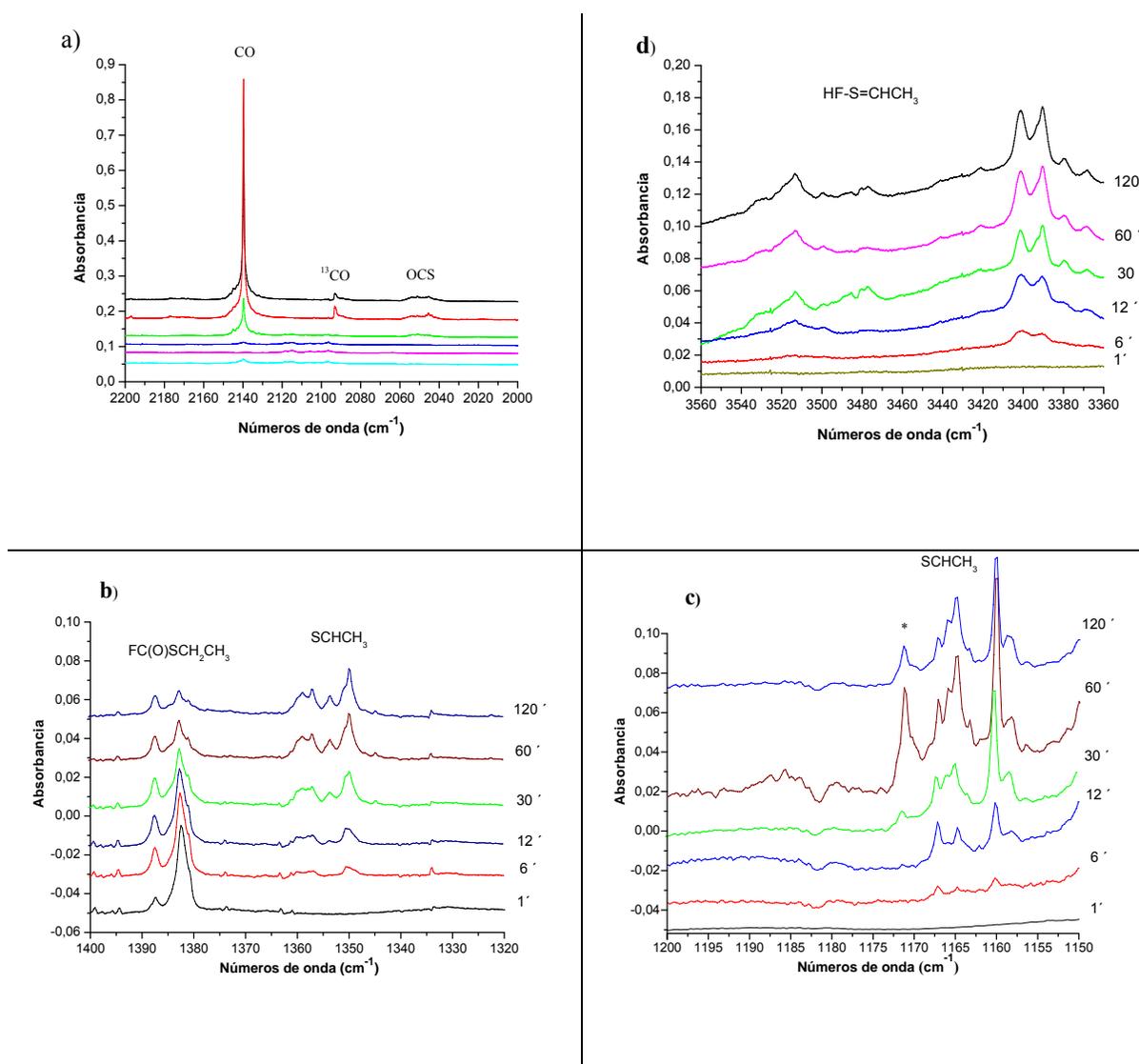


Figura 6.14. Espectros de infrarrojo para la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ tomados en matrices de N_2 a diferentes tiempo de irradiación.

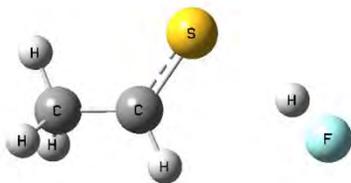


Figura 6.15. Interacción intermolecular entre las especies SCHCH₃ y H-F calculada teóricamente con el nivel de aproximación B3LYP/6-311++G**

6.4. Conclusiones

Se logró sintetizar y caracterizar vibracionalmente la especie FC(O)SCH₂CH₃ mediante las técnicas de IR del gas y Raman del líquido, las cuales brindaron las bases para esclarecer el equilibrio conformacional existente. La técnica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas resultó ser adecuada para estudiar el campo conformacional completo del FC(O)SCH₂CH₃. Tanto en la experiencia de matrices de Ar como en las de N₂ se observó claramente la presencia de los conformeros más estables *syn-gauche* y *syn-anti*.

Mediante la toma de espectros FT-IR en matrices de Ar a diferentes temperaturas de deposición de muestra se logró identificar al conformero menos estable *anti-gauche*. A su vez, estas medidas permitieron obtener los gráficos de Van ' Hoff, a partir de los cuales se determinaron experimentalmente los cambios de entalpía estándar entre los conformeros.

La irradiación con luz UV-visible permitió identificar los procesos de randomización, en el cual se produce la interconversión entre los diferentes rotámeros estables de la molécula. Esta interpretación surgió de las variaciones observadas en las áreas de ciertas bandas durante la irradiación fotoquímica. Se detectó que las intensidades

6.5. Referencias

pertenecientes a los conformeros más estables *syn-gauche* y *syn-anti* decrecen con la fotólisis, mientras que las bandas del conformero menos estable, *anti-gauche*, incrementan su intensidad.

El estudio de la fotólisis en matrices de N₂ permitió esclarecer un canal fotoevolutivo para el FC(O)SCH₂CH₃. La descarbonilación de esta especie y la fotodescomposición del intermediario inestable FSCH₂CH₃ condujo a la identificación de los productos finales HF y SCHCH₃.

6.5. Referencias

- (1) Mack, H. G.; Oberhammer, H.; Della Védova, C. O. J. Phys. Chem. 1991, 95, 4238-4241.
- (2) Mack, H. G.; Oberhammer, H.; Della Védova, C. O. J. Phys. Chem. 1991, 95, 4238-4241.
- (3) Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Oberhammer, H. J. Org. Chem. 2004, 69, 5395-398.
- (4) True, N. S.; Bohn, R. K. J. Am. Chem. Soc. 1976, 76, 1188-1194.
- (5) Shen, Q.; Krisak, R.; Hagen, K. J. Mol. Struct. 1995, 346, 13-19.
- (6) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Oberhammer, H.; Parsons, S. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12623-12631.
- (7) Erben, M. F.; Boese, R.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H.; Willner, H. The J. Org. Chem. 2005, 71, 616-622.
- (8) Rodríguez Pirani, L. S.; Erben, M. F.; Boese, R.; Pozzi, C. G.; Fantoni, A. C.; Della Védova, C. O. Acta Crystall. Section B 2011, B67, 350-356.

- (9) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parsons, S.; Smith, C. *New J. Chem.* 2003, 27, 514-519.
- (10) Badawi, H. M. *Spectrochim. Acta* 2004, 60, 2573-2580.
- (11) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Boese, R. *J. Mol. Struct.* 1999, 513, 101-108.
- (12) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Boese, R.; Hildebrandt, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1, 2551 - 2557.
- (13) Ulic, S. E.; Hermann, A.; Della Védova, C. O. *J. Mol. Struct.* 2002, 641, 233-242.
- (14) Della Védova, C. O. *J. Raman Spectrosc.* 1989, 20, 483.
- (15) Ramos, L. A.; Ulic, S. E.; Romano, R. M.; Erben, M. F.; Lehmann, C. W.; Bernhardt, E.; Beckers, H.; Willner, H.; Della Védova, C. O. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 11142–11157.
- (16) Gregory, J. D.; Lipmann, F. J. *Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 4017-4019.
- (17) El-Assar, A. M. M.; Nash, C. P.; Ingraham, L. L. *Biochem.* 1982, 21, 1972-1976.
- (18) Della Védova, C. O. *Spectrochim. Acta* 1991, 47, 1619-1626.
- (19) Ulic, S. E.; Coyanis, E. M.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *Spectrochim. Acta* 1998, 54A, 695-705.
- (20) Erben, M. F.; Della Védova, C. O. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 3740-3748.
- (21) Gillespie, R. J.; Robinson, E. A.; Pilmé, J. *Chem. Eur. J* 2010, 16, 3663-3675.
- (22) Shen, Q.; Hagen, K. *J. Mol. Struct.* 1985, 128, 41-48.
- (23) True, N. S.; Clarence, J. S.; Bohn, R. K.; J., S. J. *Phys. Chem.* 1981, 85, 1132-1137.
- (24) Bohn., R. K.; Wiberg., K. B. *Theor Chem Acc* 1999, 102, 272-278.
- (25) Olah, G.; DOW CHEMICAL CO: United States, 1965.
- (26) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *Chem. Eur. J* 2007, 13, 8185.
- (27) Kagarise, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 1377-1379.

6.5. Referencias

- (28) Seth-Paul, W. A. J. Mol. Struct. 1969, 3, 403-417.
- (29) Andrews, L. ; Johnson, G. L. J. Phys. Chem. 1984, 88, 425-432.

Capítulo 7

Estructura electrónica de halotioformatos de S-etilo $\text{XC(O)SCH}_2\text{CH}_3$

En este capítulo se analizarán las propiedades electrónicas de las especies $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, utilizando luz sincrotrón. La estructura electrónica de la región de valencia será analizada en combinación con la técnica de espectroscopia fotoelectrónica usando una fuente de He I. La región de capa interna en los bordes de absorción del nivel 2p del S y Cl será indagada en el rango de energías entre 160 y 210 eV. Con el uso de luz sincrotrón se estudiarán los canales fotoevolutivos que experimentan las especies tanto en las regiones de energía de valencia y de capas internas.

7.1 Introducción

Los procesos de fragmentación inducidos por bombardeo electrónico de especies tioformatos de S-alquilo, HC(O)SR , fueron extensamente estudiadas por Flammang y colaboradores mediante el uso de técnicas avanzadas de espectrometría de masas.^{1,2,3} Estos estudios condujeron a la identificación de radicales catiónicos denominados “distónicos” (especies que poseen la carga y el radical en sitios formalmente separados).^{4,5} En particular, y utilizando 70 eV como energía de impacto electrónico, el catión radical $^*\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}_2^+$ fue observado como producto de la decarbonilación de la especie $\text{HC(O)SCH}_2\text{CH}_3$.⁶ El interés por esta especie surge a partir de los estudios realizados sobre su análogo oxigenado, el catión radical distónico del etanol, $^*\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}_2^+$. Según los cálculos, esta especie es más estable que el correspondiente catión radical clásico por al menos 42 kJ/mol.⁷ Las evidencias experimentales revelan que el fragmento iónico $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^+$ del 1,3

propanodiol posee una estructura beta distónica y una reactividad mayor que el etanol ionizado convencionalmente.

Dentro del marco de estas especies moleculares, en nuestro grupo de trabajo se han estudiado en los últimos años las especies de fórmula general $\text{XC}(\text{O})\text{SR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$). La fotoionización de halotioformatos de S-metilo, de fórmula $\text{XC}(\text{O})\text{SCH}_3$ ($\text{X} = \text{F}, {}^8\text{Cl}^{9,10}$), fueron las primeras especies investigadas utilizando fotones en la región del ultravioleta de vacío (VUV). Una de las características destacadas de estos trabajos es la formación altamente estable de especies interestelares tales como el ión HCS^+ .

Habiendo analizado en capítulos anteriores las propiedades estructurales y conformacionales de las especies $\text{ClC}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{FC}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$, y con el objetivo de correlacionar dichos estudios con ciertas características electrónicas, en este capítulo presentaremos los estudios sobre las propiedades electrónicas tanto en la región de valencia como en las capas internas de estas especies, utilizando radiación sincrotrón suministrada por el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, LNLS. La espectroscopia fotoelectrónica de He(I) (PES) será utilizada como complemento de análisis para la región electrónica de valencia.

7.2 Región electrónica de valencia

Las energías de ionización en la región de valencia dependen fuertemente de las conformaciones moleculares que adoptan las moléculas,^{11,12} por lo que para realizar una asignación correcta de las mismas es necesario tener en cuenta los posibles conformeros que pueden coexistir en equilibrio de una determinada especie. En este sentido, se demostró que la inclusión de más de un conformero del n-hexano fue necesario para obtener una

correcta interpretación de los potenciales de ionización obtenidos experimentalmente.¹³ En relación a la molécula $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, el conformero que presenta mayor estabilidad en su estado electrónico fundamental es la forma *syn-gauche*.¹⁴ Sin embargo, los estudios realizados en matrices a temperaturas criogénicas determinaron que el conformero *syn-anti* sólo se encuentra por encima a una energía de 0,3 kcal/mol (ΔH°), con una contribución poblacional cercana al 40 %. Luego, en lo que respecta a la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, los estudios realizados en esta tesis doctoral demostraron que la especie se encuentra conformacionalmente compuesta por las formas *syn-gauche* y *syn-anti* ($\Delta E^\circ=0,33$ kcal/mol) en fase gaseosa, con lo que se deduce una población a temperatura ambiente del 63 y 35 %, respectivamente. Por lo tanto, dado la presencia de más de un conformero en el espectro conformacional, se hace imperioso tener en cuenta el equilibrio conformacional existente para realizar una correcta interpretación del espectro fotoelectrónico obtenido experimentalmente.

7.2.1 Espectro fotoelectrónico

En las Figuras 7.1 y 7.2 se muestran los espectros fotoelectrónicos de la especies $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, en tanto que las energías de ionización observadas experimentales y las calculadas teóricamente, son mostradas en la Tabla 7.1. También se presenta una asignación tentativa de las bandas del espectro fotoelectrónico a determinados procesos de ionización desde un orbital molecular específico, asignación que fue realizada con la ayuda de los resultados obtenidos teóricamente con el nivel de cálculo OVGF/6-311++G** para ambos conformeros. Una representación de los orbitales ocupados que intervienen en estos procesos es mostrada en la Figura 7.3.

7.2 Región electrónica de valencia

Las primeras bandas bien definidas que aparecen en los espectros fotoelectrónicos de estas especies parecieran estar asociadas a los procesos de ionización desde orbitales moleculares ocupados de tipo no enlazante pertenecientes a los átomos de S, O y Cl o F.

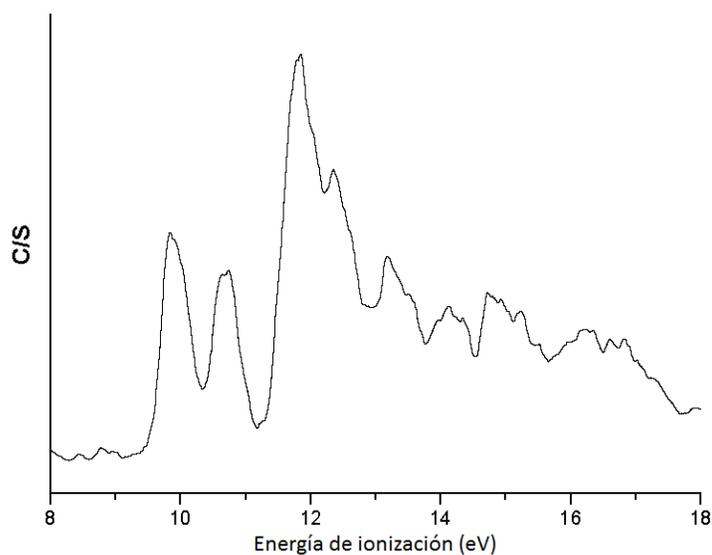


Figura 7.1. Espectro fotoelectrónico de la molécula ClC(O)SCH₂CH₃.

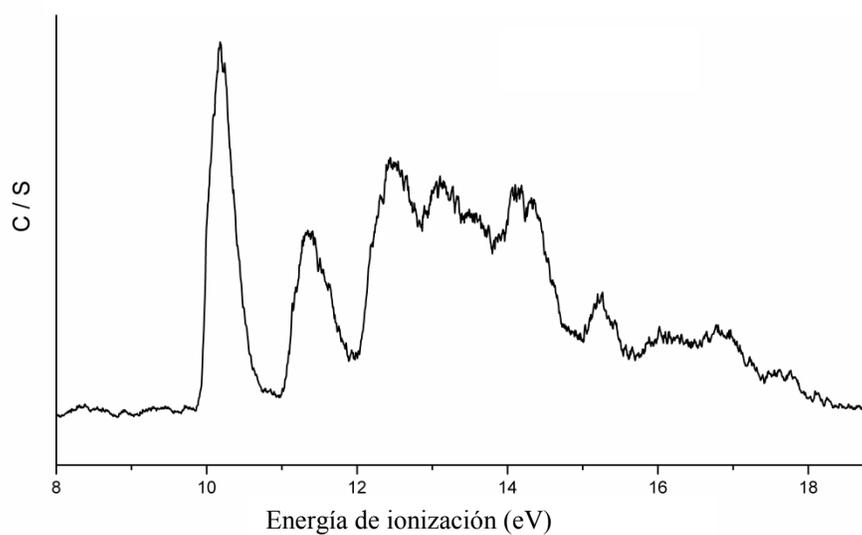
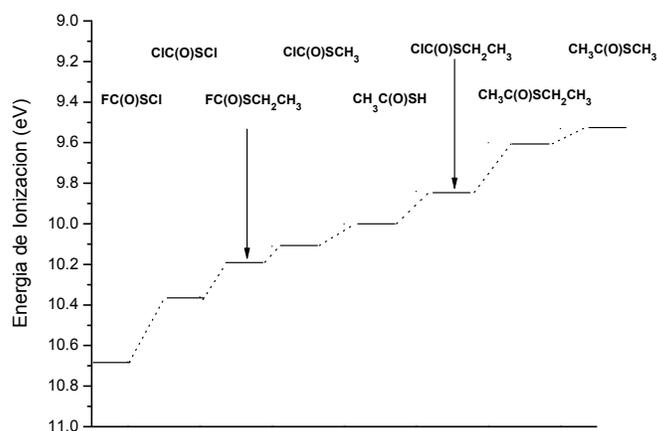


Figura 7.2. Espectro fotoelectrónico de la molécula FC(O)SCH₂CH₃.

El primer potencial de ionización se observa a 9,84 y 10,18 eV para las especies $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ respectivamente, proceso que puede corresponderse con la ionización del orbital ocupado de mayor energía (HOMO), que puede ser visualizado como un par libre formalmente localizado sobre el átomo de azufre ($n_\pi(\text{S})$). Este valor concuerda con los primeros potenciales de ionización de compuestos sulfenilcarbonílicos determinados previamente. Por ejemplo, las primeras energías de ionización verticales para las especies FC(O)SCl ,¹⁵ ClC(O)SCl ,¹⁶ ClC(O)SCH_3 ,⁹ $\text{CH}_3\text{C(O)SH}$,¹⁷ $\text{CH}_3\text{C(O)SCH}_2\text{CH}_3$,¹⁸ y $\text{CH}_3\text{C(O)SCH}_3$ ¹⁹ son 10,68, 10,36, 10,11, 10,00, 9,60 y 9,53 eV, respectivamente. Se puede observar que los átomos o grupos de átomos enlazados directamente al esqueleto $-\text{SC(O)}-$ tiene una influencia significativa en los valores de PI.²⁰ La sustitución de átomos electronegativos, tales como F y Cl, por grupos alquilo con características dadoras de electrones resulta en un claro decrecimiento de los valores de PI desde el HOMO. En el esquema 1 se puede visualizar claramente esta tendencia, en la cual se incluyen las especies en estudio.



Esquema 1. Representación esquemática de los valores para los primeros potenciales de ionización para la serie de moléculas $-\text{SC(O)}-$ determinados experimentalmente.

Tabla 7.1. Energías de ionización experimentales y teóricas (eV) para las moléculas ClC(O)SCH₂CH₃ y FC(O)SCH₂CH₃, en conjunto con la asignación orbital correspondiente.

ClC(O)SCH ₂ CH ₃				FC(O)SCH ₂ CH ₃			
Exp.	Calculados		Asignación	Exp.	Calculados		Asignación
	OVGF/6-311++G**				OVGF/6-311++G**		
	<i>syn-gauche</i>	<i>syn-anti</i>			<i>syn-gauche</i>	<i>syn-anti</i>	
9,84	9,74	9,83	n _π (S)	10,18	10,01	9,99	n _π (S)
10,74	10,82	10,84	n _σ (O)	11,37	11,55	11,57	n _σ (O)
11,84	11,44	11,53	n _π (Cl)	12,46	12,48	12,49	π(C=O)
	11,61	11,64	n _σ (Cl)	13,11	13,19	13,44	n _π (F)
12,35	12,19	12,30	π(C=O)	13,56	13,85	13,64	n _σ (F)
13,18	13,39	13,43	σ _{C-H} (-CH ₃)	14,10	14,15	14,07	σ _{C-H} (-CH ₃)
14,13	13,91	13,81	σ _{C-H} (-CH ₃)				
14,72	14,84	14,56	σ _{C-H} (-CH ₃)				
15,24	15,22	15,20	σ _{C-H} (-CH ₂)				

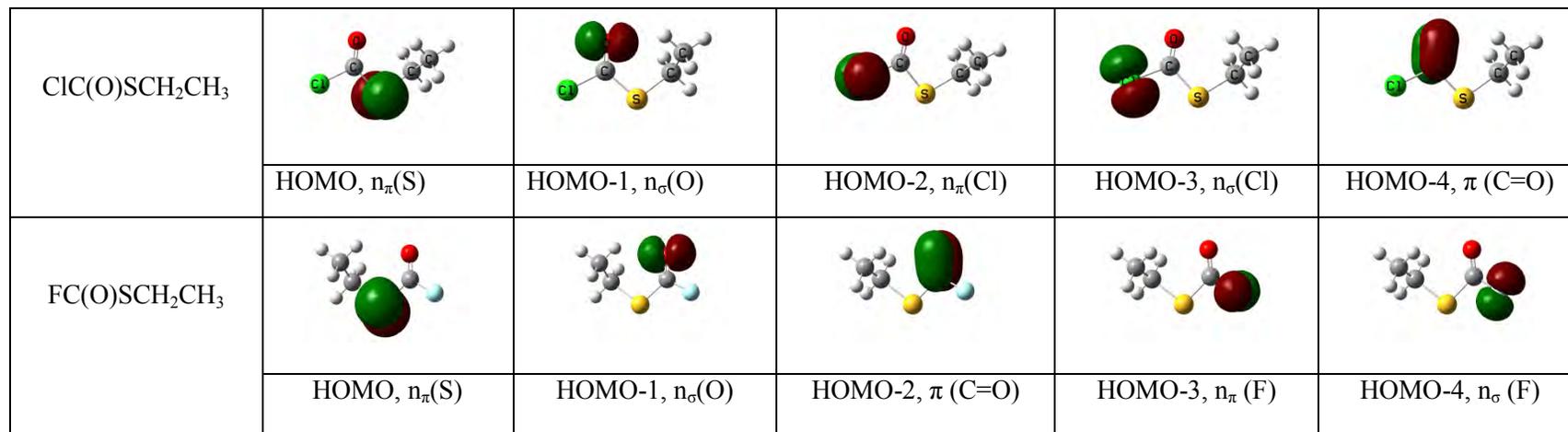


Figura 7.3. Caracteres de los cinco orbitales moleculares ocupados de más alta energía calculados para las especies XC(O)SCH₂CH₃.

El segundo potencial de ionización observado a 10,74 y 11,37 eV para las especies ClC(O)SCH₂CH₃ y FC(O)SCH₂CH₃ respectivamente, son asignados a los procesos de ionización correspondientes a la eyección de electrones desde el orbital n_σ (O). En lo que respecta al tercer potencial de ionización, se observa que hay una diferencia en la naturaleza del orbital molecular comprometido en la excitación electrónica de estas especies. La tercer banda observada con claridad a 12,46 eV de energía en la especie FC(O)SCH₂CH₃ es asignada al proceso de ionización desde el orbital enlazante tipo π del grupo carbonilo, mientras que para la especie clorada se corresponde con los pares libres formalmente localizados sobre el átomo de Cl (n_π(Cl)).

La asignación completa puede ser observada en la Tabla 7.1. Cabe mencionarse que por encima de 14,00 eV, las bandas en el espectro fotoelectrónico se tornan menos definidas, sumado a este hecho la asignación a diferentes procesos de ionización en particular desde el grupo etilo para el presente caso, resulta menos confiable.

La naturaleza del catión formado en el primer proceso de ionización fue explorado con la ayuda de los cálculos computacionales (UB3LYP/6-311++G**). El resultado demostró que las cargas atómicas están deslocalizadas sobre toda la molécula con una apreciable fracción localizada sobre el átomo de S (Ver Tabla 7.2). Para el radical-catión ClC(O)SCH₂CH₃⁺ las cargas atómicas sobre los átomos de S y Cl son mayores en +0,43 y +0,28 unidades, respectivamente, mientras que para la especie FC(O)SCH₂CH₃⁺ las cargas parciales positivas del S y F se incrementan en 0,46 y 0,13 respectivamente, respecto de la especie neutra.

Tabla 7.2. Diferencias en las cargas atómicas de Mulliken y cargas naturales según análisis de población NBO entre las formas molecular y catión-radical de las especies $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ calculadas con el nivel de aproximación UB3LYP/6-311++g(d,p).

ClC(O)SEt	S	C	O	Cl/F	C	C	H prom	TAC
Δq NBO	0,553	-0,171	0,342	0,152	0,214	0,333	-0,084	+1
Δq Mulliken	0,428	-0,025	0,113	0,277	-0,142	0,022	0,063	+1
FC(O)SEt								
Δq NBO	0,597	-0,337	0,375	0,226	0,216	0,339	-0,083	+1
Δq Mulliken	0,457	0,027	0,163	0,135	-0,134	0,017	0,066	+1

7.2.2 Procesos de fotoionización y fotodisociación

En esta sección se analizarán los procesos de fotodisociación ocurridos al irradiar la muestra con energías comprendidas en el rango de los primeros potenciales de ionización observados en los espectros fotoelectrónicos de estas especies. Se analizarán principalmente los diferentes canales fotodisociativos que pueden experimentar las especies en función de la energía incidente.

Procesos observados para la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$

En la Figura 7.4 se muestran los espectros PEPICO a las energías fotónicas seleccionadas dentro de la región de valencia. Tanto la asignación iónica completa como los valores relativos de las áreas integradas a partir de las señales observadas en los espectros son mostrados en la Tabla 7.3.

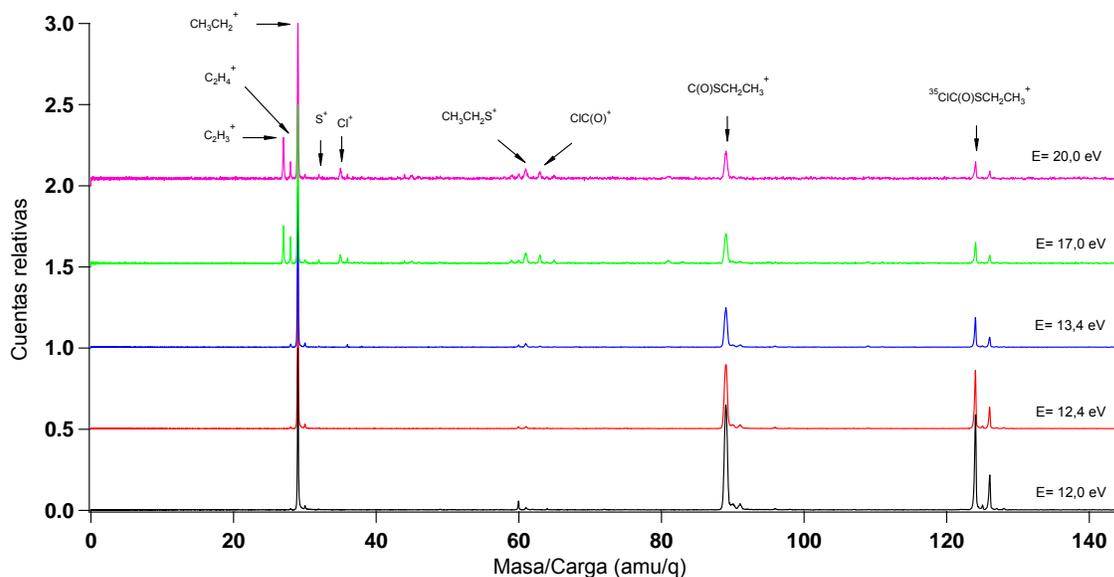


Figura 7.4. Espectros PEPICO del $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ tomados a energías fotónicas seleccionadas dentro de la región electrónica de valencia.

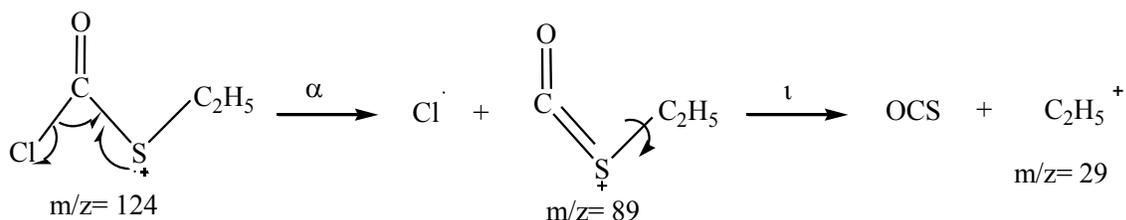
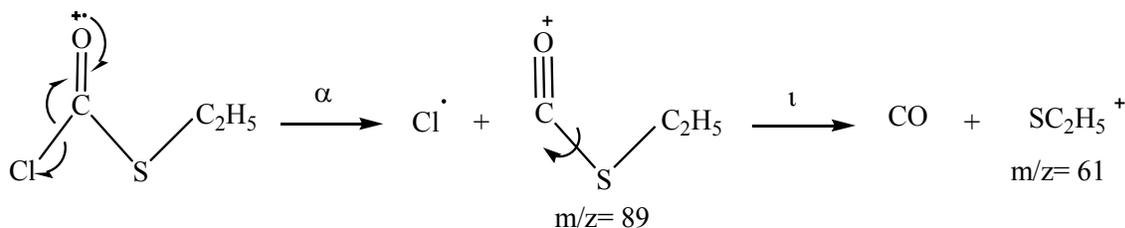
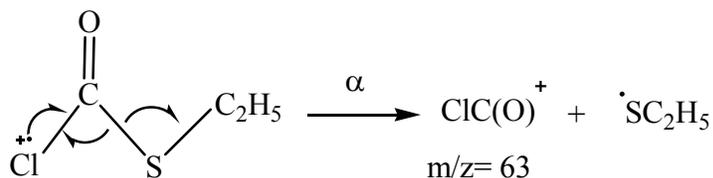
El monocromador toroidal instalado en la línea de luz TGM del LNLS permite disponer de fotones monocromáticos a partir de 11,1 eV. Esta energía fotónica es más alta que el primer potencial de ionización de $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ (9,84 y 10,18 eV respectivamente), por lo que aún utilizando este límite inferior se observan procesos de ionización. El espectro PEPICO medido a 12,0 eV presenta 3 señales intensas, observándose el ión molecular con la relación isotópica esperable a los valores de 124 y 126 uma/q para los isotopómeros con ^{35}Cl y ^{37}Cl , respectivamente. Una de las contribuciones más importantes en este espectro es el fragmento iónico $\text{C(O)SCH}_2\text{CH}_3^+$ (89 uma/q), derivado de la pérdida del átomo de Cl (M^+-35), el cual representa el 38 % de las fragmentaciones totales generadas para esta energía. Por otro lado, la señal correspondiente al fragmento iónico CH_2CH_3^+ (29 uma/q) es observada con elevada intensidad, alcanzando una contribución del 53 % cuando se irradia con fotones de 13,40 eV de energía. Con el aumento de la energía se observa una mayor fragmentación, la intensidad de las tres señales

7.2 Región electrónica de valencia

aludidas decrecen mediante un proceso que contribuye a la formación de iones más pequeños (ver Tabla 7.3). Es probable que el fragmento CH_2CH_3^+ sea formado por la pérdida inductiva de OCS como fragmento neutro desde $\text{C}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3^+$. En los esquemas 2, 3 y 4 se pueden visualizar algunas de las posibles fragmentaciones que dan origen a estas especies.

Tabla 7.3. Áreas integradas (expresadas en %) para los iones encontrados en los espectros PEPICO obtenidos para diferentes energías en la región de valencia de la molécula $\text{ClC}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$.

m/z (amu/q)	Ión	Energía fotónica (eV)				
		12,0	12,4	13,4	17,0	20,0
27	C_2H_3^+				9,6	10,5
28	$\text{C}_2\text{H}_4^+/\text{CO}^+$			1,7	4,5	5,0
29	CH_3CH_2^+	33,1	43,8	53,6	31,8	26,7
32	S^+	1,6	2,0	2,5	2,8	1,6
35	Cl^+				5,2	6,2
44	CS^+				1,6	2,0
45	HCS^+				2,8	4,2
59	$\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$				3,3	3,0
60	$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+/\text{OCS}^+$	1,8	1,2	1,8	3,0	3,9
61	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^+$	1,2	1,7	3,1	6,2	7,4
63	$\text{ClC}(\text{O})^+$			1,7	4,5	5,7
89	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SC}(\text{O})^+$	38,3	31,6	23,2	12,0	10,4
124	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SC}(\text{O})\text{Cl}^+$	16,8	4,6	8,6	5,6	4,6

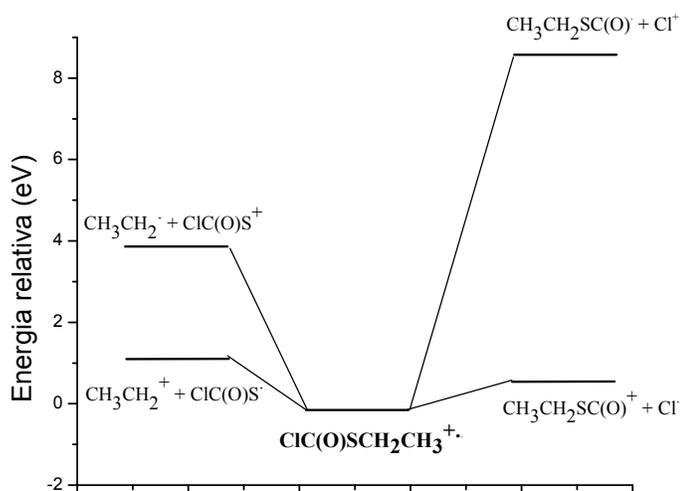
Esquema 2.**Esquema 3.****Esquema 4.**

Otros canales disociativos son abiertos cuando los fotones alcanzan una energía de 17,00 eV. Este espectro se muestra en la Figura 7.4 donde se observa la presencia de cationes tales como el ClC(O)^+ (63 uma/q) y $\text{SCH}_2\text{CH}_3^+$ (61 uma/q), los cuales pueden formarse mediante la ruptura α del enlace C-S del ión molecular (ver Esquemas 2 y 3). Es importante mencionar que la superficie de energía potencial del ión $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$ fue estudiada computacionalmente por Chiu et. al.²¹ En estos estudios cuatro conformeros estables fueron identificados, junto con las barreras de isomerización y disociación unimolecular. Este ión es estable en los tiempos de escala aquí utilizados, observándose claramente en nuestros experimentos.

7.2 Región electrónica de valencia

Se realizaron cálculos computacionales utilizando el método UB3LYP/6-311++G** de los perfiles de energía para posibles disociaciones del radical catión $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3^+$ en su estado fundamental. La representación esquemática se muestra en la Esquema 5. Según estos resultados, la ruptura del enlace Cl-C, para generar la especie cargada $\text{C(O)SCH}_2\text{CH}_3^+$ es el más favorable energéticamente, mientras que la misma ruptura pero manteniendo la carga sobre el fragmento Cl^+ esta energéticamente desfavorecida. Este cálculo esta en acuerdo con lo observado experimentalmente en los espectros PEPICOs en los cuales a partir de 12,00 eV la especie $\text{C(O)SCH}_2\text{CH}_3^+$ domina el espectro, mientras que el ión Cl^+ se observa sólo a muy elevadas energías (del orden de 17,00 eV). También, la ruptura homolítica del enlace S-C₂H₅ favorece la formación del ión CH_3CH_2^+ sobre el fragmento ClC(O)S^+ en un claro acuerdo con el resultado experimental.

Esquema 5. Perfil de Energía Teórico para la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$



Procesos observados para la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$

En la Figura 7.5 se muestran los espectros PEPICO obtenidos a determinados valores de energía correspondientes a la zona de ionización electrónica de la región de valencia. En la Tabla 7.4 se listan los iones detectados a estas energías y se cuantifican las áreas relativas correspondientes a cada señal detectada. Cuando se irradia con fotones de 11,1 eV de energía, sólo se detectan dos señales en el espectro, una correspondiente al ión molecular (108 uma/q), y otra señal originada por la especie $\text{SCH}_2\text{CH}_3^+$ (61 uma/q), la cual involucra la pérdida del fragmento neutro FC(O) desde el ión molecular simplemente cargado.

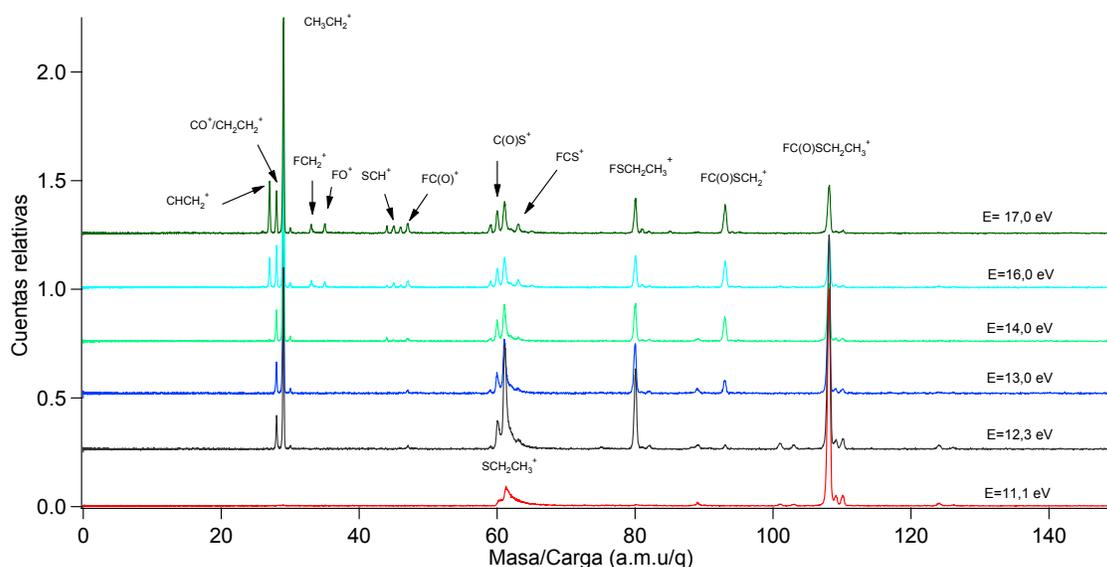


Figura 7.5. Espectros PEPICO del $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ tomados a energías fotónicas seleccionadas dentro de la región electrónica de valencia.

Es notorio el cambio en el espectro de coincidencias cuando se produce el aumento de tan solo 1,2 eV en la energía de los fotones incidentes. Como se muestra en la Figura 7.5 es evidente la apertura de nuevos canales fotodisociativos, más específicamente la aparición

7.2 Región electrónica de valencia

de las especies $\text{FSCH}_2\text{CH}_3^+$ (80 uma/q), OCS^+ (60 uma/q) y CH_2CH_3^+ (29 uma/q), siendo esta última señal observada con elevada intensidad (Ver Tabla 7.4). El canal de ionización que conlleva a la formación de $\text{FSCH}_2\text{CH}_3^+$ a través de la pérdida del CO desde el ión molecular será analizado en detalle considerando procesos de reorganización intramolecular y la formación de especies catión-radical denominadas distónicas.

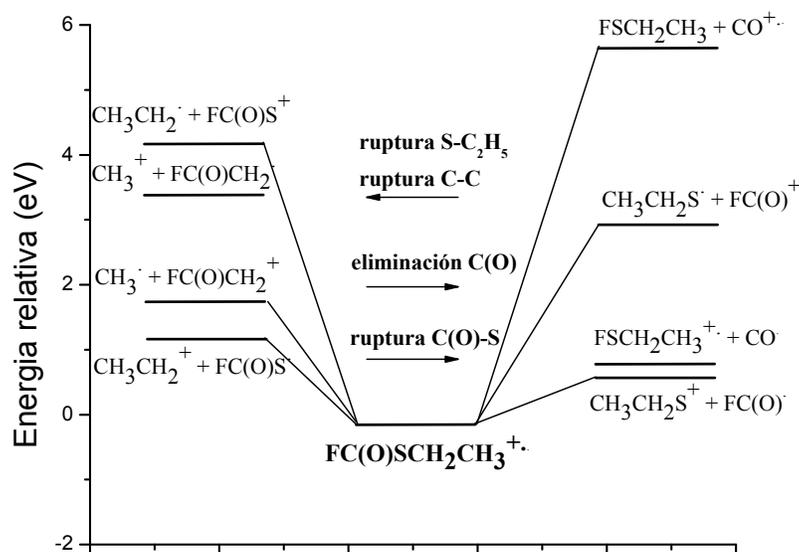
Otro canal evolutivo que se destaca en los espectros a partir de 13,0 eV es la formación del ión FC(O)SCH_2^+ , el cual se produce por la ruptura del enlace covalente C-C desde el ión molecular y la pérdida como fragmento neutro del grupo metilo. La aparición de nuevos canales de disociación molecular se hacen evidentes en el espectro de coincidencias tomado con fotones de 17,0 eV de energía, los cuales conllevan a la formación de las siguientes especies: FC(O)^+ (47 uma/q), HCS^+ (45 uma/q), FO^+ (35 uma/q), S^+ (32 uma/q) y C_2H_3^+ (27 uma/q).

Al igual que lo realizado para la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, se calculó el perfil de energías para las disociaciones más probables desde el ión molecular $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3^+$. Se observa una gran coincidencia cualitativa entre las predicciones computacionales obtenidas con el nivel de cálculo UB3LYP/6-311++G** (Ver Esquema 6) y lo observado experimentalmente en los espectros de coincidencias.

Tabla 7.4. Áreas integradas (expresadas en %) para los iones encontrados en los espectros PEPICO obtenidos para diferentes energías en la región de valencia de la molécula FC(O)SCH₂CH₃.

m/z (amu/q)	Ión	Energía fotónica (eV)					
		11,1	12,3	13,0	14,0	16,0	17,0
27	C ₂ H ₃ ⁺	-	-	-	-	6,2	8,9
28	C ₂ H ₄ ⁺ /CO ⁺	-	4,7	6,4	6,6	7,1	7,1
29	CH ₃ CH ₂ ⁺	-	19,0	31,2	37,8	34,4	32,1
32	S ⁺	-	-	-	-	2,5	2,6
35	FO ⁺	-	-	-	-	2,0	2,5
44	CS ⁺	-	-	-	1,6	1,0	1,6
45	HCS ⁺	-	-	-	1,6	1,8	2,2
46	H ₂ CS ⁺	-	-	-	-	1,2	1,7
47	FC(O) ⁺	-	1,9	3,0	2,3	2,7	2,9
59	C ₂ H ₃ S ⁺	-	1,6	2,8	2,0	2,3	2,4
60	C ₂ H ₄ S ⁺ /OCS ⁺	-	6,0	6,2	5,8	4,9	5,0
61	CH ₃ CH ₂ S ⁺	73,3	25,0	17,6	13,9	10,4	9,6
80	FSCH ₂ CH ₃ ⁺	-	11,3	10,8	9,2	7,3	6,7
93	FC(O)SCH ₂ ⁺	-	1,5	4,0	6,1	6,1	5,7
108	FC(O)SCH ₂ CH ₃ ⁺	26,7	28,8	17,8	13,0	9,9	8,9

Esquema 6. Perfil de energías teórico (UB3LYP/6-311++G**) para la disociación molecular del ión FC(O)SCH₂CH₃⁺.



7.2.3. Formación de especies distónicas en la decarbonilación del ión $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$

Resulta interesante notar que el ión $\text{FSCH}_2\text{CH}_3^+$ es observado en los espectros de masas utilizando energías fotónicas muy bajas. Dicho ión es producto de la decarbonilación del ión molecular simplemente cargado $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3^+$. Como ha sido comentado en la parte introductoria, la pérdida de CO a partir de especies de fórmula general HC(O)SR (R=alquilo) ha sido observada anteriormente. El mecanismo propuesto implica la formación del catión radical β -distónico $^*\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}_2^+$, caracterizado mediante espectrometría de masa por impacto electrónico de 70 eV de la especie $\text{HC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ ⁶. De manera general, el mecanismo hallado sugiere una reorganización intramolecular y la formación de especies β -distónicas, para luego finalmente expulsar una molécula neutra de CO. Para el caso de la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ los mecanismos posibles son mostrados en la Figura 7.6.

En la etapa de reorganización, se produce la migración del átomo de F desde el carbono carbonílico hacia el átomo de azufre, dando lugar a la formación de un compuesto intermediario donde el azufre pasa a ser hipervalente (denominado “sulfurano”). El siguiente paso implica la migración de un átomo de hidrógeno y la formación de un complejo molecular donde los fragmentos CO y el resto SFC_2H_4 están unidos por este protón que actúa como puente. Para el caso de la especie en estudio es posible la formación de este intermediario mediante la migración de los hidrógenos metílicos o metilénicos. A continuación la molécula neutra de CO se disocia de este complejo, dando lugar a la formación de dos radicales distónicos, D1 y D2. Cálculos computacionales utilizando el nivel de aproximación UMP2/6-31G* permiten caracterizar estas especies como estructuras

estables en la superficie de energía potencial y predecir que la barrera energética para la formación de $\text{FHSCH}_2\text{CH}_2^+$ es considerablemente más baja que la energía requerida para la formación de FHSCHCH_3^+ , mientras que la especie catión radical $\text{FSCH}_2\text{CH}_3^+$ (CR) es más estable que los correspondientes fragmentos distónicos (Ver esquema 7).

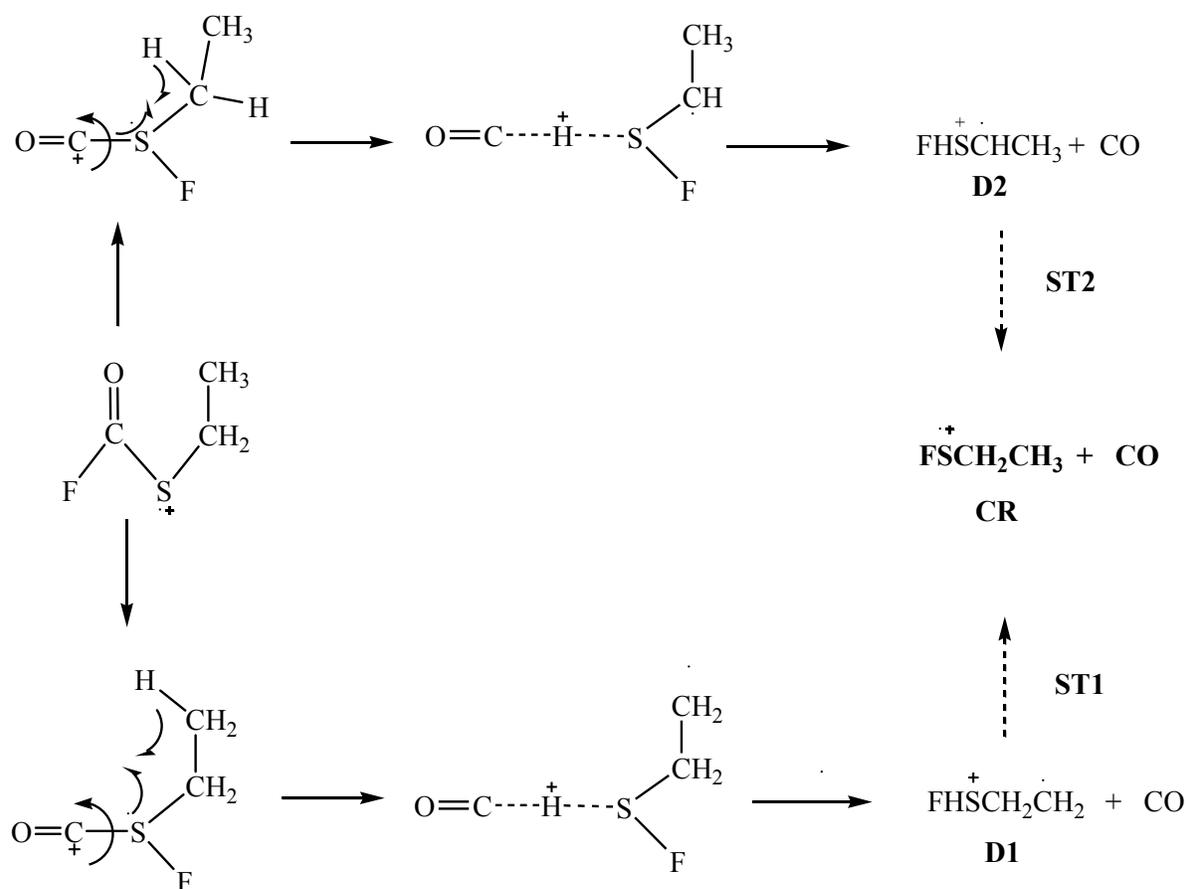
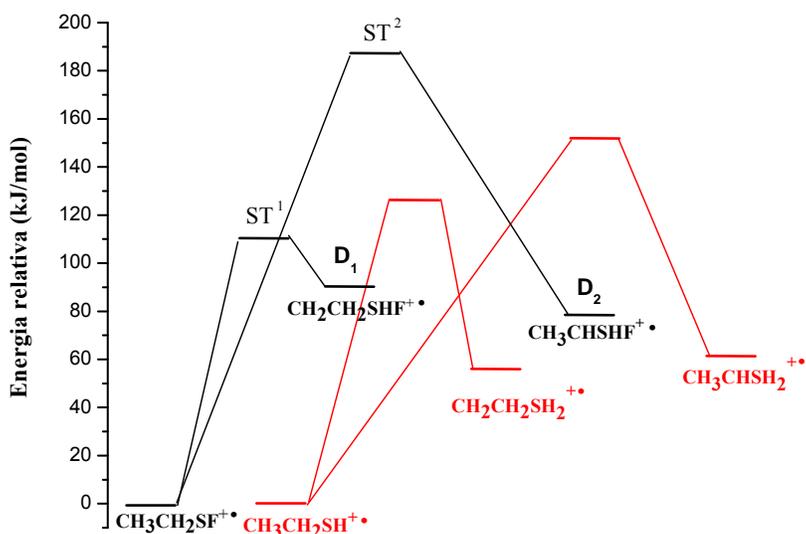


Figura 7.6. Mecanismo encontrado para la decarbonilación del ión molecular $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$.

Se logró caracterizar los respectivos estados de transición (ST1 y ST2) y a partir de éstos fue posible computar las barreras de energía para la interconversión entre los radicales distónicos y el radical catión. En el esquema 7 se muestra una representación del perfil de

energías calculado para estos procesos. A su vez, en color rojo se dan los valores correspondientes para la especie $\text{HC(O)SCH}_2\text{CH}_3^+$ reportada anteriormente.⁶

Esquema 7. Perfil de energías calculado (UMP2/6-31G*) para la interconversión entre los radicales distónicos y el radical catión $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SF}^+$. También se muestra el perfil de energías ya reportado para la especie $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}^+$.



7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

7.3.1 Rendimiento total de iones

Los espectros de rendimiento total de iones (“Total Ion Yield”, TIY) para la región de energía correspondiente a las excitaciones electrónicas desde los bordes de absorción del nivel 2p de los átomos de S y Cl fueron obtenidos realizando un barrido de energías comprendido entre 162-174 eV y 198-212 eV, respectivamente.

En la Figura 7.7 se puede observar el espectro del TIY para la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ correspondiente a la excitación de electrones del nivel 2p del S. Por debajo del umbral de ionización observado a 170,9 eV, el espectro está dominado por 4

7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

señales centradas a 164,6, 165,9, 167,2 y 168,4 eV de energía. Estos procesos electrónicos pueden ser interpretados como transiciones resonantes correspondientes a transiciones dipolo permitidas que involucran excitaciones de electrones 2p del S hacia orbitales moleculares antienlazantes. Los cálculos químico-cuánticos realizados con el nivel de aproximación B3LYP/6-311++G** sobre la especie neutra ClC(O)SCH₂CH₃ en su estado electrónico fundamental predicen que estos orbitales corresponden principalmente al orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO) $\pi^*_{C=O}$ y los orbitales antienlazantes σ^*_{Cl-C} y el σ^*_{S-C} (ver Figura 7.9).

El espectro de rendimiento total de iones correspondiente a la excitación de electrones del nivel 2p del S para la especie FC(O)SCH₂CH₃ puede ser observado en la Figura 7.8. El espectro presenta una señal de resonancia principal a 165,5 eV de energía, acompañada de dos señales superpuestas (“hombros”) correspondiente con las energías 164,0 y 166,9 eV, siendo el umbral de ionización observado a 171,4 eV. También fue posible observar en este espectro una señal centrada a 229,0 eV de energía, correspondiente a la excitación de electrones del nivel 2s del S.

7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

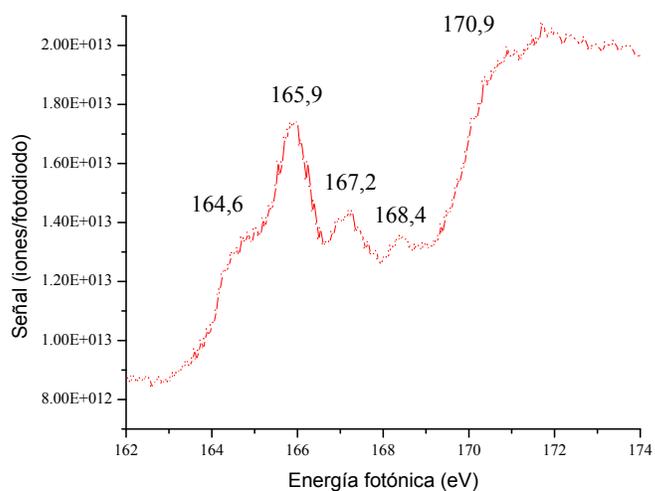


Figura 7.7. Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula ClC(O)SCH₂CH₃ tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 2p del S.

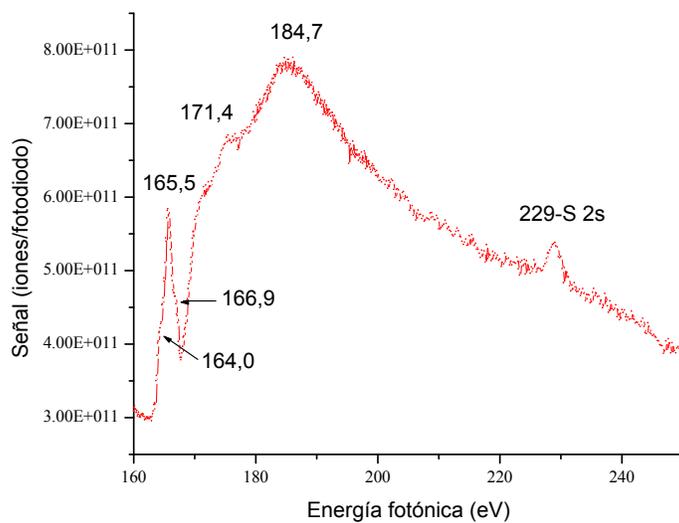


Figura 7.8. Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula FC(O)SCH₂CH₃ tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 2p y 2s del S.

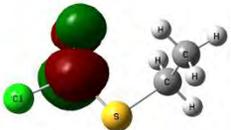
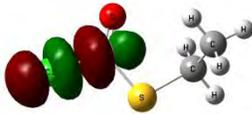
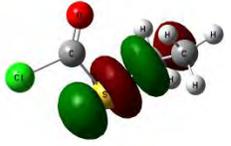
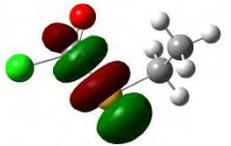
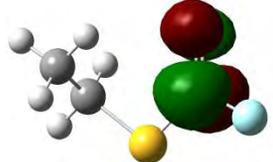
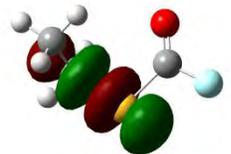
ClC(O)SCH ₂ CH ₃				
	LUMO $\pi^*_{C=O}$	LUMO+1 (σ^*_{Cl-C})	LUMO+2 (σ^*_{S-C})	LUMO+3 (σ^*_{C-S})
FC(O)SCH ₂ CH ₃				
	LUMO $\pi^*_{C=O}$	LUMO+1 (σ^*_{S-C})	LUMO+2 ($\sigma^*_{S-C(O)}$)	LUMO+3 ($\sigma^*_{F-C(O)}$)

Figura 7.9. Caracteres de los primeros 4 orbitales moleculares desocupados de más baja energía para las especies ClC(O)SCH₂CH₃ y FC(O)SCH₂CH₃.

7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

En ambas experiencias se observa que el orbital desocupado de menor energía corresponde al orbital de carácter antienlazante $\pi^*_{C=O}$ (LUMO). Esta asignación esta en claro acuerdo con las especies de tipo ésteres y tioésteres ya reportadas.²²⁻²⁷

Para las especies estudiadas, se espera que el desdoblamiento de las señales en esta zona del espectro debido al desdoblamiento “espín-órbita” de los estado 2p del átomo de S en la especie excitada en los niveles $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$. En el caso de la molécula de H_2S , el valor reportado para este desdoblamiento es de 1,201 eV.²⁸ Una asignación tentativa del espectro observado sugiere que las primeras bandas resonantes observadas a 164,6 y 165,9 eV para el caso del $ClC(O)SCH_2CH_3$, y a 164,0 y 165,5 para la especie fluorada, son asignadas a la transición $S\ 2p \rightarrow \pi^*_{C=O}$. Sin embargo, debe notarse que la relación de intensidades esperada para las bandas asignadas a estos procesos, de 1:2 para los niveles $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ debido a la degeneración de cada nivel ($2J + 1$), no es observada, por lo que se debe presentar una superposición de bandas correspondiente con las excitaciones electrónicas hacia los orbitales σ^*_{Cl-C} y el σ^*_{S-C} , generando una mayor intensidad sobre la banda a 165,9 eV. Este efecto ha sido también observado en estudios realizados sobre la molécula CH_3SCN .^{29,30}

El espectro de rendimiento total de iones medido en la región correspondiente a la excitación de electrones 2p del Cl se muestra en la Figura 7.10. El umbral de ionización es localizado a 210,5 eV, un par de señales de resonancias definidas a 201,0 y 202,5 eV respectivamente. Realizando una comparación con estudios previos de especies cloradas,³¹ estas señales pueden ser asignadas a transiciones involucrando al desdoblamiento “espín-órbita” del término 2p en los niveles $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ hacia el orbital vacante σ^*_{Cl-C} (LUMO +1).^{32,33}

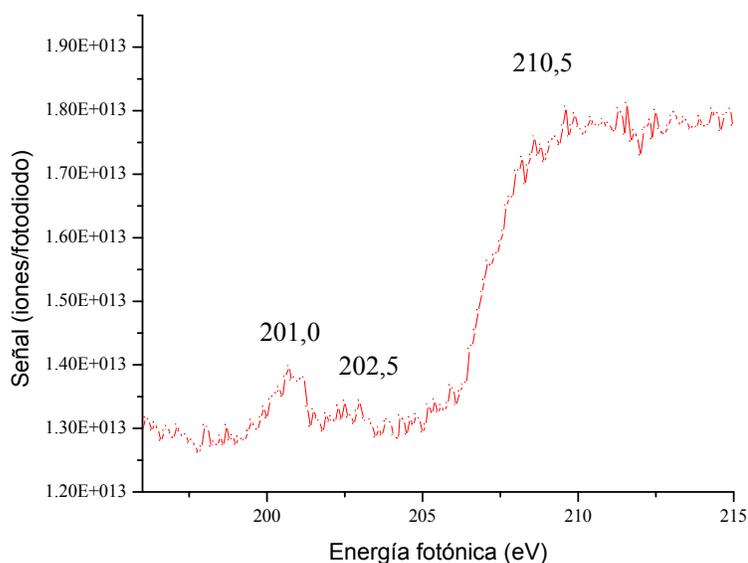


Figura 7.10. Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para la molécula ClC(O)SCH₂CH₃ tomado en la región de energías correspondiente al borde de absorción del nivel 2p del Cl.

7.3.2 Espectros PEPICO

Los espectros de coincidencias fueron medidos a las energías fotónicas correspondientes a los valores máximos de señal obtenidos en los espectros de rendimiento total de iones en las regiones del S 2p y Cl 2p. Con el objetivo de identificar el rol de los procesos resonantes en las fragmentaciones generadas, también se midieron espectros a las energía fotónica por debajo (10 eV) y por encima (50 eV) de los umbrales de ionización. Debido a que la información suministrada por estos espectros corresponde al arribo de sólo un ión generado en un único evento fotodisociativo, se espera que dichos espectros presenten contribuciones tanto de procesos de ionización simple como de procesos de ionización múltiples, en el cual solo es detectado el ión más liviano.

7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

En la Figura 7.11 se muestran los espectros PEPICO correspondientes a la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ tomados en los bordes de absorción del nivel 2p del S y Cl (165,8 y 201,0 eV respectivamente). En la Tabla 7.5 se muestran los valores relativos de las áreas de los picos correspondientes a cada señal detectada. El ión molecular es claramente observado con la típica distribución isotópica natural debido a la presencia de ^{35}Cl y ^{37}Cl , en todo el rango de energías. El ión más abundante generado en ambas regiones de energía es el catión C_2H_3^+ (aproximadamente entre el 10 y el 14 % del total), el cual puede ser formado por la ruptura del enlace S-C desde el ión molecular, con la subsecuente eliminación de H_2 desde el ión CH_2CH_3^+ . La eliminación de H_2 desde esta especie ha sido estudiada por diferentes técnicas experimentales,³⁴⁻³⁷ junto con estudios teóricos.³⁸ Estas investigaciones concluyen que este proceso puede ser interpretado como una eliminación 1,1 procediendo a través de un mecanismo que involucra la retro donación desde el orbital HOMO del C_2H_3^+ hacia el LUMO del H_2 . Esta especie C_2H_3^+ juega un rol fundamental como un intermediario en la combustión de especies hidrocarbonadas,³⁹ y es una especie conocida en reacciones en el espacio interestelar.^{40,41}

Otros iones destacados en el espectro con abundancias relativas entre el 4 % y el 10 % son H^+ ($m/z= 1$), CO^+ ($m/z= 28$), CH_2CH_3^+ ($m/z= 29$), S^+ ($m/z= 32$), Cl^+ ($m/z= 35$), HCS^+ ($m/z= 45$) y ClC(O)^+ ($m/z= 63$), mientras que los fragmentos OCS^+ y $\text{SCH}_2\text{CH}_3^+$ presentan abundancias relativas cercanas al 3 %. Al comparar los espectros obtenidos a diferentes energías, se detectan pequeños cambios en las intensidades de los picos. El incremento de las intensidades en función del aumento de la energía se corresponde con los iones más livianos, tales como H^+ , CH_3^+ , S^+ , Cl^+ , ClC(O)^+ , mientras que se observa una disminución tanto en el ión molecular como en los especies C_2H_3^+ , CH_3CH_2^+ , $\text{SCH}_2\text{CH}_3^+$,

$\text{C(O)SCH}_2\text{CH}_3^+$. Este comportamiento es esperado desde el punto de vista que los procesos de atomización se vuelven dominantes a medida que aumenta la energía fotónica incidente.

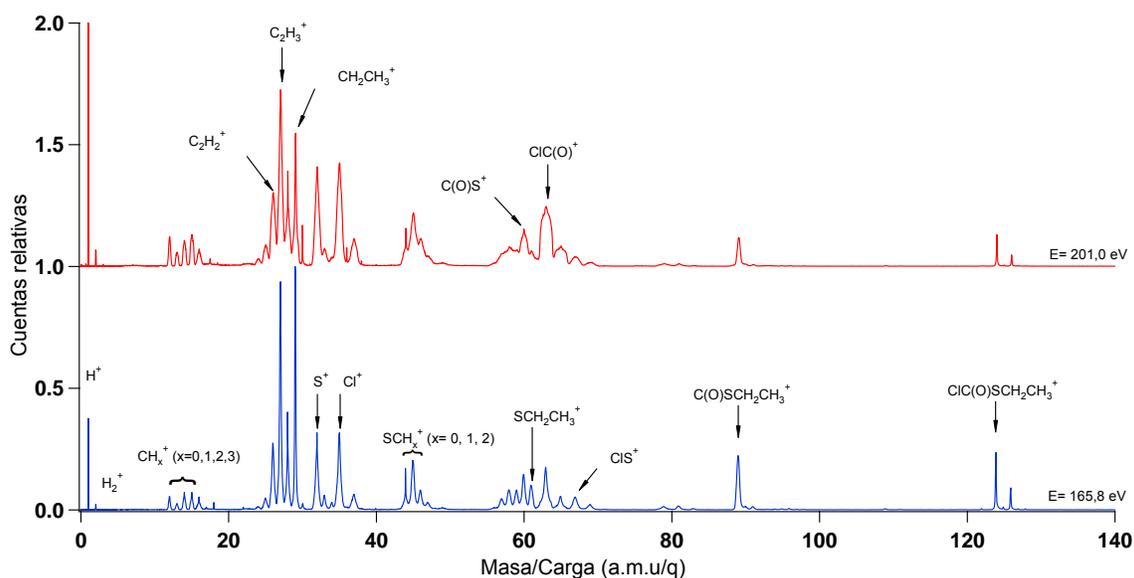


Figura 7.11. Espectros PEPICO del $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ tomados a las energías correspondientes a las resonancias principales en las regiones del S 2p (165,8 eV) y Cl 2p (201,0 eV).

En la Figura 7.12 se muestran los espectros PEPICO para la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, tomados a las energías correspondientes a las resonancias observadas en las regiones de excitación electrónica de los niveles 2p y 2s del S. De los espectros se desprende la formación de múltiples canales de fotodisociación molecular, observando que la formación del carbocatión C_2H_3^+ representa entre un 10 y 15 % de las fragmentaciones totales generadas a estas energías (ver Tabla 7.6). Otros fragmentos detectados entre un 4 y 10 % son mencionados a continuación: H^+ ($m/z=1$), $\text{CH}_2\text{CH}_2/\text{CO}^+$ ($m/z=28$), CH_2CH_3^+ ($m/z=29$), S^+ ($m/z=32$), HCS^+ ($m/z=45$) and FC(O)^+ ($m/z=47$).

7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

Tabla 7.5. Áreas relativas (%) para los fragmentos iónicos extraídos de los espectros PEPICO tomados a energías fotónicas en el borde de absorción 2p del S y Cl para la especie ClC(O)SCH₂CH₃. En las resonancias principales de listan los valores de KER.^b

m/z	Ión	Energía (eV)					
		164,6	165,9	167,0	168,4	170,8	201,0
1	H ⁺	3,5	3,8/6,3	3,8	4,4	4,4/8,6	6,6/8,3
12	C ⁺	2,0	1,1/3,3	1,6	1,8	3,8/2,0	1,7/4,4
14	CH ₂ ⁺	1,8	1,6/4,4	1,6	2,0	1,8/4,5	1,9/6,2
15	CH ₃ ⁺	1,5	1,5/3,6	1,5	1,6	1,8/4,9	2,4/6,3
16	^d S ⁺² /O ⁺	3,0	1,2/5,7	2,1	2,4	7,4/3,6	1,4/8,3
25	C ₂ H ⁺	1,1	1,3/1,1	1,2	1,4	0,9/5,3	1,8/2,0
26	C ₂ H ₂ ⁺	4,7	5,8/1,6	5,6	5,7	3,6/3,7	6,0/3,9
27	C ₂ H ₃ ⁺	12,3	14,0/0,6	13,2	12,0	10,0/1,9	11,0/2,5
28	C ₂ H ₄ ⁺ /CO ⁺	5,7	5,0/0,8	5,2	5,3	5,5/0,5	4,4/3,3
29	CH ₃ CH ₂ ⁺	9,4	10,3/0,2	9,7	7,7	7,1/0,6	5,2/0,7
32	S ⁺	5,7	5,7/1,2	6,2	6,0	3,6/1,3	7,2/2,7
33	SH ⁺	1,0	1,2/0,4	1,1	1,2	0,8/1,7	1,2/1,2
35	^a Cl ⁺	6,5	7,0/1,2	5,9	5,8	6,0/0,6	8,4/3,0
44	^d CS ⁺						
45	HCS ⁺	4,2	4,2/0,7	4,2	4,8	3,6/0,8	4,6/2,9
46	H ₂ CS ⁺	1,8	1,7/1,0	1,7	1,7	1,8/1,4	1,8/6,2
57	SC ₂ H ⁺	1,1	1,0/1,0	1,2	1,5	^c	^c
58	SC ₂ H ₂ ⁺	1,7	1,7/0,6	1,8	2,2	^c	^c
59	SC ₂ H ₃ ⁺	1,5	1,5/0,7	1,6	1,7	^c	^c
60	SC ₂ H ₄ ⁺ /SCO ⁺	2,2	2,6/0,5	2,6	2,4	^c	3,0/3,5
61	SCH ₂ CH ₃ ⁺	2,1	1,8/0,5	1,6	1,2	^c	^c
63	^a ClC(O) ⁺	3,5	4,2/1,0	3,6	4,0	3,8/6,8	6,6/2,9
67	^a ClS ⁺	0,8	1,3/0,8	1,0	0,8	0,5/1,9	0,9/2,7
89	C(O)SCH ₂ CH ₃ ⁺	3,2	3,0/0,2	3,0	3,0	1,6/0,2	1,0/0,2
124	^a ClC(O)SCH ₂ CH ₃ ⁺	1,1	1,1/0,02	1,0	1,0	0,3/0,02	0,2/0,02

^a Picos observados con la distribución isotópica correspondiente, ^b Las energías cinéticas liberadas (KER) son dadas en las resonancias principales con letra cursiva, ^c Superposición de picos, ^d Posible contaminación con CO₂.

7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

Tabla 7.6. Áreas relativas (%) para los fragmentos iónicos extraídos de los espectros PEPICO tomados a energías fotónicas en el borde de absorción 2s y 2p del S para la especie FC(O)SCH₂CH₃. En las resonancias principales de listan los valores de KER.^a

m/z	Ión	Energía (eV)					
		164,0	165,7 ^a	166,7	171,4	210,0	229,0 ^a
1	H ⁺	5,45	5,18/3,81	5,80	6,73/4,70	9,58	10,6/5,80
2	H ₂ ⁺	0,47	0,46/	0,49	0,64/5,80	0,95	1,00/6,89
12	C ⁺	1,30	1,38/2,60	1,41	1,34/2,37	2,21	2,60/3,23
13	CH ⁺	0,85	0,84/2,37	0,90	0,95/2,87	1,28	1,42/3,57
14	CH ₂ ⁺	1,43	1,43/2,67	1,50	1,75/3,75	2,25	2,29/4,75
15	CH ₃ ⁺	2,01	1,90/2,60	2,00	3,82/4,19	3,80	3,29/4,66
16	O ⁺	0,70	0,71/5,77	0,73	0,97/6,20	1,22	1,37/5,01
19	F ⁺	0,74	0,75/	0,75	0,76/7,13	0,95	1,04/8,00
24	CC ⁺	0,59	0,58/	0,62	0,67/	0,91	0,97/
25	C ₂ H ⁺	1,52	1,57/0,86	1,66	1,62/1,55	2,14	2,23/2,07
26	C ₂ H ₂ ⁺	6,53	7,21/0,99	7,33	6,09/2,28	6,88	6,93/3,22
27	C ₂ H ₃ ⁺	15,28	15,98/0,48	15,20	12,2/1,25	10,8	9,74/2,24
28	C ₂ H ₄ ⁺ /CO ⁺	5,56	6,17/0,70	5,65	4,47/1,62	5,07	5,08/2,87
29	CH ₃ CH ₂ ⁺	9,20	9,24/0,20	8,17	5,52/0,27	3,79	3,26/0,76
31	FC ⁺	1,83	2,01/1,00	2,03	2,28/2,03	3,08	3,08/2,46
32	S ⁺ /FCH ⁺	6,14	7,14/1,28	6,88	6,74/1,74	9,76	10,2/2,75
33	FCH ₂ ⁺	1,81	1,67/0,43	1,76	1,74/0,88	1,68	1,60/1,10
35	FO ⁺	2,29	2,16/0,25	2,01	2,25/0,88	2,69	2,09/2,13
44	CS ⁺	1,25	1,23/1,56	1,39	1,41/1,83	1,67	1,58/1,11
45	HCS ⁺	5,20	4,80/0,52	5,24	4,79/0,97	4,61	3,82/3,32
46	H ₂ CS ⁺	2,33	2,03/0,65	2,12	2,53/0,58	^b	1,88/
47	FC(O) ⁺	7,74	8,09/0,93	7,82	13,9/2,55	16,51	12,9/3,67
51	FS ⁺	1,13	1,63/0,45	1,38	1,47/0,92	1,29	1,10/1,03
56	C ₂ S ⁺	0,40	0,38/	0,42	0,41/	^b	0,29/
57	C ₂ HS ⁺	1,44	1,32/0,58	1,53	1,37/1,57	^b	1,05/
58	C ₂ H ₂ S ⁺	2,25	2,07/0,44	2,41	2,06/0,73	^b	1,69/
59	C ₂ H ₃ S ⁺	2,07	1,88/0,40	2,05	1,71/1,11	^b	1,12/
60	C ₂ H ₄ S ⁺ /OCS ⁺	2,64	2,30/0,36	2,62	2,51/0,71	2,40	1,72/1,38
61	CH ₃ CH ₂ S ⁺	3,09	2,42/0,42	2,45	2,05/0,95	1,31	1,15/1,07
63	FCS ⁺	1,52	1,36/0,68	1,50	1,42/1,73	1,32	1,01/1,71
79	FC(O)S ⁺	0,75	0,78/0,51	0,57	0,75/	^b	0,50/
80	FSCH ₂ CH ₃ ⁺	1,25	0,92/0,10	1,01	0,80/0,12	0,42	0,38/
93	FC(O)SCH ₂ ⁺	1,19	0,86/0,10	0,97	1,14/0,27	0,80	0,60/0,42
108	FC(O)SCH ₂ CH ₃ ⁺	2,07	1,54/0,07	1,65	1,07/0,07	0,55	0,43/0,08

^a Las energías cinéticas liberadas (KER) son dadas en las resonancias principales con letra cursiva, ^b Superposición de picos.

7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

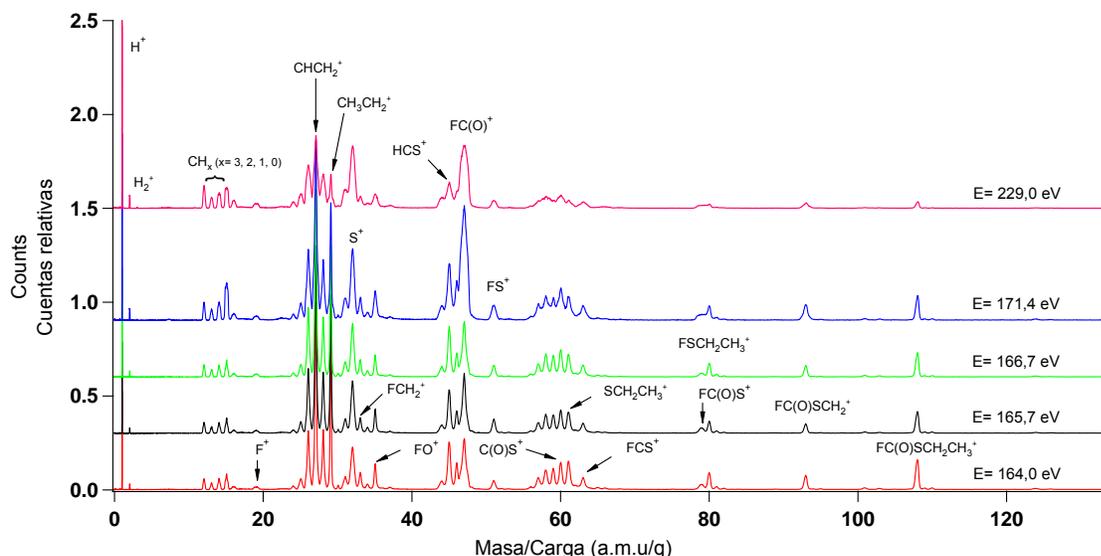


Figura 7.12. Espectros PEPICO del $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ tomados a las energías correspondientes a las resonancias observadas en las regiones 2p y 2s del S.

En los espectros se destaca la aparición de fragmentos que sólo deberían formarse si se produjera una reorganización intramolecular. Además de la pérdida de CO desde el ión molecular discutida anteriormente, se observan iones tales como FO^+ y FS^+ claramente detectables en los espectros, representando entre el 2 y el 3 % de las fragmentaciones generadas. La formación del ión FS^+ podría concebirse luego de la eliminación de CO desde el ión molecular, generando el ión $\text{FSCH}_2\text{CH}_3^+$, para luego expulsar como fragmento neutro al grupo etilo.

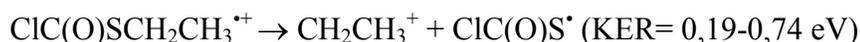
Con el objetivo de evaluar las energías involucradas en los procesos de disociación de estas especies, se obtuvieron los valores de energías cinéticas liberadas (KER) en la disociación,⁴² las cuales son reportadas en la Tabla 7.6. El ensanchamiento de los picos observados por encima del umbral de ionización de la región del S 2p (171,8 eV) se traduce en fragmentaciones iónicas con elevados valores de KER. Es bien conocido que el decaimiento de especies excitadas desde capas internas normalmente conduce a la

formación de iones doblemente cargados, los cuales podrían luego disociarse liberando su energía interna como energía cinética (KER) de los fragmentos iónicos.²⁸

Como hemos mencionado anteriormente, los espectros PEPICO presentan contribuciones de especies que provienen desde iones simple y múltiplemente cargados. Sin embargo, los fragmentos más pesados detectados en ambas experiencias deben provenir únicamente desde los iones moleculares simplemente cargados ya que sólo el fragmento catiónico más liviano es detectado luego de la disociación. En este sentido, la pérdida de Cl para la formación del ión $C(O)SCH_2CH_3^+$ ($m/z=89$) presenta una señal claramente simétrica, lo cual indica pequeñas variaciones en los valores de KER. El valor relativamente bajo de la energía cinética del ión $C(O)SCH_2CH_3^+$, 0,2 eV, sugiere la pérdida de un fragmento neutro (Cl) desde el ión molecular simplemente cargado.



Otro ión observado con valores relativamente bajos de KER en todo el rango de energía es el ión $CH_2CH_3^+$, formado por la ruptura del enlace S-C desde el ión molecular simplemente cargado. Mas aún, el catión $ClC(O)S^+$ no es detectado en el espectro PEPICO, en un claro acuerdo con los valores relativamente bajos de potenciales de ionización para el radical CH_2CH_3 . El siguiente mecanismo simple describe la observación experimental:



7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

El ión molecular simplemente cargado es observado en todo el rango de energías, siendo los valores de KER cercanos al valor “térmico“ de 0,05 eV. La clara observación del ión molecular simplemente cargado y la determinación de algunos de sus principales canales fotodisociativos evidencia la importancia de los procesos Auger Participante y Auger Espectador en los decaimientos electrónicos de las especies excitadas por debajo del umbral de ionización.

En lo que respecta a los espectros observados para la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, las bandas correspondientes a las iones FC(O)SCH_2^+ y $\text{FSCH}_2\text{CH}_3^+$ deben ser detectadas desde la disociación del ión molecular simplemente cargado. En este sentido, dichas bandas presentan una forma simétrica, detectándose poca variación de KER a lo largo de las experiencias, con valores en el rango de 0,5-1,0 eV.

7.3.3 Espectros PEPICO

En la región de energía que involucra la excitación de electrones desde los niveles internos 2p de los átomos de S y Cl, los espectros PEPICO adquieren relevancia a la hora de evaluar los procesos derivados de las excitaciones electrónicas tipo Auger normal. Mediante esta técnica, son detectados un electrón y dos iones positivos provenientes de un único evento fotodisociativo. El análisis de los espectros PEPICO es utilizado para identificar mecanismos disociativos de dos, tres y cuatro cuerpos.^{43,44}

Mecanismos disociativos para la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$

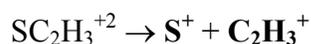
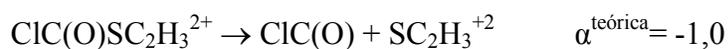
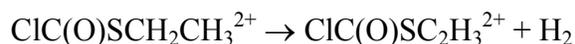
A partir del espectro PEPICO se determinó el aporte de cada par de iones detectados en coincidencia a la fragmentación de la especie doblemente cargada. Estos valores expresados en % se muestran en Tabla 7.7. Las coincidencias más importantes son:

7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

$C_2H_3^+/S^+$ (4-7%), $C_2H_3^+/Cl^+$ (2-4 %), $C_2H_3^+/ClC(O)^+$ (3-4 %), H^+/S^+ (3-4 %) y H^+/Cl^+ (2-4 %). Es importante mencionar que las contribuciones de las especies $C_2H_3^+$ e H^+ a los espectros de dobles coincidencias es en general elevada. Por ejemplo, las coincidencias involucrando el arribo del ión $C_2H_3^+$ como fragmento más liviano o más pesado representan el 23,8 % de todas las dobles coincidencias generadas a 165,8 eV de energía. Las coincidencias involucrando al ión H^+ serán analizadas mediante la técnica de PIPICO detallada más adelante.

La dinámica de las fragmentaciones son analizadas desde las perspectivas introducidas por Eland⁴⁴ y Simon⁴³, en las cuales tanto la forma como la pendiente de la isla de coincidencias, junto con los valores de KER, son tomadas en conjunto para elucidar el mecanismo de fotodisociación responsable de la aparición de un par dado de iones en el espectro PEPICO.

Coincidencia entre los iones $C_2H_3^+$ ($m/z=27$) y S^+ ($m/z=32$). Esta coincidencia se puede observar en los espectros PEPICO como una de las islas más intensas generadas en todo el rango de energía, representando un 7,1 % de las coincidencias totales cuando se irradia con fotones de 165,8 eV de energía. Esta isla se observa como un paralelogramo con una pendiente de -0,8 (ver Figura 7.13), y entre los mecanismos que pueden ser propuestos para explicar esta coincidencia, el que la interpreta con mayor exactitud es el mecanismo de Separación de Carga Diferida (SCD), en el cual se desprende H_2 molecular en la primer esta del proceso:



7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

Table 7.8. Intensidades relativas para las islas de dobles coincidencias derivadas de los espectros PEPICO del ClC(O)SCH₂CH₃ como función de la energía fotónica.^a

Ión 1	Ión 2	Energía fotónica (eV)			
		165,8	170,8	201,0	209,5
H ⁺	C ⁺	1,4	0,9	1,2	1,3
H ⁺	C ₂ H ⁺	1,6	0,9	1,2	1,2
H ⁺	C ₂ H ₂ ⁺	2,9	3,2	2,2	2,1
H ⁺	C ₂ H ₃ ⁺	1,4	2,4	1,2	1,1
H ⁺	C ₂ H ₄ ⁺	1,4	0,8	1,1	1,2
H ⁺	S ⁺	3,8	2,9	2,9	3,0
H ⁺	Cl ⁺	3,3	7,0 ^b	2,8	3,5
H ⁺	CS ⁺	1,3	1,0	0,9	0,7
H ⁺	HCS ⁺	0,9	1,0	0,7	0,7
C ⁺	S ⁺	0,6		1,0	0,7
CH ₃ ⁺	HCS ⁺	1,4	1,3	1,4	1,2
CH ₃ ⁺	SCH ₂ ⁺	1,8	1,9	1,6	2,2
C ₂ H ⁺	S ⁺	1,1		0,9	0,7
C ₂ H ₂ ⁺	CO ⁺	1,2	0,3		
C ₂ H ₂ ⁺	S ⁺	5,6	3,4	3,6	3,2
C ₂ H ₂ ⁺	Cl ⁺	4,0	1,5	2,6	2,7
C ₂ H ₃ ⁺	CO ⁺	2,0	1,1	1,1	1,2
C ₂ H ₃ ⁺	S ⁺	7,1	4,9	4,3	4,4
C ₂ H ₃ ⁺	Cl ⁺	5,7	3,5	3,3	4,1
C ₂ H ₃ ⁺	OCS ⁺	2,8	3,1	2,0	2,7
C ₂ H ₃ ⁺	ClC(O) ⁺	3,5	4,2	3,7	3,1
C ₂ H ₃ ⁺	SCI ⁺	1,3	0,5	0,8	1,0
C ₂ H ₄ ⁺	S ⁺	2,3	1,2	2,1	1,9
C ₂ H ₄ ⁺	Cl ⁺	1,4	0,3	1,0	1,3
CH ₂ CH ₃ ⁺	S ⁺	1,5	0,3	0,7	1,1
CH ₂ CH ₃ ⁺	Cl ⁺	1,1	2,4	0,8	1,8
CH ₂ CH ₃ ⁺	C(O)S ⁺	1,1	1,5	1,0	2,9
CH ₂ CH ₃ ⁺	ClC(O) ⁺	0,7	0,8	1,1	0,9
S ⁺	Cl ⁺	2,1	0,4	2,0	2,3
Cl ⁺	HCS ⁺	1,4	0,5	1,1	1,1
HCS ⁺	ClC(O) ⁺	1,7	1,9	2,1	1,6

^a Solo coincidencias con intensidades > 0.5 % son mostradas en la Tabla. ^b Posible contribución de HCl al valor total.

La pendiente esperada según el mecanismo propuesto es de -1,0, la cual es levemente superior que la observada experimentalmente. También en la Figura 7.13 se puede visualizar la serie de coincidencias entre el S^+ y los iones de fórmula general CH_xCH_y ($x= 0-2$, $y= 0-3$), revelando que los mecanismos de coincidencias deben ser similares ya que las pendientes observadas no presentan variaciones significativas.

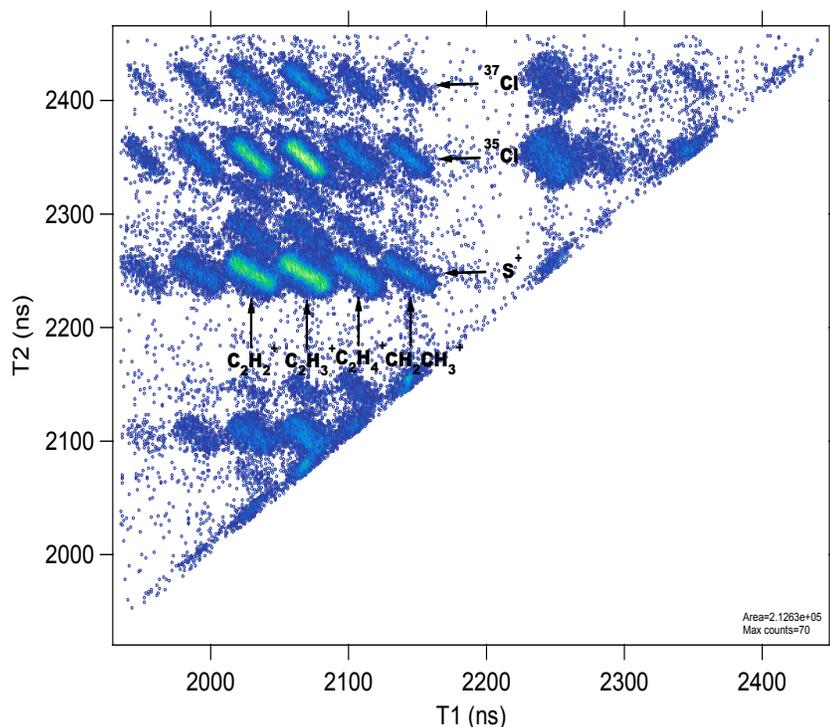
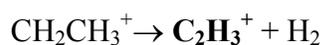
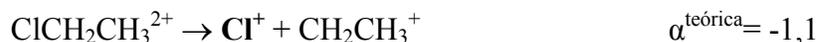
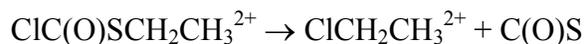


Figura 7.13. Espectro PEPIPICO del $ClC(O)SCH_2CH_3$ obtenido a 165,8 eV de energía fotónica en el rango masa/carga de 25-37 T1 (2000-2400 ns) y T2 (2000-2400 ns).

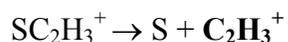
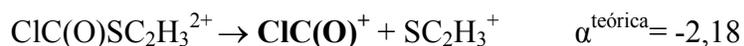
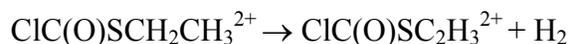
Coincidencia entre los iones $C_2H_3^+$ ($m/z=27$) y Cl^+ ($m/z=35$). Esta es la segunda coincidencia más importante a 165,8 eV de energía, aportando entre un 5 y 7% de las dobles coincidencias totales. Asumiendo un mecanismo de cuatro cuerpos denominado Decaimiento Secundario seguido de una Separación de Carga Diferida (“Secondary Decay after Deferred Charge Separation”, SDDCS), se espera una pendiente de -1,1, en clara

7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

coincidencia con la pendiente observada experimentalmente de -1,1 (Ver Figura 7.13). La forma del pico es un paralelogramo con una pendiente dada por las masas relativas de los iones involucrados.



Coincidencia entre los iones C_2H_3^+ ($m/z=27$) y ClC(O)^+ ($m/z=63$). Esta coincidencia puede interpretada a través de un mecanismo de SDDCS, en el cual se produce la pérdida de hidrogeno molecular en la primera etapa disociativa:



La pendiente esperada según este mecanismo es de -2,18, en muy buen acuerdo con la observada experimentalmente de -2,1, la cual se muestra en la Figura 7.14.

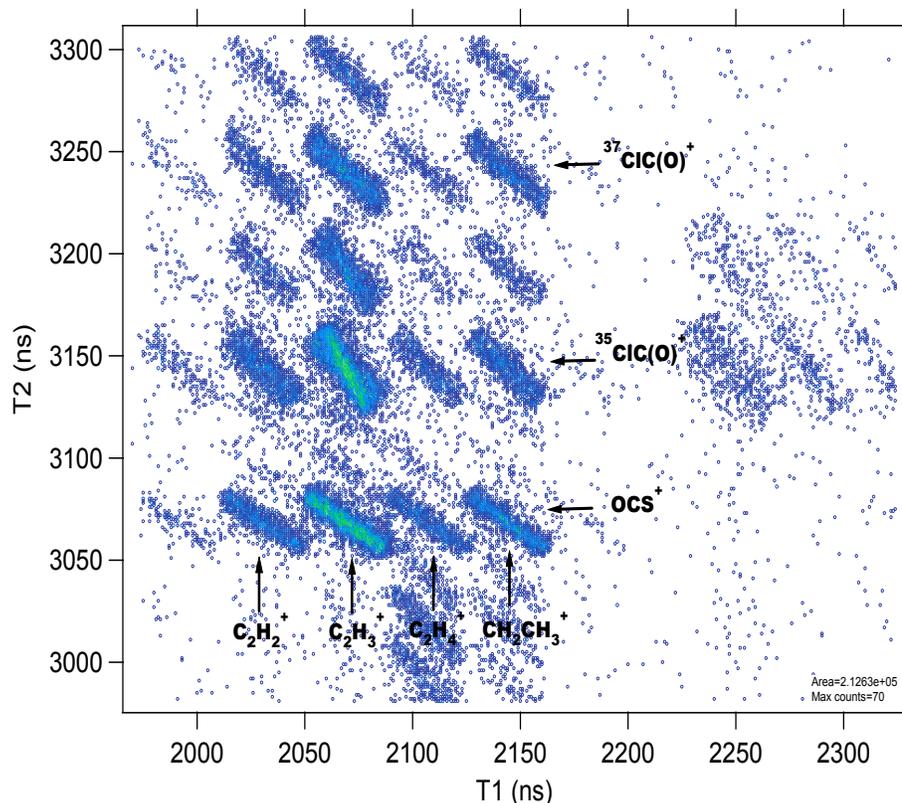
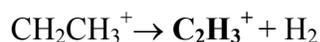
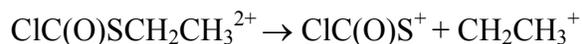


Figura 7.14. Espectro PEPICO del $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ obtenido a 165,8 eV de energía fotónica que incluye al rango masa/carga de 25-29 T1 (2000-2300 ns) y 60-65 T2 (3000-3300 ns).

Coincidencia entre los iones C_2H_3^+ ($m/z=27$) y OCS^+ ($m/z=60$). En la Figura 7.14 se puede observar con claridad la isla de coincidencia involucrando este par de iones. La pendiente experimental observada difiere notoriamente de la correspondiente al par $\text{C}_2\text{H}_3^+/\text{ClC(O)}^+$, siendo una clara expresión de los diferentes iones y mecanismos aquí expuestos. Un mecanismo aproximado para esta coincidencia es uno de cuatro cuerpos mediante un Decaimiento Secundario en Competición (“Secondary Decay in Competition”, SDC) en el cual la energía cinética liberada correspondiente a la eyección del fragmento neutro es despreciable. La pendiente calculada para este mecanismo es de -0,67, en muy buen acuerdo con el valor experimental de -0,7 como se muestra en la Figura 7.14.

7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p



Coincidencias involucrando al ión H⁺. Las dobles coincidencias con este ión son importantes en la fotodisociación de la molécula en estudio, dando lugar a islas de coincidencias realmente intensas tanto en las regiones del S 2p como en la del Cl 2p, siendo por ejemplo los pares de iones H⁺/Cl⁺ y H⁺/S⁺, las más intensas. Estas coincidencias reflejan la importancia de los procesos de atomización en los mecanismos de disociación en esta región de energías. Estos iones podrían originarse desde una amplia gama de múltiples disociaciones lo cual dificulta al análisis de las características de las islas de coincidencias. Sin embargo, la técnica de coincidencias fotoión-fotoión (“Photoion-Photoion Coincidence”, PIPICO) ofrece una herramienta conveniente para analizar este tipo de coincidencias de una manera cualitativa. En esta técnica, el par de iones originados en el mismo evento fotodisociativo es identificado en función de las diferencias en sus tiempos de vuelo. Una ampliación de la proyección PIPICO tomado a 165,8 eV es mostrada en la Figura 7.15. La serie de dobles coincidencias de los pares de iones H⁺-CH_xCH_y⁺ (x, y= 0-2), H⁺-S⁺, H⁺-Cl⁺ and H⁺-H_xCS⁺ (x= 0-2) es claramente observada, denotando la importancia de las dobles coincidencias involucrando al ión más liviano H⁺. Estos resultados son coincidentes con otras investigaciones realizadas sobre especies metiladas en los niveles de capas internas.⁴⁵⁻⁴⁶

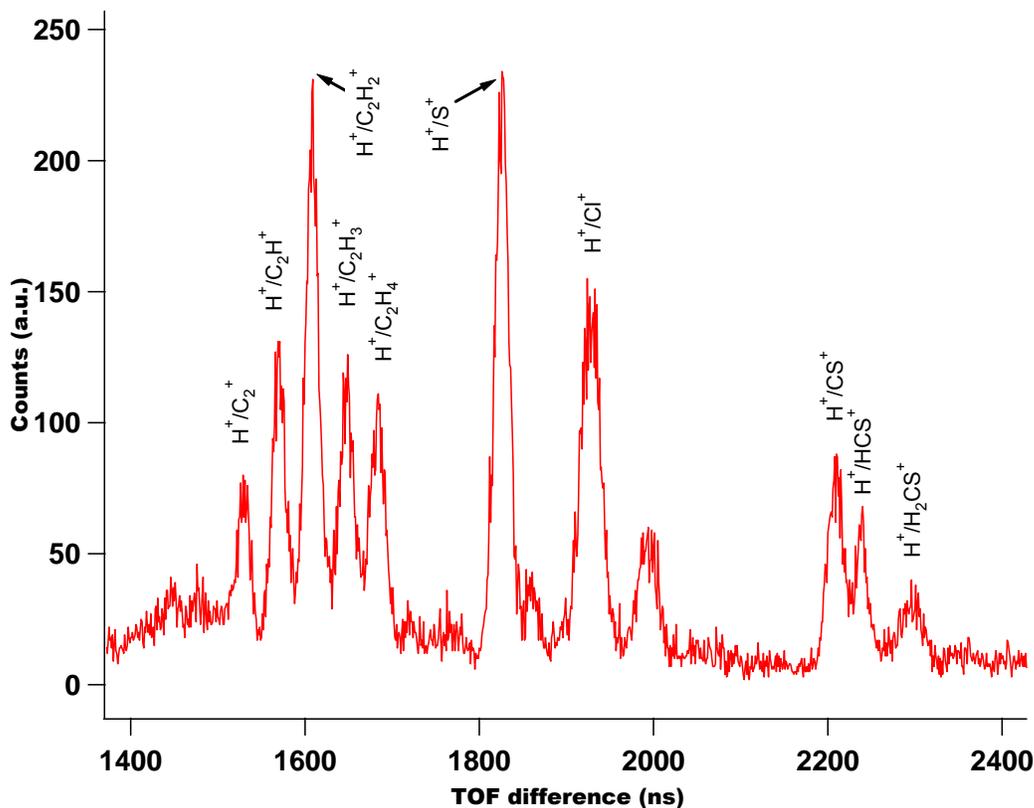


Figura 7.15. Espectro PIPICO del $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ tomado a 165,8 eV de energía.

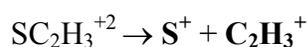
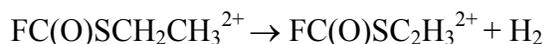
Mecanismos disociativos para la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$

A continuación describiremos las islas de coincidencias mas detectadas observadas para la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$. Estos estudios se corresponden con la energía de la resonancia principal observada a 165,7 eV en el espectro de rendimiento total de iones. Para cada isla de coincidencia se evaluará un posible mecanismo fotoevolutivo.

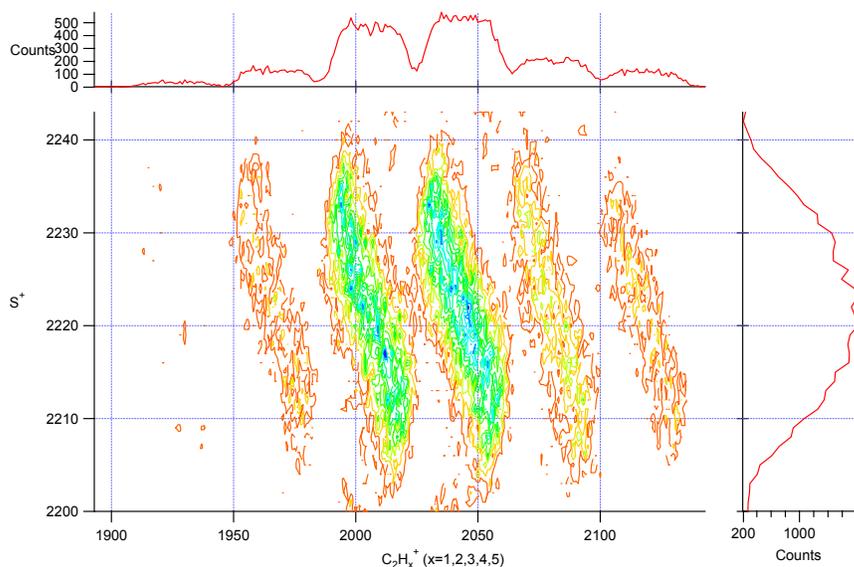
Coincidencia entre los iones C_2H_3^+ ($m/z=27$) y S^+ ($m/z=32$). Esta isla corresponde a la señal más intensa observada en los espectros PEPICO en el rango de energías que comprende el borde de absorción del nivel 2p del S. La pendiente determinada experimentalmente de -0,87, visualizada en la Figura 7.16, y su forma de paralelogramo

7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

indican que un mecanismo de Separación de Carga Diferida sería el correcto para su interpretación:



Si bien este mecanismo es acorde para interpretar la coincidencia observada en el espectro, no pueden descartarse otros mecanismos que estén en competición con el propuesto.



Area=46584
Max counts=52

Figura 7.16. Contorno para las islas de coincidencia entre los pares de iones C_2H_x^+ ($x=1-5$)/ S^+ derivado del espectro PEPIICO tomado a 165,7 eV de energía.

Coincidencia entre los iones C_2H_3^+ ($m/z=27$) y OCS^+ ($m/z=60$). Esta coincidencia se puede observar en la Figura 7.17 en la cual se muestra un gráfico de contornos para la región del espectro PEPIICO donde aparece esta coincidencia. Un mecanismo que se adapta

correctamente a la isla de coincidencia es aquel denominado Decaimiento Secundario de cuatro cuerpos en competición (SDC) para el cual la energía cinética liberada en la expulsión de un fragmento neutro es despreciable. La pendiente teórica esperada para este mecanismo es igual a -0,8 en un muy buen acuerdo con la pendiente experimental de -0,84.

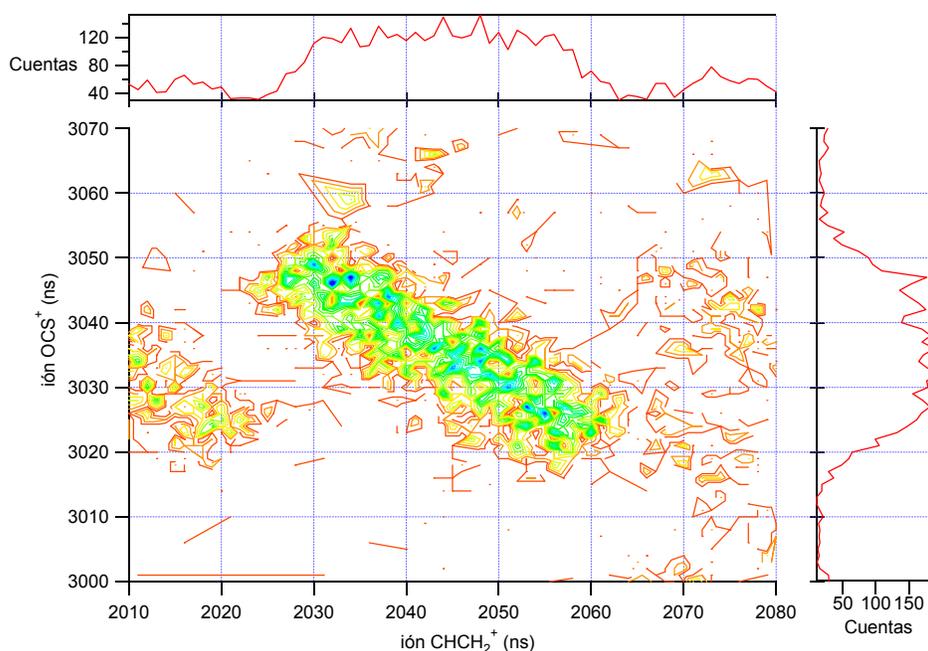
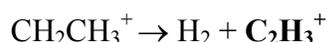
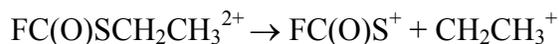
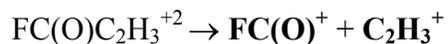
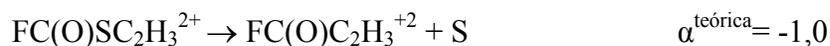
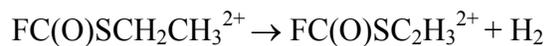


Figura 7.17 Contorno para las islas de coincidencia entre el par de iones $\text{C}_2\text{H}_3^+/\text{OCS}^+$ derivado del espectro PEPIICO tomado a 165,7 eV de energía.

Coincidencia entre los iones C_2H_3^+ ($m/z=27$) y FCO^+ ($m/z=47$). Esta coincidencia puede entenderse a través de un mecanismo de Separación de Carga Diferida (DCS) de cuatro cuerpos, para el cual se espera una pendiente de -1,0, en buen acuerdo con la observada experimentalmente en la Figura 7.18 de -1,2.

7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p



Sin embargo, el mecanismo denominado Decaimiento Secundario seguido de una Separación de Carga Diferida (SDDCS) podría también ser propuesto, para el cual la pendiente esperada es cercana a -1,07.

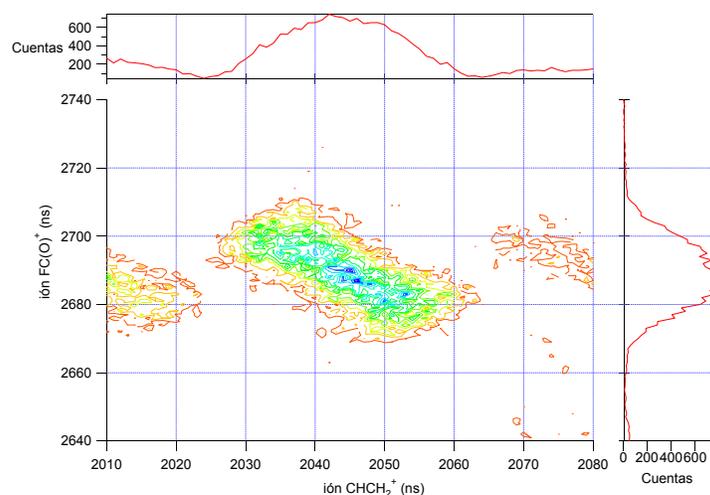
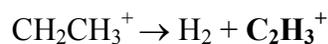
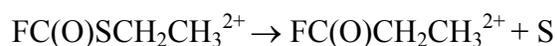
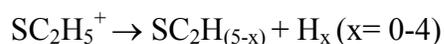
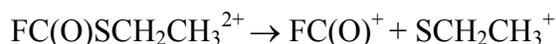


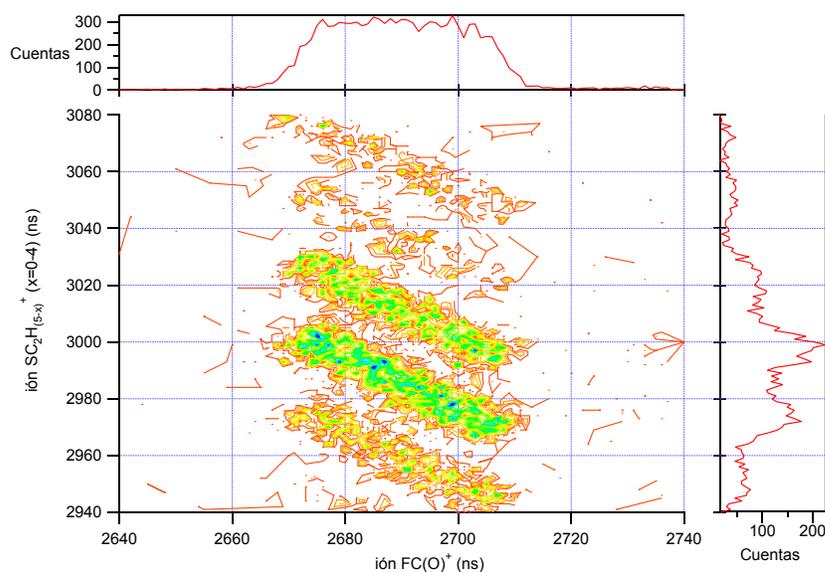
Figura 7.18 Contorno para las islas de coincidencia entre el par de iones $\text{C}_2\text{H}_3^+/\text{FCO}^+$ derivado del espectro PEPIICO tomado a 165,7 eV de energía.

7.3. Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

Coincidencia entre los iones FCO^+ ($m/z=47$) y $SC_2H_x^+$ ($x=1-5$). En la Figura 7.19 se muestran las diferentes islas de coincidencias entre los iones $FC(O)^+$ y $SC_2H_x^+$ ($x=1-5$). Las dos islas más intensas corresponden al par de iones $FC(O)^+/SC_2H_3^+$ y $FC(O)^+/SC_2H_2^+$, los cuales son observados con una pendiente experimental $-1,0$. Estas coincidencias pueden explicarse a través del siguiente mecanismo simple que involucra en primera instancia la ruptura del enlace covalente C-S:



Las islas correspondientes a la serie SC_2H_x ($x=0-4$) que implican la pérdida sucesiva de átomos de H muestran leves cambios en las pendientes, con lo cual sugiere que los mecanismos involucrados en la serie serían de características similares.



Area=11208
Max counts=18

Figura 7.19 Contorno para las islas de coincidencia entre el par de iones $FCO^+/SCH_2H_5^+$ ($x=1-5$) derivado del espectro PEPICO tomado a 165,7 eV de energía.

7.4 Conclusiones

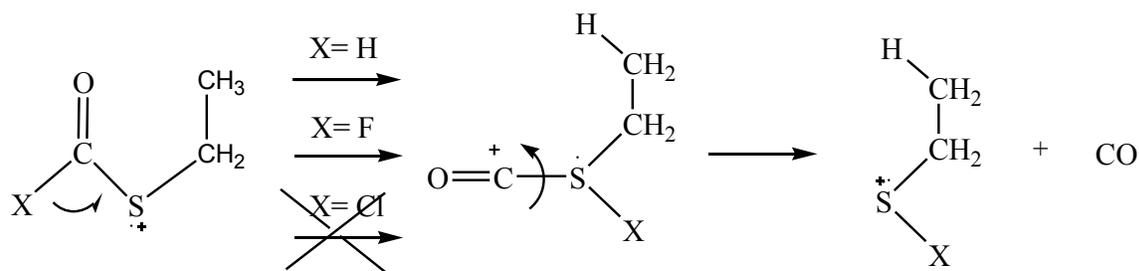
El estudio detallado en fase gaseosa de las fragmentaciones iónicas de las especies de fórmula general $\text{XC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) a partir de excitaciones electrónicas en la región de valencia y de capas internas (S 2p y Cl 2p) ha sido realizado usando técnicas de multicoincidencias basadas en espectrometría de tiempo de vuelo y radiación sincrotrón como fuente fotónica. Mas aún, los espectros PES fueron analizados y las estructuras electrónicas de valencia fueron determinadas.

Las primeras bandas observadas en los espectros fotoelectrónicos son asociadas con ionizaciones desde electrones formalmente localizados en los orbitales $n_\pi(\text{S})$, $n_\sigma(\text{O})$, $n(\text{Cl})$, $n(\text{F})$ y $\pi_{\text{C=O}}$, demostrando la importancia del grupo $-\text{SC(O)}$ - en las propiedades electrónicas de capas externas.

En la región de valencia, los espectros PEPICO muestran la formación de tres iones principales. Tanto el ión molecular como el fragmento iónico $\text{C(O)SCH}_2\text{CH}_3^+$ ($m/z=89$) dominan la producción de iones en esta región baja de energía. La intensidad del tercer fragmento identificado como CH_2CH_3^+ se incrementa fuertemente cuando la energía fotónica incidente es superior a 13,4 eV. Este fragmento es formado por la pérdida inductiva de la molécula neutra OCS desde el catión $\text{C(O)SCH}_2\text{CH}_3^+$.

Diferentes mecanismos de disociación han sido propuestos para explicar las fragmentaciones iónicas generadas luego de la excitación de especies simple y doblemente cargadas. La decarbonilación de la especie $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ observada en la región de valencia ha sido interpretada a través de un mecanismo que sugiere una reorganización intramolecular y la formación de especies β -distónicas. Si bien el proceso fue observado para las especies $\text{HC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, este permanece ausente en todo el

rango de energías estudiado para el $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$. Tanto en la región de valencia como de capas internas no se observa al ión $\text{ClSCH}_2\text{CH}_3^+$ producto de la pérdida de CO desde el ión molecular. Una explicación que fundamenta la observación anterior podría estar relacionado con la velocidad relativamente lenta en la migración de átomos pesados, como el cloro, para la formación del intermediario “sulfurano”. A continuación se muestra un esquema aclarativo.



Por otro lado, cuando la energía fotónica es suficientemente elevada como para ionizar electrones en las regiones del S 2p y Cl 2p la fragmentación iónica originada desde el ión molecular doblemente cargado produce preferentemente al ión C_2H_3^+ . El mecanismo para la formación de esta especie posiblemente involucre la pérdida del fragmento molecular H_2 desde el grupo etilo de la especie excitada. De hecho, el análisis de la forma y de la pendiente de las islas de coincidencias de los espectros PEPIICO permite postular una serie de mecanismos disociativos en los cuales el ión C_2H_3^+ es formado junto con H_2 . Algunos mecanismos de cuatro cuerpos fueron propuestos para explicar este tipo de coincidencias, entre ellos: Separación de Carga Diferida, DCS, ($\text{C}_2\text{H}_3^+/\text{S}^+$), Decaimiento Secundario luego de una Separación de Carga Diferida, SDDCS, ($\text{C}_2\text{H}_3^+/\text{Cl}^+$ y $\text{C}_2\text{H}_3^+/\text{ClC(O)}^+$) y Decaimiento Secundario en Competición, DSC, ($\text{C}_2\text{H}_3^+/\text{OCS}^+$).

7.5 Referencias

- (1) Le, H. T.; Nguyen, T. L.; Lahem, D.; Flammang, R.; Nguyen, M. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1, 755.
- (2) Flammang, R.; Lahem, D.; Nguyen, M. T. *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 9818.
- (3) Flammang, R.; Nguyen, M. T.; Bouchoux, G.; Gerbaux, P. *Int. J. Mass Spectrometry* 2000, 202, A8.
- (4) IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.
- (5) Bouma, W. J.; Nobes, R. H.; Radom, L. J. *Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 1743.
- (6) Terlouw, J. K.; Heerma, W.; Dijkstra, G. *Org. Mass Spectrom.* 1981, 16, 326.
- (7) Stirk, K. G.; Kenttamaa, H. I. *J. Phys. Chem. A* 1992, 96, 5272.
- (8) Geronés, M.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Cavasso Filho, R. L.; Della Védova, C. *O. J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 12353.
- (9) Geronés, M.; Erben, M. F.; Ge, M.; Cavasso Filho, R. L.; Romano, R. M.; Della Védova, C. *O. J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 8049.
- (10) Geronés, M.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Cavasso Filho, R. L.; Della Védova, C. *O. J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 7498.
- (11) Deleuze, M. S.; Pang, W. N.; Salam, A.; Shang, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 4049.
- (12) Deleuze, M. S.; Knippenberg, S. J. *Chem. Phys.* 2006, 125, 104309.

-
- (13) Morini, F.; Knippenberg, S.; Deleuze, M. S.; Hajgato, B. J. *Phys. Chem. A* 2010, 114, 4400.
- (14) Ulic, S. E.; Coyanis, E. M.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *Spectrochim. Acta* 1998, A54, 695.
- (15) Erben, M. F.; Della Védova, C. O. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 3740.
- (16) Erben, M. F.; Della Védova, C. O. *Helv. Chim. Acta* 2003, 86, 2379.
- (17) Nagata, S.; Yamabe, T.; Fukui, K. *J. Phys. Chem.* 1975, 79, 2335.
- (18) Jones, D.; Dal Colle, M.; Distefano, G.; Ruiz Filho, R.; Olivato, P. R. *J. Organomet. Chem.* 2001, 625, 121.
- (19) Geronés, M.; Downs, A. J.; Erben, M. F.; Ge, M.; Romano, R. M.; Yao, L.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 5947
- (20) Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Nichols, J. A.; Heryadi, D.; Yeager, D. L.; Golab, J. T. *Int. J. Quantum Chem.* 1996, 60, 29.
- (21) Chiu, S.-W.; Cheung, Y.-S.; Ling Ma, N.; Li, W.-K.; Ng, C. Y. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 1998, 452, 97.
- Erben, M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 3938.
- (22) Geronés, M.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2007, 155, 64.
- (23) Erben, M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 304.
- (24) Erben, M. F.; Geronés, M.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 875.
- (25) Erben, M. F.; Geronés, M.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 8062.

7.5 Referencias

- (26) Geronés, M.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Yao, L.; Ge, M. J. *Phys. Chem. A* 2008, 112, 2228.
- (27) Geronés, M.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Cavasso Filho, R. L.; Della Védova, C. *O. J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 2571.
- (28) Deleuze, M. S. *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 7012.
- (29) Svensson, S.; Naves de Brito, A.; Keane, M. P.; Correia, N.; Karlsson, L. *Phys. Rev. A* 1991, 43, 6441–6443.
- (30) Cortés, E.; Erben, M. F.; Geronés, M.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 564.
- (31) Cortés, E.; Erben, M. F.; Geronés, M.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 564.
- (32) Lessard, R.; Cuny, J.; Cooper, G.; Hitchcock, A. P. *Chem. Phys.* 2007, 331, 289.
- (33) Cortés, E.; Della Védova, C. O.; Geronés, M.; Romano, R. M.; Erben, M. F. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 9624.
- (34) Thissen, R.; Simon, M.; Hubin-Franskin, M.-J. *J. Chem. Phys.* 1994, 101, 7548.
- (35) Dudley H. Williams, G. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 6753–6755.
- (36) Williams, D. H.; Hvistendahl, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 6755.
- (37) Glosík, J.; Skalský, V.; Praxmarer, C.; Smith, D.; Freysinger, W.; Lindinger, W. *J. Chem. Phys.* 1994, 101, 3792.
- (38) Villano, S. M.; Eyet, N.; Wren, S. W.; Ellison, G. B.; Bierbaum, V. M.; Lineberger, W. C. *J. Phys. Chem. A* 2009, 114, 191.
- (39) del Rio, E.; Lopez, R.; Sordo, T. L. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 6831.
- (40) Gardner, W. C. Ed. *Combustion Chemistry*, Springer: New York, 1984.
- (41) Lago, A. F.; Baer, T. *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 3036.

- (42) Laskin, J.; Lifshitz, C. J. *Mass Spectrom.* 2001, 26, 459.
- (43) Eland, J. H. D. *Mol. Phys.* 1987, 61, 725.
- (44) Simon, M.; Lebrun, T.; Martins, R.; de Souza, G. G. B.; Nenner, I.; Lavollee, M.; Morin, P. J. *Phys. Chem.* 1993, 97, 5228.
- (45) Boo, B. H.; Saito, N. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2003, 128, 119.
- (46) Montenegro, E. C.; Scully, S. W. J.; Wyer, J. A.; Senthil, V.; Shah, M. B. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2007, 155, 81.

Capítulo 8

Estructura electrónica de tiocianatos de halometilo

RSCN

En este capítulo se estudiarán las propiedades electrónicas de tiocianatos de fórmula general RSCN ($R = \text{CH}_2\text{Cl}$, CCl_3 y CCl_2F) utilizando principalmente luz sincrotrón. La estructura electrónica de la región de valencia será analizada en combinación con la técnica de espectroscopia fotoelectrónica empleando una fuente de He I. La región de capa interna en los umbrales de absorción del S 2p y Cl 2p será indagada en el rango de energías entre 160 y 210 eV, con lo cual también se estudiarán los canales fotoevolutivos que se generan luego de la excitación electrónica.

8.1 Introducción

En el capítulo 4 de la presente Tesis analizamos las características estructurales de las especies RSCN ($R = \text{CH}_2\text{Cl}$, CCl_3 y CCl_2F) mediante la técnica de difracción de rayos X a bajas temperaturas. Tanto las distancias y ángulos de enlace, como sus características conformacionales fueron esclarecidos en dichos estudios. Con el objetivo de relacionar estos estudios estructurales con la estructura electrónica de estas especies, presentaremos en este capítulo las características electrónicas de la región de valencia y de capas internas. Más específicamente, se estudiarán las excitaciones por impacto fotónico y la dinámica disociativa de las especies CH_2ClSCN , CCl_3SCN y CCl_2FSCN en las regiones de valencia y de capas internas (2p del S y Cl), utilizando radiación sincrotrón y técnicas de multicoincidencias PEPICO (Photoelectron Photoion Coincidence) y PEPIPICO (Photoelectron Photoion Photoion Coincidence). También se presentarán los estudios de la

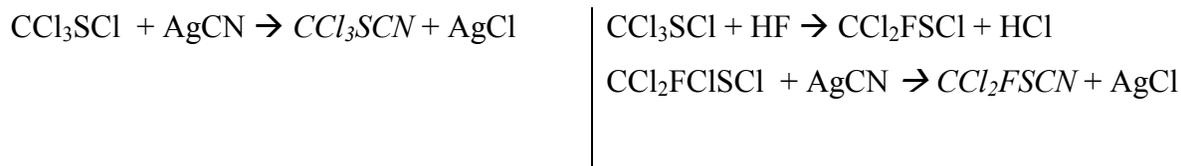
8.2 Preparación de muestra

estructura electrónica de valencia utilizando espectroscopia fotoelectrónica He(I), en combinación con cálculos químicos cuánticos incluyendo el método OVGF.

Los primeros resultados en torno a esta familia de tiocianatos fueron presentados por Hitchcock y sus colaboradores,¹ investigando la disociación iónica de la especie CH₃SCN en el umbral de absorción electrónico del nivel 2p del S. En lo que respecta a la estructura electrónica de la región de valencia, solo se presentan estudios hasta el momento de los espectros fotoelectrónicos de las especies CH₃SCN² y CH₂ClSCN³. Con el objetivo de obtener un mayor detalle al comparar las características electrónicas de la región de valencia en esta serie molecular, decidimos medir nuevamente el PES de la especie CH₂ClSCN con una mayor resolución que los espectros reportados anteriormente. En lo que respecta a las especies CCl₃SCN y CCl₂FSCN, estas no reportan estudios electrónicos, por lo que los espectros fotoelectrónicos fueron obtenidos por primera vez.

8.2 Preparación de muestra

La sustancia CH₂ClSCN fue adquirida comercialmente a través de la empresa Sigma-Aldrich. Por otro lado, las especies CCl₃SCN y CCl₂FSCN fueron sintetizadas por el Dr. Della Védova en una de sus estancias en Alemania siguiendo las siguientes ecuaciones:



Las sustancias fueron luego purificadas mediante la técnica de destilación trampa a trampa utilizando una línea de vacío, controlando su pureza mediante espectros de

infrarrojo del gas o el líquido.^{4,5} Las mismas fueron luego envasada en tubos de 6 mm de diámetro y conservadas en termos con N₂ líquido hasta su traslado al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón, Brasil o envío al Instituto de Química de la Academia de Ciencias de China, en Beijing.

8.3 Región electrónica de valencia

Debido a las investigaciones de Deleuze y Morini sobre la importancia de considerar las conformaciones moleculares para analizar correctamente las energías de ionización de las especie,⁶⁻⁸ se tendrá en cuenta el trabajo estructural llevado a cabo en el capítulo 4, y en el cual se presentan los posibles confórmeros de estas especies que podrían coexistir en equilibrio.

8.3.1 Espectro fotoelectrónico

Los espectros obtenidos mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica (PES) para las especies moleculares CH₂ClSCN, CCl₃SCN y CCl₂FSCN son mostrados en las Figuras 8.1 y 8.2.

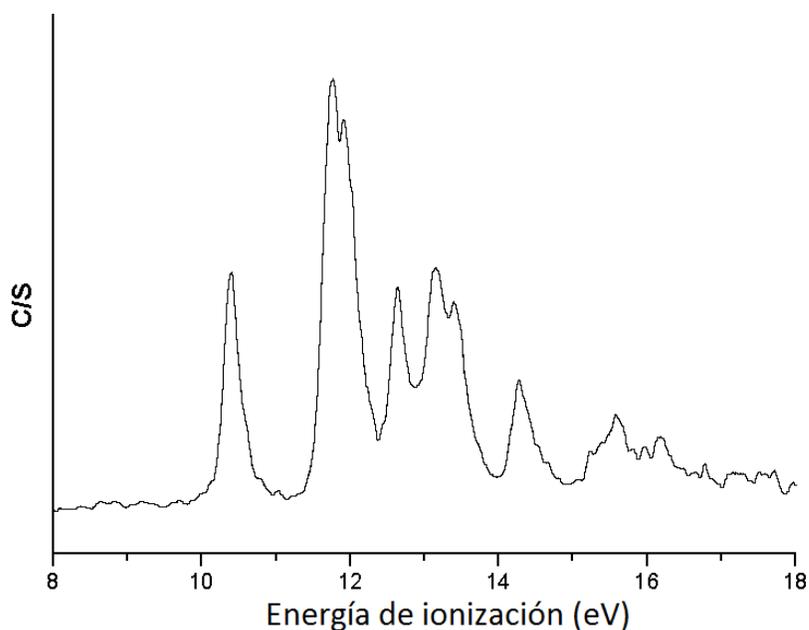


Figura 8.1. Espectro fotoelectrónico de la especie CH_2CISCN

En la Tabla 8.1 se pueden observar los valores experimentales y teóricos de las energías de ionización obtenidas para estas especies, junto con una asignación tentativa de las bandas. Las asignaciones fueron realizadas con referencia a los resultados de los cálculos OVGf/cc-pVTZ, utilizando la geometría optimizada al nivel de cálculo MP2/cc-pVTZ (se dan los valores obtenidos para los conformeros *gauche* (C_1) y *anti* (C_s) de las especies CF_2CISCN y CH_2CISCN). A pesar que la resolución experimental del PES no permite la observación de diferencias causadas por la especificidad conformacional, se obtuvo una mejor descripción, al menos cualitativa, cuando ambos conformeros fueron considerados en los cálculos teóricos realizados.

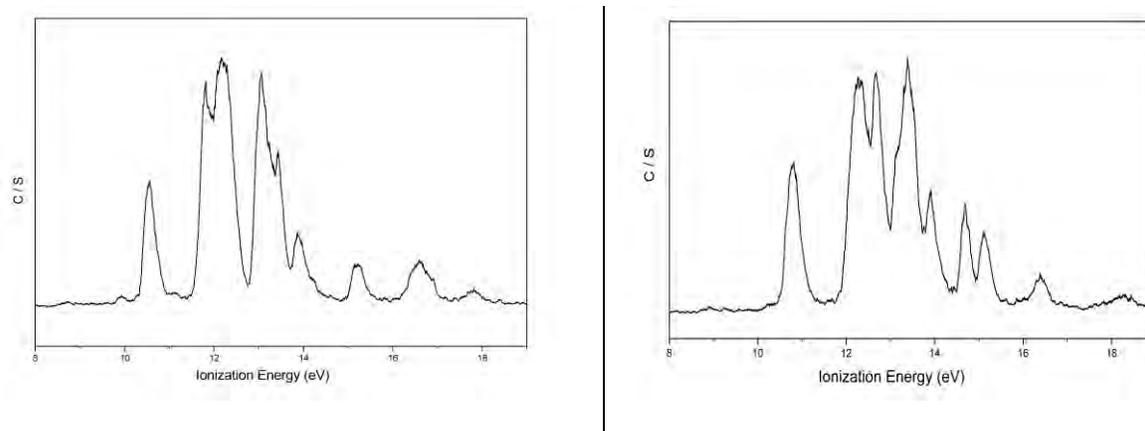


Figura 8.2. Espectros fotoelectrónicos de las especies CCl_3SCN (izquierda) y CCl_2FSCN (derecha).

Del análisis detallado de los espectros experimentales en conjunto con los datos químico-cuánticos, se desprende que la primer banda en esta serie de tiocianatos, puede ser asignada al proceso de ionización desde el orbital HOMO, el cual puede ser visualizado como un par de electrones libres formalmente localizados sobre el átomo de azufre, $n_\pi(\text{S})$. Si consideramos el primer valor de la energía de ionización de la especie CH_3SCN ,⁹ cuyo valor es 10,13 eV, se puede observar que la sustitución de hidrógenos del grupo metilo por átomos de halógenos con mayor electronegatividad, como flúor o cloro, produce un claro aumento en el valor del primer potencial de ionización. Para la serie aquí presentada, CH_3SCN , CH_2ClSCN , CCl_3SCN y CCl_2FSCN , los valores de los primeros potenciales de ionización son 10,13, 10,39, 10,55 y 10,78 eV respectivamente. Este comportamiento puede ser visualizado en la Figura 8.3, en la cual se grafican estos valores en función de la electronegatividad de grupo R.

El mismo puede extenderse al segundo y tercer potencial de ionización, para los cuales los procesos de excitación electrónica y posterior ionización son asignados a electrones eyectados desde orbitales no enlazantes predominantemente localizados sobre el

8.3 Región electrónica de valencia

átomo de cloro. Para el caso de la especie CH_2ClSCN , el segundo y tercer potencial de ionización son observados a 11,72 y 11,93 eV, mientras que para el CCl_3SCN estas bandas aparecen a 11,78 y 12,18 eV respectivamente. En la Figura 8.4 se pueden observar una representación de los orbitales moleculares ocupados de más alta energía, a partir de los cuales se producen las ionizaciones para la serie de moléculas aquí presentada.

Por otra parte, los procesos de ionización desde los orbitales pertenecientes al sistema $\pi(\text{CN})$ son observados a mayores valores de energías. Sólo para el caso del CH_2ClSCN , este proceso puede asignarse con confianza a la cuarta banda observada en el espectro a 12,60 eV de energía.^{10,11}

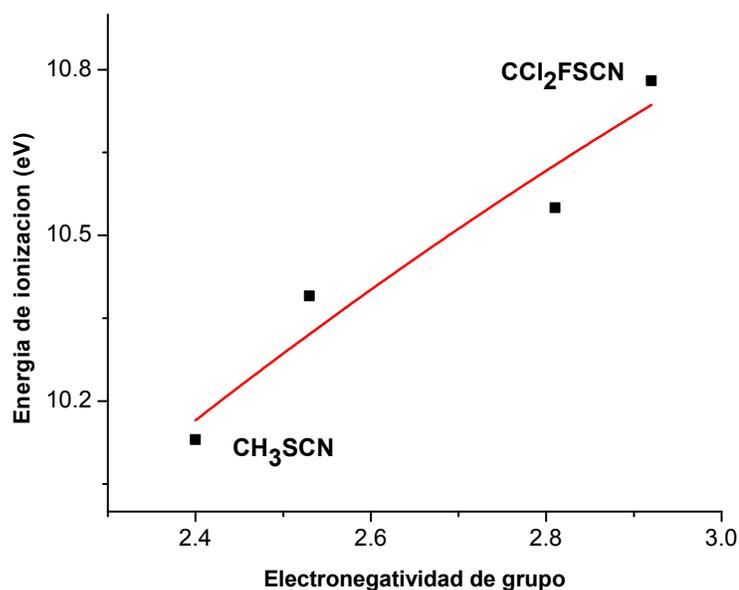


Figura 8.3. Representación esquemática del primer potencial de ionización de las especies RSCN ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{Cl}, -\text{CCl}_3$ y $-\text{CCl}_2\text{F}$) en función de la electronegatividad del grupo R.

Tabla 8.1. Energías de ionización experimental y teóricas (OVGF/cc-pVTZ) de las especies CH_2CISCN , CCl_3SCN y CCl_2FSCN , obtenidas mediante espectroscopía fotoelectrónica de HeI.

CH_2CISCN			CCl_3SCN			CCl_2FSCN				
Exp.	Teórico		Asignación	Exp.	Teórico	Asignación	Exp.	Teórico		Asignación
	Gauche	Anti						Gauche	Anti	
10,39	10,24	10,22	$n_\pi(\text{S})$	10,55	10,50	$n_\pi(\text{S})$	10,78	10,70	10,73	$n_\pi(\text{S})$
11,72	11,60	11,76	$n_\pi(\text{Cl})$	11,78	11,76	$n_\pi(\text{Cl})$	12,24	11,97	12,22	$n_\sigma(\text{Cl})$
11,93	11,91	12,15	$n_\sigma(\text{Cl})$	12,18	11,99	$n_\pi(\text{Cl})$		12,29	12,26	$n_\pi(\text{Cl})$
12,60	12,48	12,63	$\pi_2(\text{CN})$		12,18	$n_\sigma(\text{Cl})$		12,38	12,67	$n_\pi(\text{Cl})$
13,21	13,38	13,43	$\pi_1(\text{CN})$		12,20	$n_\sigma(\text{Cl})$	12,67	12,99	13,07	$n_\sigma(\text{Cl})$
13,45	13,61	13,62	$\sigma(\text{CN})$	13,05	13,05	$n_\pi(\text{Cl})$	13,38	13,28	13,55	$\pi(\text{CN})$
14,26	14,30	14,45	$\sigma(\text{CH})$		13,10	$n_\sigma(\text{Cl})$	13,92	13,93	14,14	$\pi(\text{CN})$
15,58	15,72	15,20		13,43	13,15	$\pi(\text{CN})$	14,80	14,27	14,40	$n_\sigma(\text{F})$
				13,88	14,07	$\pi(\text{CN})$	15,10	15,25	15,39	$n_\sigma(\text{F})$

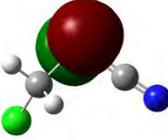
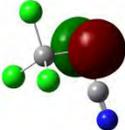
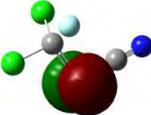
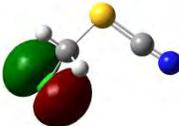
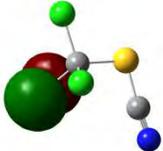
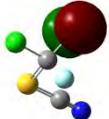
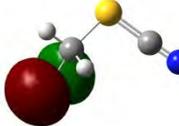
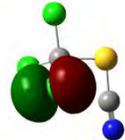
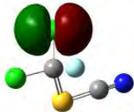
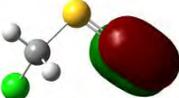
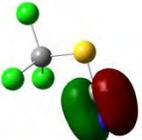
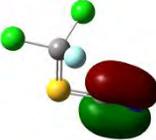
CH ₂ CISCN	CCl ₃ SCN	CCl ₂ FSCN	Asignación
			$n_{\pi}(S)$
			$n_{\pi}(Cl)$
			$n_{\sigma}(Cl)$
			$\pi(CN)$

Figura 8.4. Representación gráfica de los orbitales moleculares ocupados de más alta energía para las moléculas CH₂CISCN, CCl₃SCN y CCl₂FSCN.

8.3.2 Procesos de fotoionización y fotodisociación

Uno de los principales objetivos del estudio integral de esta serie molecular es analizar los posibles canales de fotoionización y fotodisociación como consecuencia de la irradiación de energía, que en este caso incluyen los primeros potenciales de ionización en la región de valencia. En este sentido se analizarán los espectros de masa por tiempo de vuelo formados en la región de energía entre 11,1 y 21,0 eV, los cuales se forman a raíz de

las coincidencias entre un electro y un ión producidos en un mismo evento fotodisociativo (“Photoelectro Photoion Coincidence”, PEPICO).

Procesos observados para la especie CH₂ClSCN

Los espectros de masa de tiempo de vuelo de la especie CH₂ClSCN irradiada con fotones de energía seleccionados en el rango de 12,0 a 20,0 eV son mostrados en la Figura 8.5. El primer espectro obtenido con fotones de 12,0 eV, está dominado por 3 señales intensas. El ión molecular es claramente observado a 107 uma/q, junto con los fragmentos iónicos CH₂SCN⁺ y CH₂Cl⁺ a 72 y 49 uma/q respectivamente. Se puede visualizar en los espectros la típica distribución isotópica debido a la presencia del ³⁵Cl y ³⁷Cl. Este patrón de fragmentaciones iniciada desde el ión molecular se mantiene durante la región de valencia, observándose pequeñas contribuciones de HCS⁺ y SCN⁺ a energías fotónicas más elevadas. En la Tabla 8.2 se pueden observar las segmentaciones que dominan esta región de valencia, junto con el área correspondiente a cada señal. En los espectros se pueden advertir señales a m/z= 28 y 32, las cuales son probablemente contribuciones de aire en la muestra o, en forma más factible, pérdidas de vacío no detectadas. Estas señales no aparecen en el espectro tomado a 12,0 eV, energía aún insuficiente para provocar la ionización de las moléculas de oxígeno y nitrógeno.

8.3 Región electrónica de valencia

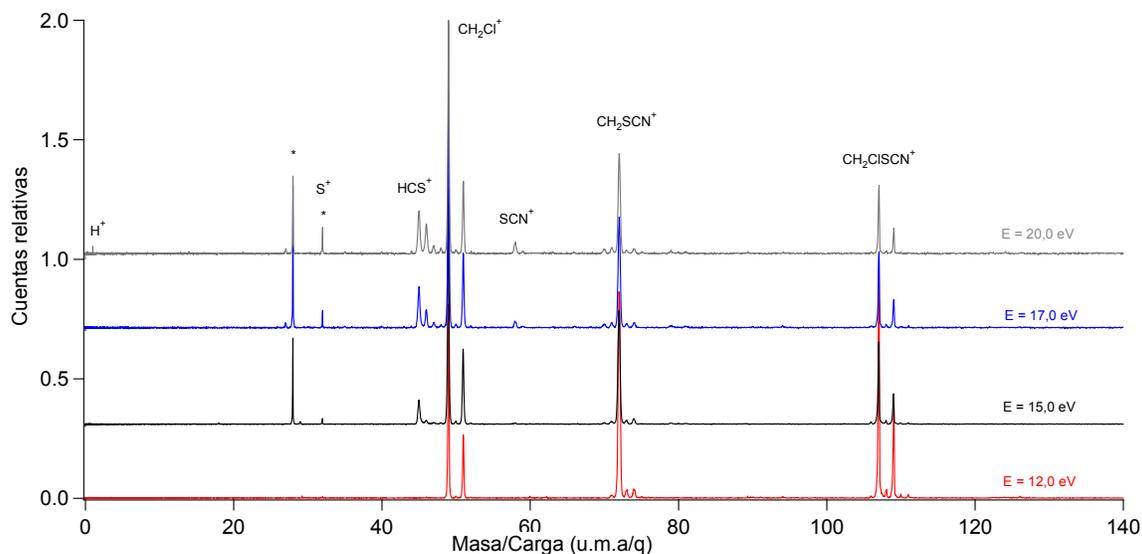


Figura 8.5. Espectros PEPICO de la especie CH_2ClSCN tomados a energías fotónicas seleccionadas en la región de valencia. Las señales con asterisco podrían ser originadas por trazas de N_2^+ y O_2^+ .

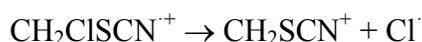
El ión molecular simplemente cargado $\text{CH}_2\text{ClSCN}^+$ es observado en todo el rango de energías, produciéndose una disminución clara de su intensidad cuando se aumenta la energía utilizada para la ionización. A 12,0 eV de energía sólo unos pocos estados catiónicos pueden ser alcanzados, sin embargo el aumento de la energía incidente causa que más estados excitados puedan alcanzar poblaciones significativas. Siguiendo la asignación propuesta en la Tabla 8.1, los pares libres formalmente localizados sobre los átomos de azufre y cloro están involucrados en el fenómeno ionizante.

Tabla 8.2. Señales iónicas integradas de los espectros PEPICO obtenidos en las energías correspondientes a la región de valencia para la serie de moléculas RSCN (R= CH₂Cl, CCl₃ y CCl₂F).

CH ₂ CISCN						CCl ₃ SCN						CCl ₂ FSCN					
m/z	Ión	Energía (eV)				m/z	Ión	Energía (eV)				m/z	Ión	Energía (eV)			
		12,0	15,0	17,0	20,0			11,1	12,0	15,0	17,0			11,2	14,0	16,0	
45	HCS ⁺	-	8,3	11,0	11,9	58	SCN ⁺			2,5	3,9	58	SCN ⁺			3,5	
46	H ₂ CS ⁺	-	-	5,1	8,7	79	CICS ⁺			7,8	7,9	63	FCS ⁺			7,9	
49	R ⁺	32,7	53,2	48,0	44,6	82	CCl ₂ ⁺			--	15,4	79	CICS			9,8	
58	SCN ⁺	-	-	3,2	4,9	117	R ⁺	100	74,5	49,9	40,4	101	R ⁺	64,2	56,4	44,9	
72	(M-Cl) ⁺	36,4	24,0	19,6	17,3	140	(M-Cl) ⁺		25,5	39,8	32,4	124	(M-Cl) ⁺	28,5	43,6	33,9	
107	M ⁺	30,9	14,5	13,0	12,6							159	M ⁺	7,35	-	-	

8.3 Región electrónica de valencia

La disociación iónica en esta región de energía puede ser cualitativamente entendida en términos de un estado catiónico alcanzado luego de la absorción fotónica, produciéndose una posterior ruptura de un enlace covalente desde el ión molecular $\text{CH}_2\text{ClSCN}^+$. Por ejemplo, la fragmentación del enlace covalente C-S, conduce exclusivamente a la formación del ión CH_2Cl^+ , con una menor contribución del fragmento cargado SCN^+ a energías superiores a 17,0 eV. En relación a la formación del ión CH_2SCN^+ , el cual podría ser formado desde la ionización de los pares libres del átomo de cloro en el ión molecular, afectando la distribución electrónica alrededor del grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$, se postula la ruptura del enlace C-Cl produciéndose la expulsión del átomo de cloro como fragmento neutro:

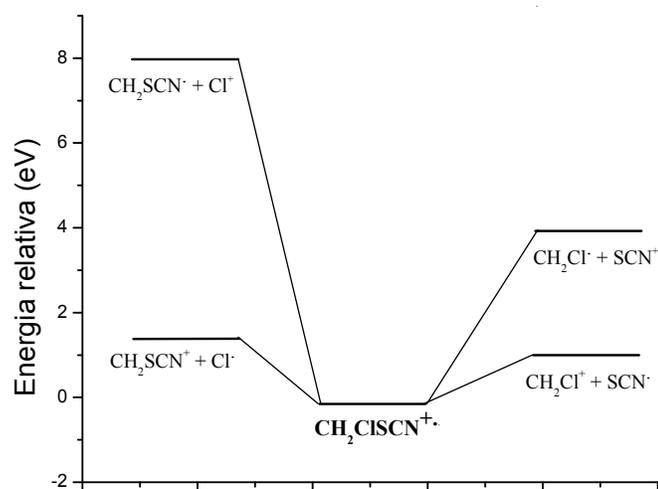


El espectro de masa por impacto electrónico de 70 eV de la especie CH_2ClSCN está disponible en la literatura,¹² sirviendo de comparación para nuestros resultados. Los espectros producidos por impacto de electrones y fotones son muy similares: el ión CH_2Cl^+ es el más abundante en ambos espectros, con señales intensas para el ión molecular y para el $(\text{M}-35)^+$. En el espectro de impacto electrónico los iones HCS^+ y SCN^+ son también observados con menores abundancias, alcanzando solo el 7 y 3 % respectivamente.

En el esquema 1 se muestra el perfil de energías calculado (UB3LYP/6-311++G**) para la fotodisociación de esta especie. Los cálculos predicen que el canal disociativo que menor energía requiere es la ruptura del enlace C-S desde el catión radical $\text{CH}_2\text{ClSCN}^+$ para la formación de la especie CH_2Cl^+ , seguido por el canal fotodisociativo que involucra la ruptura del enlace C-Cl para la formación de CH_2SCN^+ . Estos cálculos están en muy buen acuerdo con lo observado experimentalmente en los espectros PEPICO. La

fotofragmentación que deriva en la formación del catión SCN^+ puede ser observada con claridad a 17,0 eV de energía.

Esquema 1. Perfil de energías de la especie $\text{CH}_2\text{ClSCN}^+$ calculado teóricamente con el nivel de aproximación UB3LYP/6-311++G**.



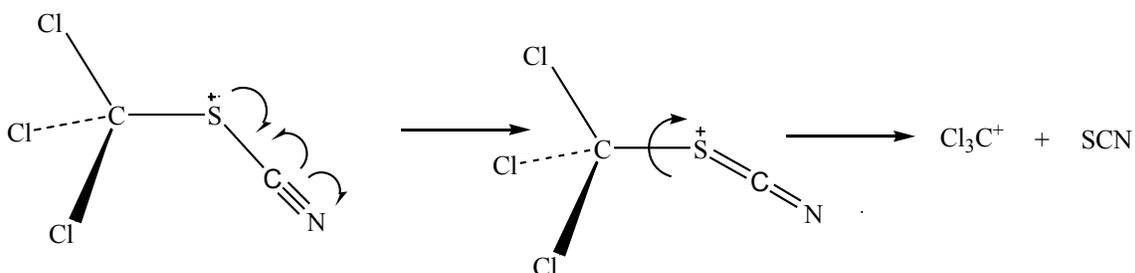
Procesos observados para la especie CCl_3SCN

En la Figura 8.6 se muestran los espectros PEPICO a las energías fotónicas seleccionadas, en los cuales se realiza la asignación iónica correspondiente. Los iones emergentes, junto con los valores relativos de las áreas integradas bajo las señales, son mostrados en la Tabla 8.2.

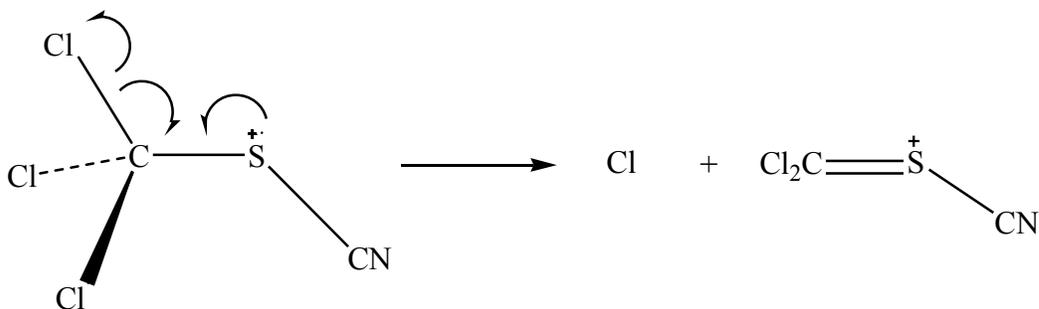
Una característica común en los espectros PEPICO aquí presentados es la ausencia absoluta del ión molecular CCl_3SCN^+ , el cual ya no es observado a 11,2 eV de energía. En este primer estadio experimental se favorece la formación de la especie cargada Cl_3C^+ , por lo que se expulsaría desde el ión molecular el fragmento neutro $-\text{SCN}$ (ver esquema 2). El

8.3 Región electrónica de valencia

estudio teórico del perfil de energías para las posibles fragmentaciones de esta especie, discutido más abajo, concuerda con esta observación experimental. El siguiente canal fotodisociativo que se observa a tan solo 12,0 eV de energía es la formación de la especie catiónica CCl_2SCN^+ , cuya abundancia relativa es de aproximadamente el 25 % del total (ver esquema 3). Estos dos canales fotodisociativos mencionados dominan la región de valencia, observándose claramente la típica distribución isotópica debido a la presencia del ^{35}Cl y ^{37}Cl . Otras especies sólo son visualizadas apreciablemente a 17,0 eV de energía: Cl_2C^+ (82 uma/q), ClCS^+ (79 uma/q) y SCN^+ (58 uma/q).



Esquema 2. Fotodisociación tipo α sobre el enlace S-CN seguido de una ruptura inductiva en el enlace C-S del catión-radical CCl_3SCN^+ , para la formación del catión Cl_3C^+ .



Esquema 3. Fotodisociación tipo α sobre el enlace Cl-C del catión-radical CCl_3SCN^+ para la formación del catión CCl_2SCN^+ .

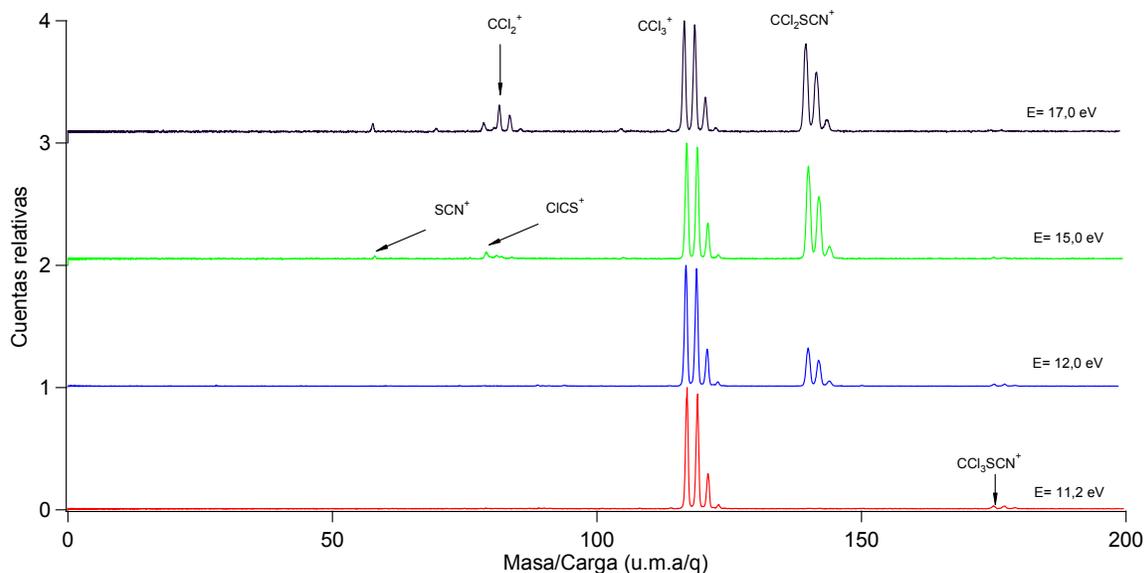


Figura 8.6. Espectros PEPICO de la especie CCl_3SCN tomados a energías fotónicas seleccionadas en la región de valencia.

Procesos observados para la especie CCl_2FSCN

Los espectros de masa por tiempo de vuelo de la especie CCl_2FSCN irradiados con fotones correspondientes a la región de valencia son mostrados en la Figura 8.7. Cuando irradiamos con fotones de 11,2 eV de energía podemos observar la formación estadística de los iones CClFSCN^+ y CCl_2F^+ . Estas dos fragmentaciones dominan la zona baja, observándose pequeñas contribuciones de los iones SCN^+ , FCS^+ y CICS^+ a 16,0 eV de energía. En la Tabla 8.2 se listan los porcentajes relativos de abundancia de estos iones a las energías seleccionadas. El ión molecular es detectado con su correspondiente distribución isotópica a tan solo a 11,2 eV.

8.3 Región electrónica de valencia

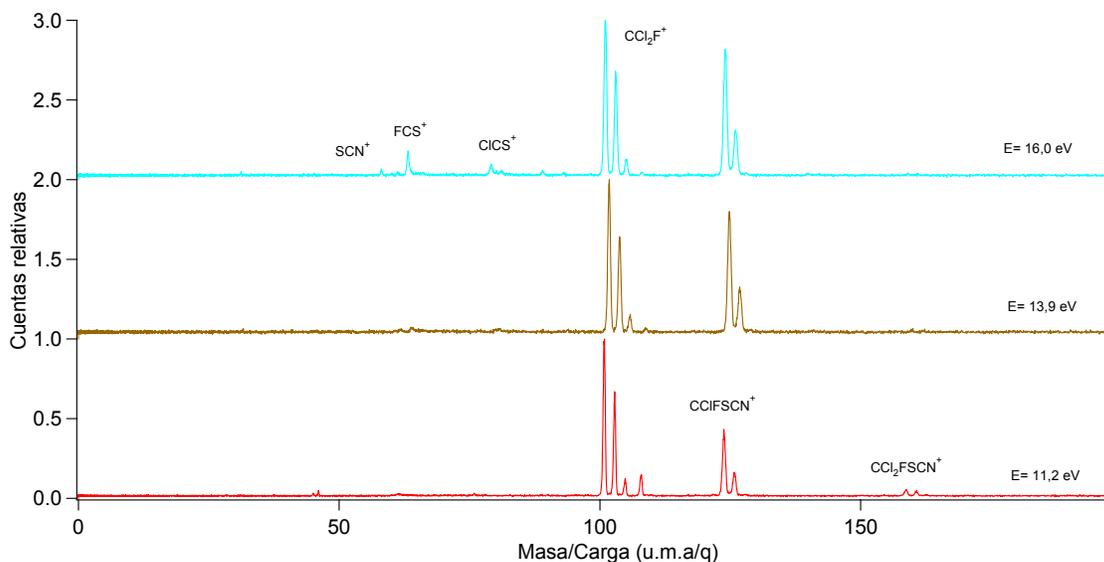
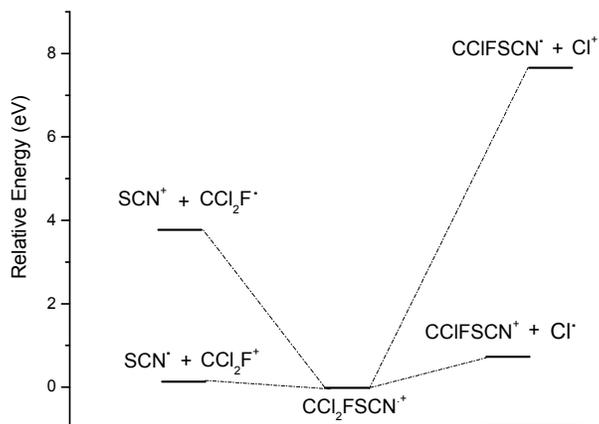


Figura 8.7. Espectros PEPICO de la especie CCl_3SCN tomados a energías fotónicas seleccionadas en la región de valencia.

El cálculo del perfil de energías coincide con la observación experimental la cual revela que las fotodisociaciones más probables son las que conducen a la formación de las especies cargadas CCIFSCN^+ y CCl_2F^+ . En el esquema 5 se muestra el perfil calculado con el nivel de aproximación UB3LYP/6-311++G**

Esquema 5. Perfil de energías de la especie CCl_2FSCN calculado teóricamente con el nivel de aproximación UB3LYP/6-311++G**.



8.4 Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

8.4.1 Rendimiento total de iones (TIY)

Los espectros de rendimiento total de iones (TIY) fueron obtenidos registrando los iones totales que llegan al detector en función de un barrido de energías que involucra la zona de excitación electrónica de los umbrales de absorción del nivel 2p de los átomos de S y Cl (162-174 eV y 198-212 eV respectivamente).

Los espectros de TIY para la serie de moléculas CH_2ClSCN , CCl_3SCN y CCl_2FSCN medidos en la región del umbral de absorción del S 2p son proporcionados en la Figura 8.8. Se puede observar claramente que los espectros están dominados por 4 ó 5 señales bien definidas por debajo del umbral de ionización, el cual fue detectado alrededor de 176 eV de energía. Estas transiciones resonantes deberían corresponder a transiciones dipolo-permitidas que involucran excitaciones del electrón 2p del S hacia orbitales moleculares antienlazantes. Para el caso de la especie CH_2ClSCN y siguiendo la propuesta de asignación de las transiciones del S 2p reportadas para la especie CH_3SCN las principales bandas han sido asignadas a los estados asociados con las configuraciones ($\text{S}2\text{p}, \pi^*_{\text{SCN}}$) y ($\text{S}2\text{p}, \sigma^*_{\text{CS}}$). En particular, las bandas bien definidas observadas en el espectro pueden ser interpretadas como originadas por transiciones electrónicas involucrando el desdoblamiento spin-orbital del S 2p de la especie excitada ($2\text{p}_{1/2}$ y $2\text{p}_{3/2}$) hacia orbitales desocupados de carácter antienlazante, principalmente el LUMO π^*_{SCN} (a' y a'') y el orbital σ^*_{CS} . En cambio, para las especie CCl_3SCN y CCl_2FSCN , la asignación propuesta para la interpretación de las bandas involucra transiciones electrónicas hacia orbitales desocupados de carácter anti enlazante, principalmente $\sigma^*_{\text{Cl-C}}$ y $\sigma^*_{\text{C-S}}$.

8.4 Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

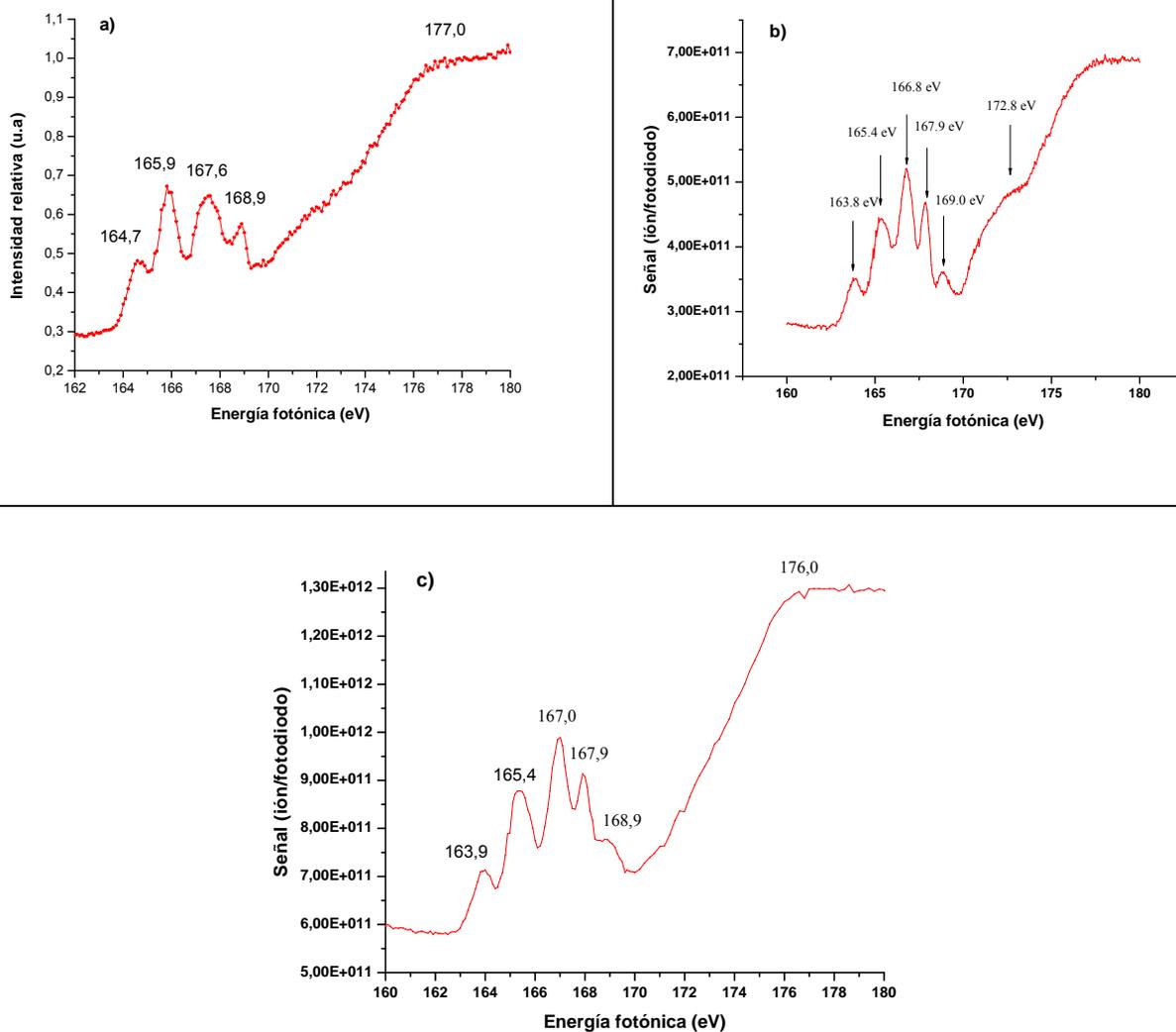


Figura 8.8. Espectros de Rendimiento Total de Iones tomados en el umbral de absorción del nivel 2p del S para la serie de moléculas RSCN. a) CH_2CISCN , b) CCl_3SCN y c) CCl_2FSCN .

En la Figura 8.9 se muestran los primeros orbitales moleculares desocupados de más baja energía de esta serie de moléculas, los cuales fueron obtenidos por cálculos químico cuánticos realizados con el nivel de aproximación MP2/6-311++G(3df).

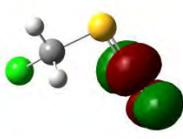
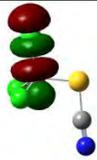
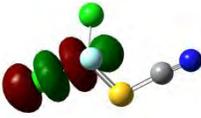
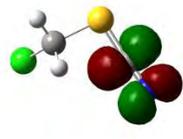
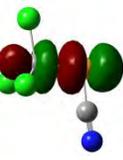
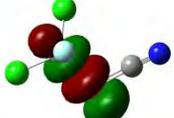
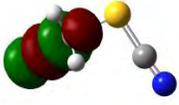
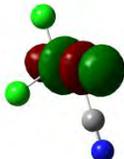
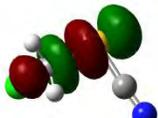
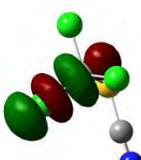
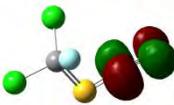
CH ₂ ClSCN	CCl ₃ SCN	CCl ₂ FSCN	Asignación
 (π^* CN)	 (σ^* _{Cl-C})	 (σ^* _{Cl-C})	LUMO
 (π^* CN)	 (σ^* _{C-S})	 (σ^* _{C-S})	LUMO +1
 (σ^* _{C-Cl})	 (σ^* _{Cl-C})	 (σ^* _{Cl-C})	LUMO +2
 (σ^* _{C-S})	 (σ^* _{Cl-C})	 (π^* _{SCN})	LUMO +3

Figura 8.9. Caracteres de los primeros 5 orbitales moleculares desocupados de más baja energía para las especies CH₂ClSCN, CCl₃SCN.y CCl₂FSCN.

Los espectros de rendimiento total de iones medidos en la región correspondiente a la excitación electrónica del nivel 2p del Cl son expuestos en Figura 8.10. El espectro está caracterizado por un umbral de ionización localizado a 210,5 eV de energía, y sólo dos señales poco definidas a 200,9 y 202,7 eV. Por comparación con estudios previamente realizados para especies similares,² estas bandas pueden ser asignadas a transiciones no resueltas, involucrando el desdoblamiento espín-orbita del término 2p del Cl en los niveles 2p_{1/2} y 2p_{3/2} de la especie excitada, hacia el orbital vacante LUMO+2 (σ^* _{Cl-C}).¹³

8.4 Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

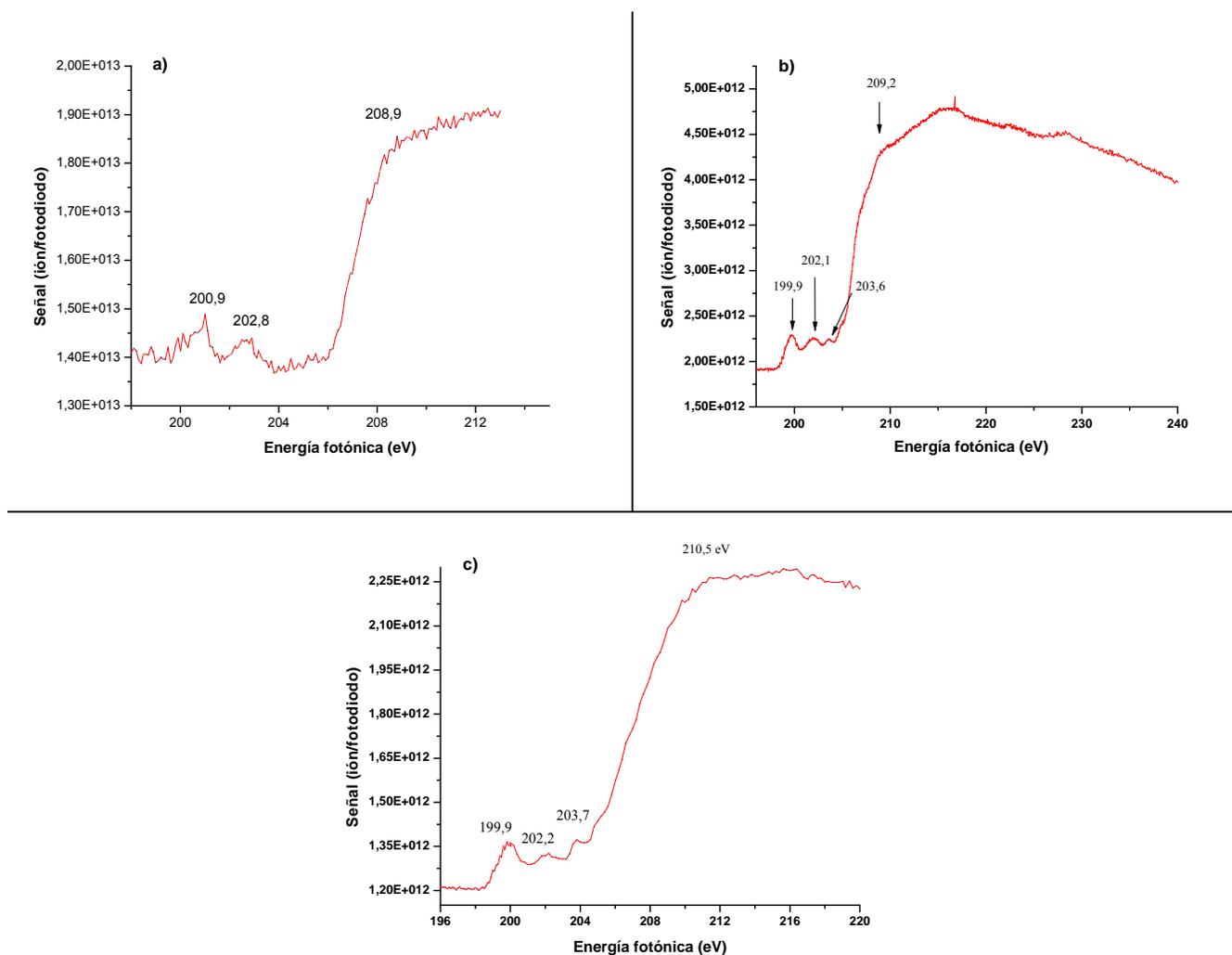


Figura 8.10. Espectros de Rendimiento Total de Iones tomados en el umbral de absorción del nivel 2p del Cl para la serie de moléculas RSCN. a) CH₂ClSCN, b) CCl₃SCN y CCl₂FSCN.

8.4.2 Espectros PEPICO

Los espectros PEPICO fueron medidos a las energías fotónicas correspondientes a los valores resonantes visualizados en los espectros de rendimiento total de iones en las regiones de energía del S 2p y Cl 2p. Con el objetivo de identificar el rol de los procesos

resonantes en las fotodisociaciones generadas, se midieron espectros a energías fotónicas por debajo (10 eV) y por encima (50 eV) del umbral de ionización. Recordemos que estos espectros corresponden al arribo de solo un ión durante un único evento fotodisociativo, por lo que se pueden tener contribuciones tanto de procesos de ionización simple como de procesos de ionizaciones múltiples, en el cual solo es detectado el ión más liviano.

Espectros PEPICO para la especie CH₂CISCN

En la Figura 8.11 se muestran los espectros PEPICO tomados en la regiones de excitación electrónica del S 2p y Cl 2p, mientras que en la Tabla 8.3 se dan los valores relativos de las áreas correspondientes a los iones generados durante los eventos fotodisociativos. Cuando el CH₂CISCN es irradiado con fotones de 155,0 eV de energía, por debajo de la excitación electrónica de niveles S 2p, se forma principalmente el ión CH₂Cl⁺ con una abundancia relativa del 19 %, en tanto que el ión SCN⁺ se forma con una intensidad del 5,1 %. Otros picos intensos observados en los espectros PEPICO corresponden a los iones S⁺, Cl⁺ y HCS⁺, con abundancias relativas de 7,3, 5,3 y 7,8 % respectivamente.

El ión HCS⁺ fue detectado continuamente en fragmentaciones iónicas de compuestos sulfurados presentando el grupo metilo, tales como ClC(O)SCH₃,¹⁴ CH₃SCN² y especialmente en la molécula FC(O)SCH₃.¹⁵ Vale la pena mencionar que el ión HCS⁺ es muy abundante en el medio interestelar según observaciones de Thaddeus en 1981,¹⁶ y el cual fuera previamente estudiado en el laboratorio por Gudeman¹⁷ y más tarde por Bogey.¹⁸ Principalmente debido a su baja energía de recombinación (reacciones de transferencia de carga inhibidas) y la alta afinidad protónica de la especie CS,¹⁹ la cual inhibe la

8.4 Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

transferencia protónica desde HCS^+ hacia la especie molecular, HCS^+ es relativamente inerte el medio interestelar por lo que puede ser detectado.²⁰

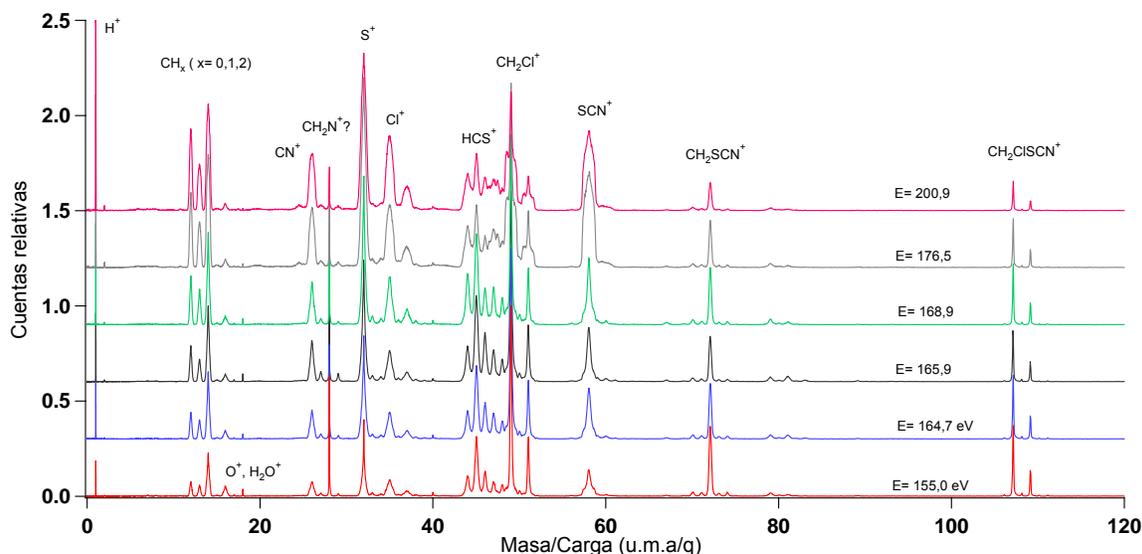


Figura 8.11. Espectros PEPICO del CH_2CISCN a energías fotónicas seleccionadas en el umbral de absorción de los niveles 2p del S y Cl. Las señales marcadas con asterisco se deben a la presencia de aire en las medidas.

Con el objetivo de evaluar las energías involucradas en los procesos de disociación de estas especies, se obtuvieron los valores de energías cinéticas liberadas (KER) en la disociación,²¹ las cuales son reportadas en la Tabla 8.3. Estos valores calculados corresponden con las energías de resonancia principales del S 2p y Cl 2p (165,9 y 200,9 eV, respectivamente). Se observa un crecimiento originado principalmente por el ensanchamiento de los picos cuando la energía fotónica utilizada es mayor. Esto constituye una correlación directa con la ocurrencia de procesos Auger de decaimiento electrónico que se favorecen con el aumento de la energía. En la Figura 8.12 se muestran los espectros PEPICO ampliados en la ventana de tiempo correspondiente al arribo del ión CH_2Cl^+ para distintas energías fotónicas, incluyendo valores de la región de valencia hasta la zona de

excitación electrónica internas en los niveles 2p del Cl. El análisis de la forma de esta señal en términos de los valores de KER asociados indica que la señal se origina por la superposición de dos contornos correspondientes a la llegada del mismo ión originado con muy diferentes energías cinéticas, relacionados con dos canales fotodisociativos diferentes. Se proponen los siguientes mecanismos de disociación que involucran los iones moleculares simple y doblemente cargados:

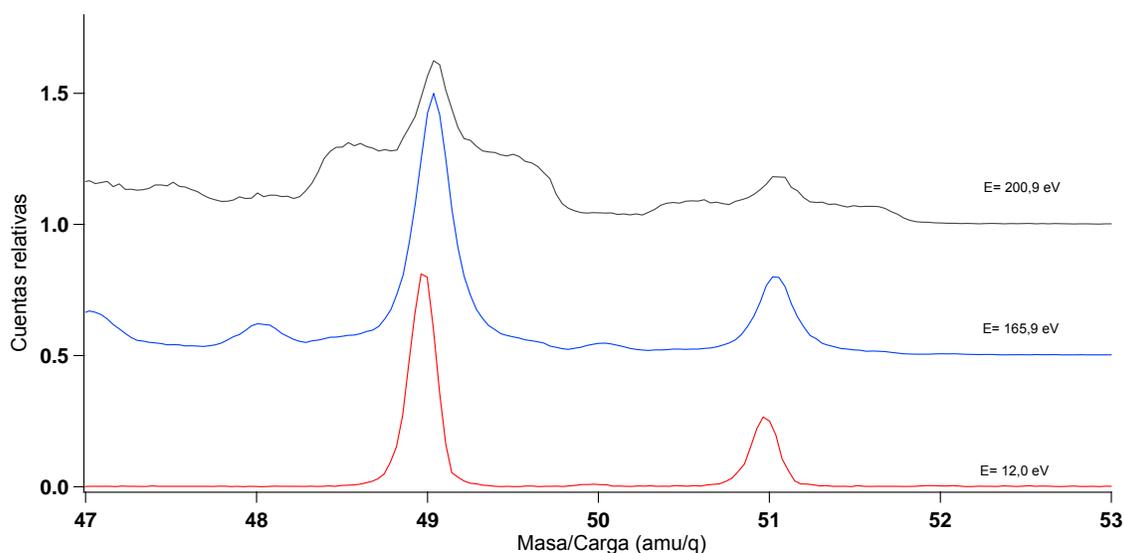
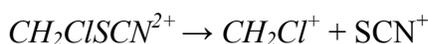
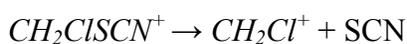


Figura 8.12. Región ampliada entre 47 y 53 uma/carga del espectro PEPICO del CH_2ClSCN a energías fotónicas seleccionadas en las regiones de valencia y de capa interna.

Espectros PEPICO para la especie CCl_3SCN

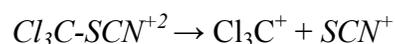
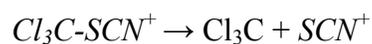
La especie catiónica más abundante generada a lo largo de todo el rango de energías es el fragmento atómico Cl^+ , alcanzando contribuciones relativas entre el 15 y 19 % de las fragmentaciones totales en la región del S 2p, y entre el 22 y 27 % en la región del Cl 2p.

8.4 Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

Tanto en la Figura 8.13 como en la Tabla 8.4 pueden observarse principalmente la presencia de los siguientes iones: Cl_3C^+ (117 uma/q), Cl_2C^+ (82), ClCS^+ (79 uma/q), SCN^+ (58 uma/q), ClC^+ (47 uma/q), CS^+ (44 uma/q), Cl^+ (35 uma/q), S^+ (32 uma/q), CN^+ (26 uma/q), N^+ (14 uma/q) y C^+ (12 uma/q). Se observa un aumento de la existencia de canales disociativos que conllevan a la formación de fragmentos livianos en el borde de absorción electrónica del Cl 2p, mientras que aquellos que producen los fragmentos más pesados de la especie CCl_3SCN , disminuyen paralelamente.

Como hemos discutido anteriormente, los espectros PEPICO presentan contribuciones de especies que provienen desde iones simple y múltiplemente cargados. Sin embargo, los fragmentos más pesados detectados en ambas experiencias deben provenir únicamente desde los iones moleculares simplemente cargados ya que sólo el fragmento catiónico más liviano es detectado luego de la disociación. En este sentido, el fragmento catiónico Cl_2CSCN^+ (140 uma/q) sólo debería detectarse si proviniera de una especie simplemente cargada. En el espectro se observa una señal claramente simétrica, lo cual indica pequeñas variaciones en los valores de KER. El valor relativamente bajo de la energía cinética del ión Cl_2CSCN^+ , 0,17 eV, sugiere la pérdida de un fragmento neutro (Cl) desde el ión molecular simplemente cargado.

En cambio, fragmentos tales como el ión SCN^+ (58 uma/q) podrían provenir tanto de una especie simplemente cargada como de un evento de fotofragmentación generado desde en una especie doblemente cargada:



Estas diferencias pueden ser observadas gráficamente en los espectros. En la Figura 8.14 se puede observar las señales relacionadas con la detección de los fragmentos SCN^+ y

CCl_2SCN^+ . En relación a este último se detectan gaussianas simétricas, ya que el ión proviene desde un único canal fotodisociativo (la pérdida de Cl neutro desde el ión molecular simplemente cargado). En cambio, la señal que representa la llegada del ión SCN^+ es claramente diferente, observándose dos bandas superpuestas relacionadas con la detección de este ión proveniente de dos canales fotodisociativos:

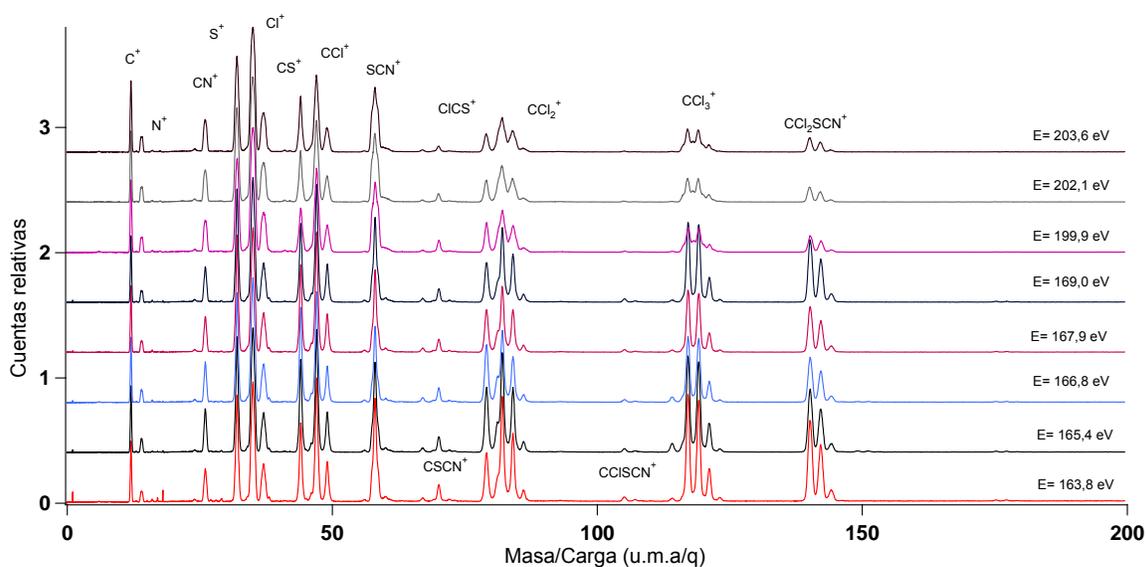
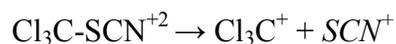
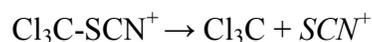


Figura 8.13. Espectros PEPICO del CCl_3SCN correspondientes a energías fotónicas seleccionadas en el umbral de absorción de los niveles 2p del S y Cl.

8.4 Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

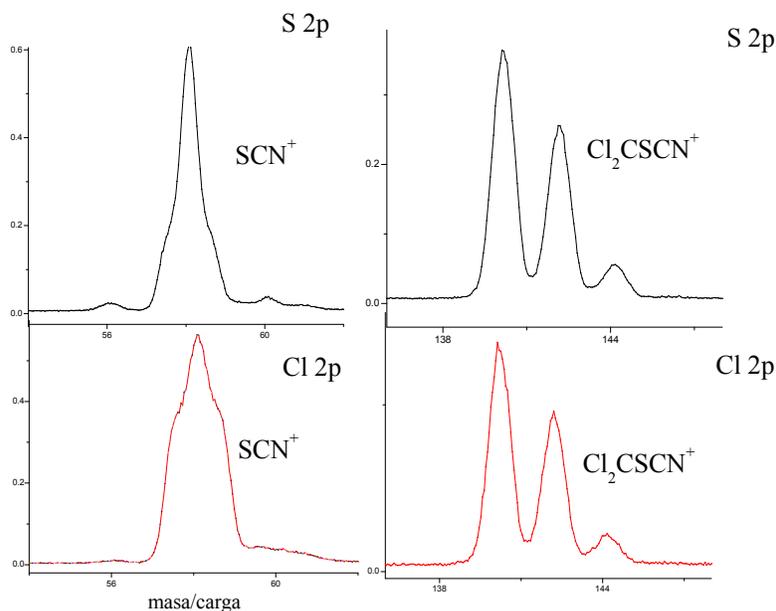
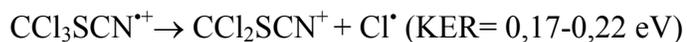


Figura 8.14. Espectros PEPICO ampliados en las regiones correspondientes con los iones SCN^+ y CCl_2SCN^+ para la especie CCl_3SCN^+ .

Los valores de energía cinética liberada (KER) en los procesos de fotofragmentación fueron determinadas principalmente a la energía resonante principal en las regiones del umbral de absorción del nivel 2p del S y Cl (166,8 y 199,9 eV respectivamente). Al igual que los valores analizados para la especie CH_2ClSCN se observa un claro ensanchamiento de los picos, y por ende un valor más elevado de KER en la región de energía resonante del Cl 2p. Como ha sido discutido en el capítulo anterior, este aumento de los valores de KER están relacionado con el decaimiento de especies excitadas desde capas internas conduciendo normalmente a la formación de iones doblemente cargados, los cuales podrían luego disociarse liberando mayor energía interna como energía cinética (KER) de los fragmentos iónicos.

Como fue mencionado anteriormente, el ión CCl_2SCN^+ se debe formar desde de un ión simplemente cargado, fenómeno que se corresponde con la eyección de iones con valores bajos de energía cinética:



Otro canal fotodisociativo con valores relativamente bajos de KER en el rango de energía medido es el que conlleva a la formación del catión CCl_3^+ el cual sólo podría ser detectado si proviniera desde el ión molecular simplemente cargado, involucrando la ruptura del enlace C-S.



8.4 Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

Tabla 8.3. Áreas relativas (%) para los fragmentos iónicos extraídos de los espectros PEPICO tomados a energías fotónicas en el umbral de absorción 2p del S y Cl para la molécula CCl₃SCN. En las resonancias principales se listan en cursiva los valores de KER.

m/z	Ión	CH ₂ CISCN				m/z	Ión	CCl ₃ SCN				m/z	Ión	CCl ₂ FSCN			
		Energía (eV)						Energía (eV)						Energía (eV)			
		164,7	165,9	167,6	200,9			165,3	166,8	167,8	199,9			165,3	167,0	167,9	199,9
1	H⁺	3,03	3,10/3,83	3,86	7,15/6,48	12	C⁺	3,9	4,3/2,25	4,5	6,2/3,41	12	C⁺	4,3	4,6	4,8	6,2
2	H₂⁺	0,12	0,14	0,14	--	14	N⁺	1,5	1,5/5,18	1,5	2,2/7,11	14	N⁺	1,9	2,0	2,0	3,0
12	C⁺	2,98	3,34/2,44	3,94	6,52/3,92	26	CN⁺	3,5	3,7/2,15	3,6	4,1/3,47	19	F	--	--	--	1,4
13	CH⁺	2,40	2,45/3,00	3,04	4,49/5,88	32*	S⁺	8,8	9,2/1,37	9,8	11,9/2,54	26	CN⁺	4,3	4,4	4,3	5,1
14	CH₂/N⁺	7,72	7,39/2,63	7,91	10,6/5,86	35	Cl⁺	17,2	19,6/2,61	20,4	25,6/3,50	31	FC⁺	8,0	8,9	9,1	7,7
16	O⁺	1,34	1,06/3,69	0,974	-	44	CS⁺	6,1	7,2/0,68	6,7	4,7/1,38	32*	S⁺	10,2	10,9	11,3	11,6
26	CN⁺	3,94	4,62/1,64	4,64	6,67/3,87	47	CCl⁺	11,9	12,5/0,82	13,7	13,1/1,72	35	Cl⁺	14,3	16,4	17,1	19,0
27	HCN⁺	0,576	0,89/0,47	0,548	--	58	SCN⁺	7,3	6,8/0,97	7,4	10,3/2,44	44	CS⁺	4,7	5,2	5,0	4,1
32*	S⁺	9,89	9,99/0,82	10,8	15,9/2,32	67	CIS⁺	0,5	0,7/--	0,4	--	47	CCl⁺	5,3	5,2	5,6	6,4
35	Cl⁺	5,81	5,83/1,85	7,49	12,7/2,99	70	CSCN⁺	1,1	1,1/0,26	1,0	1,1/0,41	58	SCN⁺	7,8	7,6	8,1	9,7
44	CS⁺	3,23	3,52/0,70	4,28	3,76/2,85	79	CICS⁺	5,7	4,6/0,46	5,5	2,7/0,53	63	FCS⁺	5,4	5,1	4,3	2,8
45	HCS⁺	7,25	7,61/0,40	7,89	4,04/0,37	82	CCl₂⁺	11,7	11,5/1,04	9,2	9,8/1,73	66	CICF⁺	7,8	6,9	6,6	7,3
46	H₂CS⁺	3,55	4,05/0,29	3,49	2,16	105	CCISCN⁺	0,3	0,6/--	0,5	--	70	CSCN⁺	0,8	0,8	0,8	1,2
47	CCl⁺	2,52	2,60/0,21	2,54	--	114	CCl₂S⁺	0,7	0,5/--	0,3	--	79	CICS⁺	3,0	2,9	2,7	2,3
48	CHCl⁺	1,44	1,50/0,12	1,49	--	117	CCl₃⁺	12,7	10,3/0,18	9,5	5,8/0,68	82	CCl₂⁺	2,7	2,3	2,4	2,1
49	CH₂Cl⁺	16,0	14,3/0,09	12,5	13,9	140	CCl₂SCN⁺	7,1	5,9/0,17	6,0	2,5/0,22	89	CFSCN⁺	0,5	0,5	0,5	0,9
58	SCN⁺	6,25	5,50/0,41	5,44	10,1/2,54							98	CIFCS⁺	1,8	1,3	0,9	--
72	CH₂SCN⁺	3,33	2,30/0,06	2,30	1,01/0,07							101	CCl₂F⁺	12,3	10,3	9,8	7,6
89	CICS⁺	0,83	0,94	0,74	--							124	CCIFSCN⁺	5,2	4,7	4,8	3,0
107	CH₂CISCN⁺	2,11	1,52	1,42	0,38												

Espectros PEPICO para la especie CCl_2FSCN

En la Figura 8.15 se puede observar los espectros PEPICO tomados a las energías correspondientes a las resonancias principales visualizadas en el espectro de Rendimiento Total de Iones obtenido en los umbrales de absorción del nivel 2p del S y Cl de la especie CCl_2FSCN . En la Tabla 8.4 se presentan las áreas relativas de los fragmentos generados a las energías seleccionadas pudiendo observarse que el catión Cl^+ es el fragmento que se genera con mayor abundancia, representando el 19 % de las fragmentaciones totales a 199,9 eV de energía la cual se corresponde con la resonancia principal del nivel 2p del Cl. La siguiente fragmentación en orden de importancia es la que genera al catión CCl_2F^+ (101 uma/q) la cual se evidencia en los espectros con la típica distribución isotópica correspondiente al átomo de Cl y representando el 12,3 % de las fragmentaciones totales a 165,3 eV de energía. Esta fragmentación se produce claramente por la ruptura del enlace covalente C-S la cual representa la unión de los dos fragmentos más pesados de la molécula. Es posible detectar este ión sólo en caso que provenga desde la especie molecular simplemente cargada, $\text{CCl}_2\text{FSCN}^+$, ya que si la disociación molecular fuera desde la especie doblemente cargada se debería detectar el fragmento más liviano SCN^+ (58 uma/q). Esto puede confirmarse visualizando la forma de las señales divisadas en los espectros PEPICO para este ión que presentan forma de gaussianas simétricas, típicas de iones provenientes de un único canal fotodisociativo.

Junto con la generación de iones hasta aquí mencionados, podemos enumerar en orden de importancia, los siguientes fragmentos expresando el área relativa calculada a 165,3 eV de energía: Cl^+ (14,3 %), CCl_2F^+ (12,3 %), S^+ (10,2 %), FC^+ (8,0 %), SCN^+ (7,8 %), ClCF^+ (7,8 %), FCS^+ (5,4 %), CClFSCN^+ (5,2 %) y CN^+ (4,2 %) entre otros.

8.4 Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

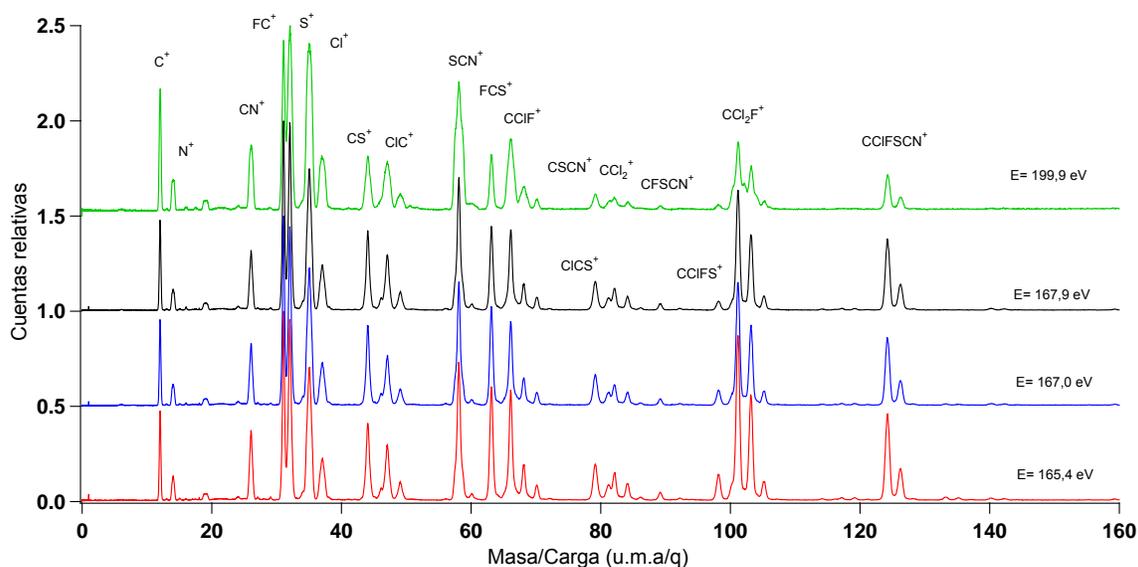


Figura 8.15. Espectros PEPICO de la especie CCl_2FSCN a energías fotónicas seleccionadas en el umbral de absorción de los niveles 2p del S y Cl.

8.4.3 Espectros PEPIICO

Con el objetivo principal de ahondar en los procesos fotodisociativos que se generan en estas regiones de energía, se analizaron los espectros de dobles coincidencias, PEPIICO, espectros de masa de tiempo de vuelo donde un electrón y dos iones positivos son detectados desde un mismo evento fotodisociativo. Los principales mecanismos que pueden asociarse con las dobles coincidencias observadas en los espectros provienen de mecanismos disociativos de dos, tres y cuatro cuerpos que son esencialmente generados a partir de iones doblemente cargados, estados finales típicos de decaimientos electrónicos Auger.^{22,23}

Mecanismos disociativos para la especie CH₂CISCN

En la Tabla 8.4 podemos observar las dobles coincidencias con abundancias relativas mayores al 1 % que se generan a las energías fotónicas seleccionadas. Uno de los canales fotodisociativos detectado que generan las señales con mayor intensidad en todo el rango de energías corresponde a la coincidencia entre los iones CH₂Cl⁺ y SCN⁺. La isla de coincidencia generada se puede observar en la Figure 8.16 con la forma de un paralelogramo y una pendiente experimental de -1,0. Este mecanismo de dos cuerpos puede ser entendido a partir de la ruptura del enlace simple C-S:

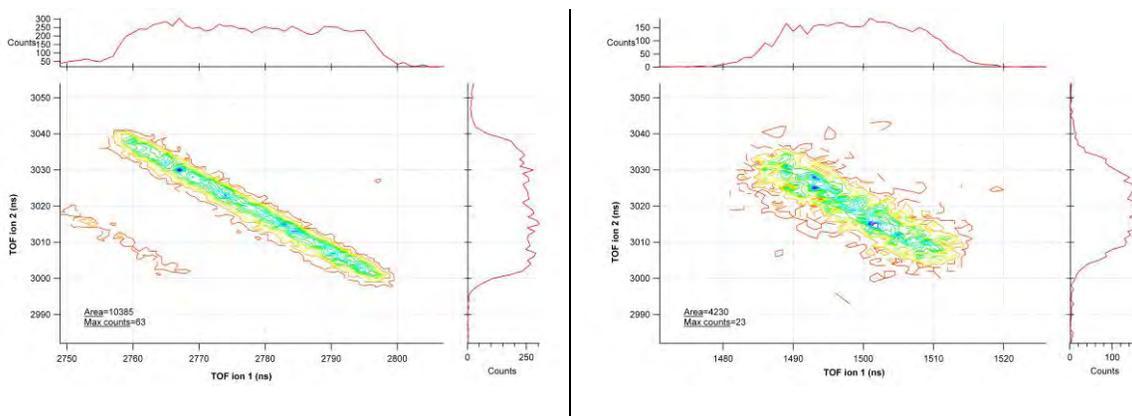
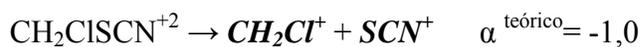
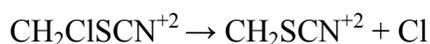


Figura 8.16. Contornos para las islas de coincidencias entre los pares de iones derivados del espectro PEPICO tomado a 165,9 eV de energía. Izquierda: CH₂Cl⁺ (ión 1) y SCN⁺ (ión 2). Derecha: CH₂⁺ (ión 1) y SCN⁺ (ión 2).

En la Figura 8.16 también se puede observar la isla de coincidencia entre los iones CH₂⁺ y SCN⁺, la cual posee también una pendiente experimental de -1,0. En este caso puede postularse un mecanismo de explosión Coulómbica de 3 cuerpos para formar CH₂⁺, SCN⁺ y Cl. Por otro lado, cuando comparamos esta isla de coincidencia con la observada para el par CH₂Cl⁺/SCN⁺ se observa un claro ensanchamiento de la señal, lo cual sugiere un

8.4 Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

mecanismo de Separación de Carga Diferida (DCS). Este mecanismo de tres cuerpos involucra la pérdida de Cl como fragmento neutro en la primera etapa, con la subsecuente formación del $\text{CH}_2\text{SCN}^{+2}$ como intermediario del proceso:



Uno de los fragmentos iónicos que más participación tiene en las dobles coincidencias observadas es el ión S^+ . Los espectros de proyección denominados PIPICO (Ver Figura 8.17) significan una gran ayuda en el objetivo de visualizar de forma conjunta las coincidencias totales de una determinada especie. En este caso particular, alrededor del 28,1 % de las coincidencias totales originadas desde la fotodisociación de la especie $\text{CH}_2\text{ClSCN}^{+2}$ contiene al ión S^+ como fragmento más liviano (11,8 %) o como fragmento más pesado (17,9 %) en el espectro medido a 165,9 eV de energía (resonancia principal). Algunas de estas coincidencias observadas con mayor intensidad son las que corresponden al par de iones H^+/S^+ , CH_x^+/S^+ , CN^+/S^+ , S^+/Cl^+ y $\text{S}^+/\text{CH}_x\text{Cl}^+$.

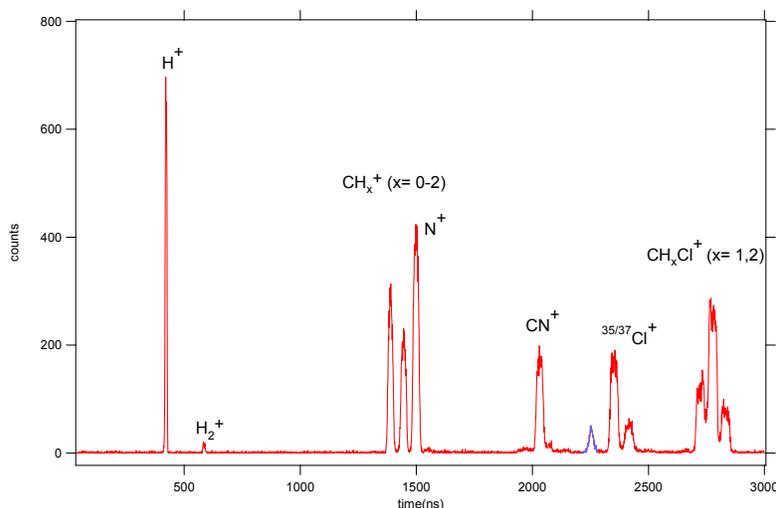
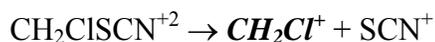


Figura 8.17. Espectro de proyección del CH_2ClSCN originado a partir del arribo del ión S^+ a 165,9 eV de energía.

Tabla 8.4. Intensidades relativas de las islas de coincidencias derivadas de los espectros PEPIICO para la especie CH₂CISCN para distintas energía fotónicas.

		S 2p				Cl 2p	
ión 1	ión 2	155,0	165,9	164,7	176,5	200,9	202,7
CH ₂ ⁺	S ⁺	6,3	6,7	7,5	5,9	6,1	6,0
CH ₂ Cl ⁺	SCN ⁺	16,7	6,1	8,5	11,	7,9	7,5
S ⁺	CH ₂ Cl ⁺	6,7	6,1	6,3	7,0	5,4	5,2
C ⁺	S ⁺	2,8	4,0	4,1	3,2	4,1	4,2
H ⁺	S ⁺	5,4	3,9	4,5	3,8	4,6	4,6
S ⁺	Cl ⁺	3,2	3,7	3,8	4,2	4,2	4,3
CN ⁺	S ⁺	1,7	3,3	3,1	3,0	3,5	3,6
CH ₂ ⁺	Cl ⁺	2,7	2,9	3,0	3,2	3,5	3,6
H ⁺	C ⁺	4,3	2,8	3,1	2,6	3,4	3,4
CH ₂ ⁺	SCN ⁺	5,0	2,5	3,5	4,7	3,7	3,6
CN ⁺	HCS ⁺	2,8	2,5	2,4	1,1	-	-
H ⁺	Cl ⁺	3,2	2,4	2,8	2,4	3,0	3,0
C ⁺	Cl ⁺	1,5	2,2	1,9	1,8	2,5	2,5
C ⁺	N ⁺ /CH ₂ ⁺	1,0	2,0	1,7	1,5	1,9	2,0
S ⁺	CCl ⁺	1,7	2,0	2,0	2,1	1,8	1,8
CH ₂ ⁺	SC ⁺	1,0	1,9	-	1,5	1,5	1,5
Cl ⁺	HCS ⁺	3,1	1,8	2,0	1,2	1,2	1,2
CN ⁺	CH ₂ Cl ⁺	-	1,6	-	1,3	1,0	1,1
H ⁺	CS ⁺	2,7	1,6	1,9	1,1	1,3	1,3
CN ⁺	Cl ⁺	1,0	1,5	1,3	1,1	1,4	1,5
H ⁺	CN ⁺	1,8	1,5	1,5	1,3	1,5	1,5
CH ₂ ⁺	CN ⁺	-	1,4	1,3	1,2	1,2	1,2

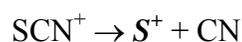
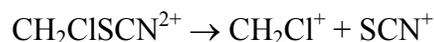
En la Figura 8.18 se observan las islas de coincidencias correspondientes al par de iones S⁺/CH₂Cl⁺ y CH₂⁺/S⁺ las cuales son muy intensas en todo el rango de energías. La pendiente experimentalmente (-1,38) para la coincidencia S⁺/CH₂Cl⁺ puede ser explicada mediante un mecanismo de Decaimiento Secundario (SD) para el cual se calcula una pendiente de -1,81.



En cambio, para la coincidencia entre los iones CH₂⁺ y S⁺ se observa una isla de coincidencias con una pendiente de -0,82. Esta coincidencia probablemente sería originada

8.4 Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

mediante un mecanismo de cuatro cuerpos denominado Decaimiento Secundario en Competición para el cual se calcula una pendiente de -0,52:



La ruptura del enlace S-C en el grupo -SCN para formar el ión CN^+ es responsable del 8 % de los canales fotoevolutivos de la región del nivel 2p del S. A partir de la disociación del ión SCN^{+2} se observa la coincidencia CN^+/S^+ , con una pendiente experimental de -1,1. Para explicar esta coincidencia se postula un mecanismo de tres cuerpos que involucran los siguientes pasos:

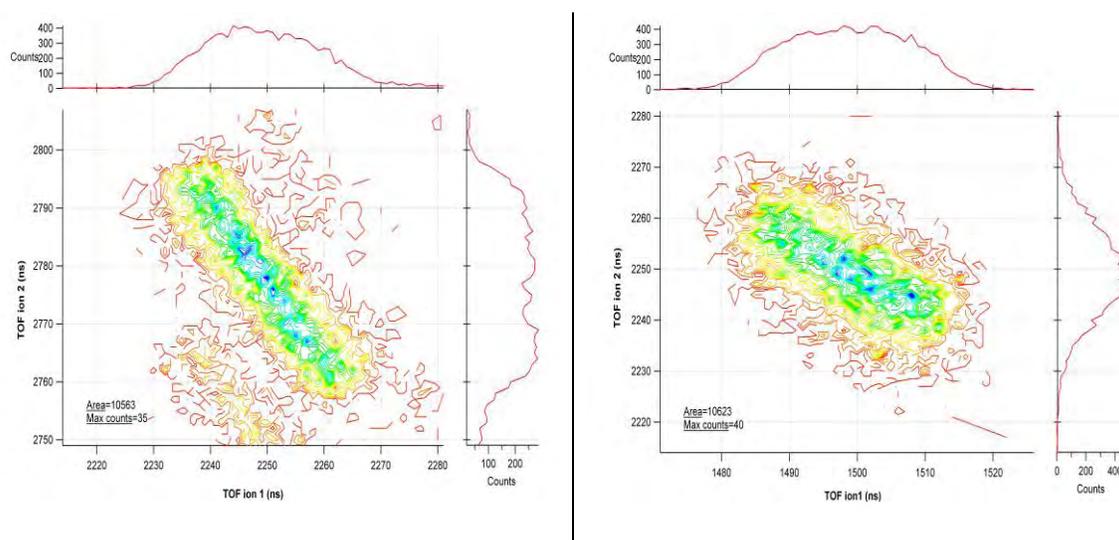
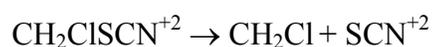


Figura 8.18. Contornos de las islas de coincidencias entre los pares de iones derivados del espectro PEPICO del CH_2CISCN tomado a 165,9 eV de energía. *Izquierda:* S^+ (ión 1) y CH_2Cl^+ (ión 2). *Derecha:* CH_2^+ (ión 1) y S^+ (ión 2).

Mecanismos disociativos para la especie CCl_3SCN

A continuación analizaremos las dobles coincidencias que se generan cuando se irradia la muestra con fotones de 166,8 eV, siendo esta la energía correspondiente a la resonancia principal observada en el espectro de rendimiento total de iones. Como hemos mencionado anteriormente las mismas serán analizadas desde las perspectivas introducidas por Eland y Simon.^{22,23}

Coincidencias entre el ión SCN^+ ($m/q=58$) y el ión CCl_3^+ ($m/z=117$). Al igual que en las restantes moléculas de esta familia de compuestos, la ruptura del enlace C-S es la más frecuente, generando las islas de coincidencias más intensas. La forma de paralelogramo de la isla (ver Figura 8.19), como así su pendiente experimental observada de -1,0 conllevan a postular un mecanismo simple involucrando la ruptura del enlace covalente C-S:



En la Figura 8.19 se pueden percibir claramente las islas de coincidencias involucrando la abundancia isotópica natural del átomo de cloro. Las dos islas más intensas se deben a las coincidencias $\text{C}^{35}\text{Cl}_3^+/\text{SCN}^+$ y $\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^+/\text{SCN}^+$ mientras que la tercer coincidencia mas dispersa corresponde a la coincidencia $\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2^+/\text{SCN}^+$.

8.4 Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

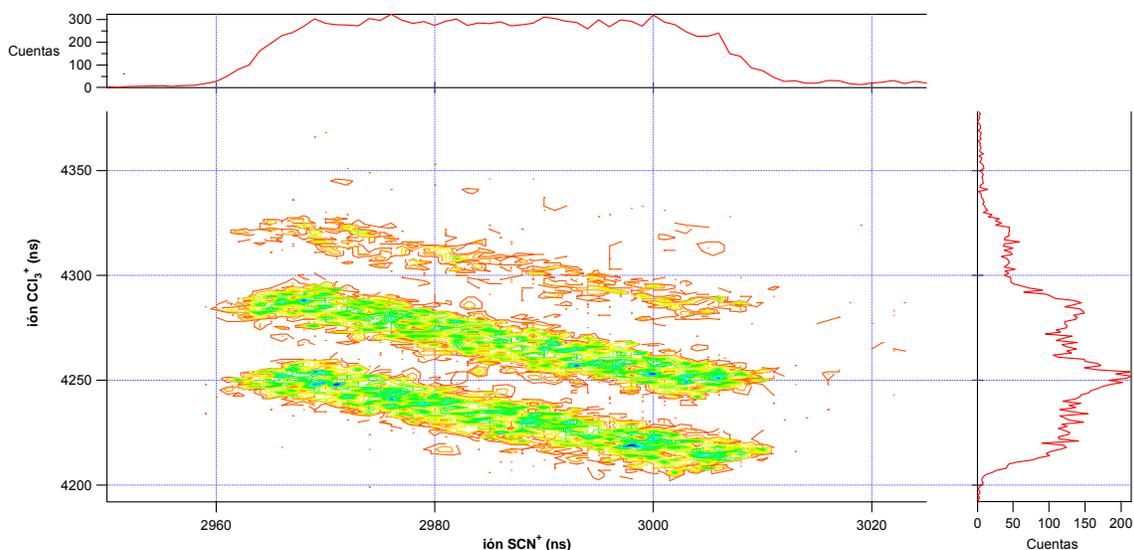
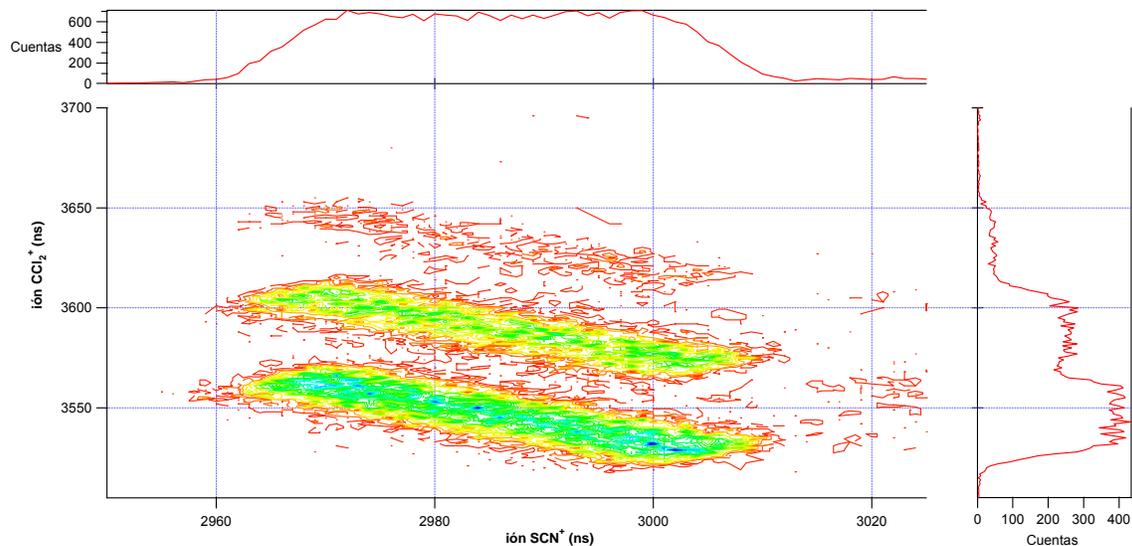


Figura 8.19. Contorno para las islas de coincidencias del CCl_3SCN entre el par de iones $\text{SCN}^+/\text{CCl}_3^+$, derivado del espectro PEPICO tomado a 166,8 eV de energía.

Coincidencias entre el ión SCN^+ ($m/q=58$) y el ión CCl_2^+ ($m/z=82$). En la Figura 8.20 se observan las islas de coincidencia entre los iones SCN^+ y CCl_2^+ , las cuales presentan la distribución isotópica correspondiente a compuestos clorados. Las dos islas más intensas se deben a las coincidencias $\text{C}^{35}\text{Cl}_2^+/\text{SCN}^+$ y $\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+/\text{SCN}^+$, mientras que la tercer isla de intensidad mucho menor se debe a la coincidencia que involucra a los átomos de ^{37}Cl . Las pendientes experimentales observan un valor de -1,0, lo cual sugiere un mecanismo de Separación de Carga Diferida (DCS). Este mecanismo de 3 cuerpos presenta la pérdida de Cl como fragmento neutro en la primera etapa, con la subsecuente formación de CCl_2SCN^+ como intermediario en el proceso:

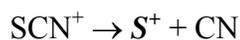
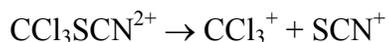




Area=28107
Max counts=36

Figura 8.20. Contorno para las islas de coincidencias del CCl_3SCN entre el par de iones $\text{SCN}^+ / \text{CCl}_2^+$, derivado del espectro PEPICO tomado a 166,8 eV de energía.

Coincidencias entre el ión S^+ ($m/q=32$) y el ión CCl_2^+ ($m/z=82$). Las coincidencias entre estas especies representadas a través de los espectros PEPICO se pueden visualizar en la Figura 8.21. Las dos islas intensas, pertenecientes a las coincidencias $\text{C}^{35}\text{Cl}_2^+/\text{S}^+$ y $\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+/\text{S}^+$, y la tercer isla dispersa y poco poblada, $\text{C}^{37}\text{Cl}_2^+/\text{S}^+$, presentan una pendiente experimental cercana a -1,32, lo cual sugiere un mecanismo de cuatro cuerpos denominado Decaimiento Secundario en Competición. La pendiente prevista para este mecanismo propuesto es de -1,27 en el cual se produce, en una primera etapa, la fragmentación del enlace simple C-S desde el ión molecular doblemente cargado generando las especies CCl_3^+ y SCN^+ , las cuales subsecuentemente pierden los fragmentos neutros Cl y CN respectivamente:



8.4 Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

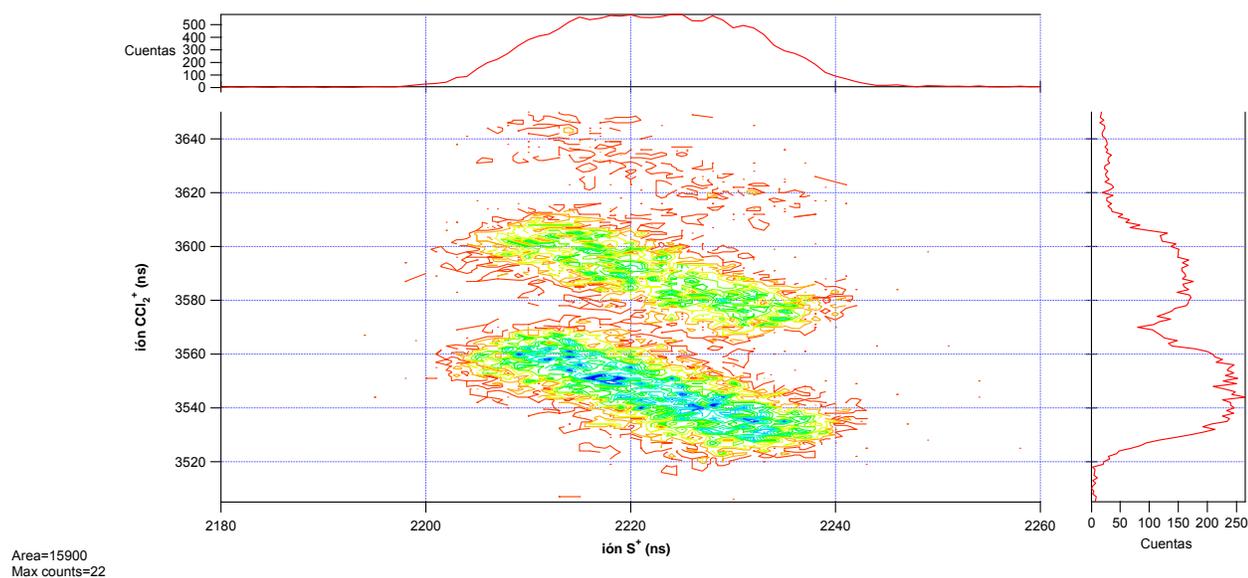
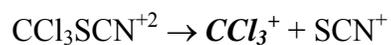


Figura 8.21. Contorno para las islas de coincidencia del CCl_3SCN entre el par de iones $\text{CCl}_2^+/\text{S}^+$ derivado del espectro PEPIICO tomado a 166,8 eV de energía.

Coincidencias entre el ión S^+ ($m/q=32$) y el ión CCl_3^+ ($m/z=117$). Esta coincidencia puede explicarse a través de un mecanismo de Decaimiento Secundario de tres cuerpos, para el cual se espera una pendiente teórica de -1,8 en acuerdo con la observada experimentalmente de -1,6. En el Figura 8.22 se muestran las islas de coincidencia, con las contribuciones isotópicas correspondientes.



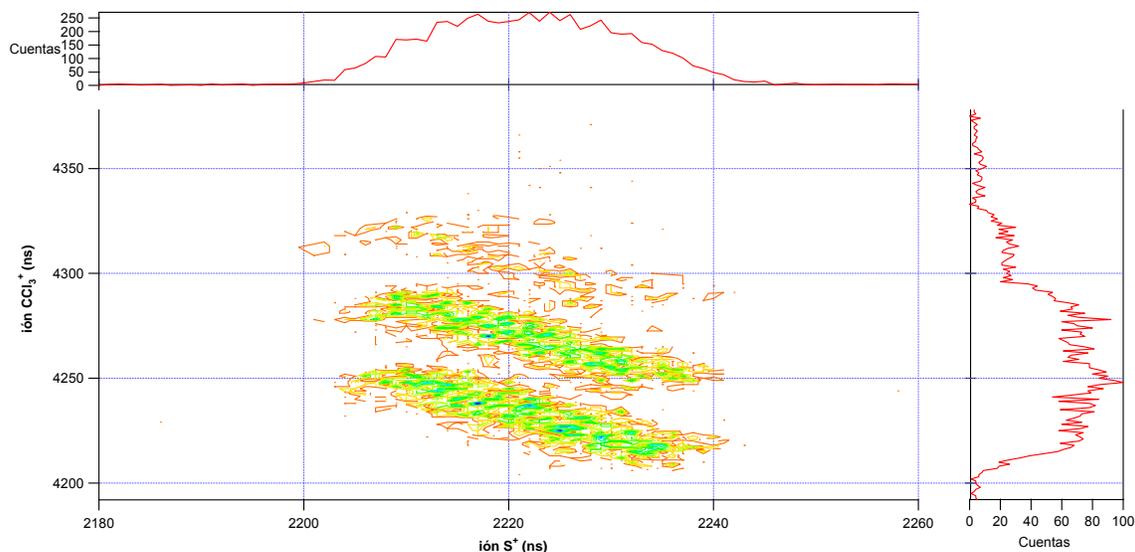
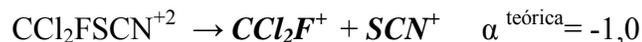


Figura 8.22. Contorno para las islas de coincidencia del CCl_3SCN entre el par de iones $\text{CCl}_3^+/\text{S}^+$ derivado del espectro PEPICO tomado a 166,8 eV de energía.

Mecanismos disociativos para la especie CCl_2FSCN

Siguiendo con el análisis de esta serie molecular, a continuación se detallaran las coincidencias más destacadas observadas a 167,0 eV de energía. Como en los casos anteriores, esta energía corresponde con la resonancia principal observada en el espectro de Rendimiento Total de Iones.

Coincidencias entre el ión SCN^+ ($m/q=58$) y el ión CCl_2F^+ ($m/z=101$). En coincidencia con la restante familia de moléculas de esta serie, la ruptura del enlace C-S desde el ión molecular doblemente cargado para generar dos especies simplemente cargadas es uno de los procesos más intensamente observados. Esta ruptura simple conlleva a la formación de una isla de coincidencias con una forma de paralelogramo y una pendiente experimental de -1,0. Esta coincidencia puede ser observada en la Figura 8.23.



8.4 Región electrónica de capa interna. S 2p y Cl 2p

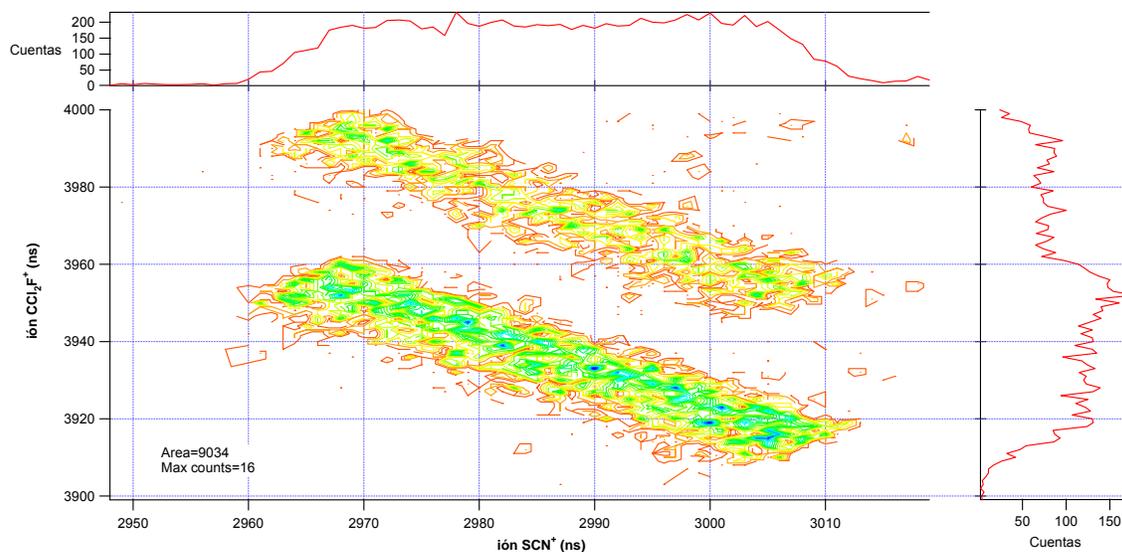
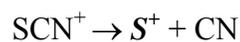
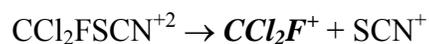
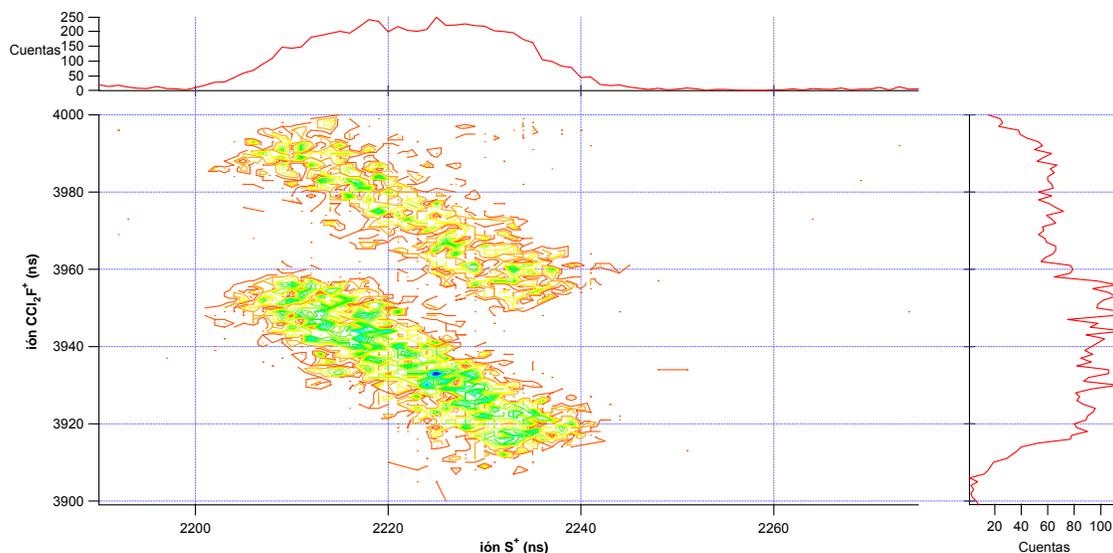


Figura 8.23. Contorno para las islas de coincidencia del CCl_2FSCN entre el par de iones $\text{CCl}_2\text{F}^+/\text{SCN}^+$ derivado del espectro PEPICO tomado a 167,0 eV de energía.

Coincidencias entre el ión S^+ ($m/q=32$) y el ión CCl_2F^+ ($m/z=101$). La isla de coincidencias perteneciente a estos iones puede ser visualizada en la Figura 8.24. Esta coincidencia puede explicarse a través de un mecanismo de Decaimiento Secundario de tres cuerpos, para el cual se espera una pendiente teórica de -1,8. Este valor es cercano al observado experimentalmente de -1,4.



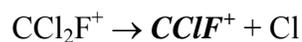
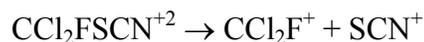
$$\alpha^{\text{teórica}} = -1,8$$



Area=6670
Max counts=19

Figura 8.24. Contorno para las islas de coincidencia del CCl_2FSCN entre el par de iones $\text{CCl}_2\text{F}^+/\text{S}^+$ derivado del espectro PEPIICO tomado a 167,0 eV de energía.

Coincidencias entre el ión S^+ ($m/q=32$) y el ión CClF^+ ($m/z=66$). Esta coincidencia puede ser observada en la Figura 8.25. Esta isla de coincidencias presenta una pendiente experimental de -1,2 y puede ser interpretada a través del mecanismo denominado Decaimiento Secundario de cuatro cuerpos en competición (SDC), el cual predice una pendiente de -1,45. En una primera etapa se produce la fragmentación del enlace simple C-S desde el ion molecular doblemente cargado generando las especies CCl_2F^+ y SCN^+ , las cuales pierden como fragmentos neutros Cl y CN respectivamente:



8.5 Conclusiones

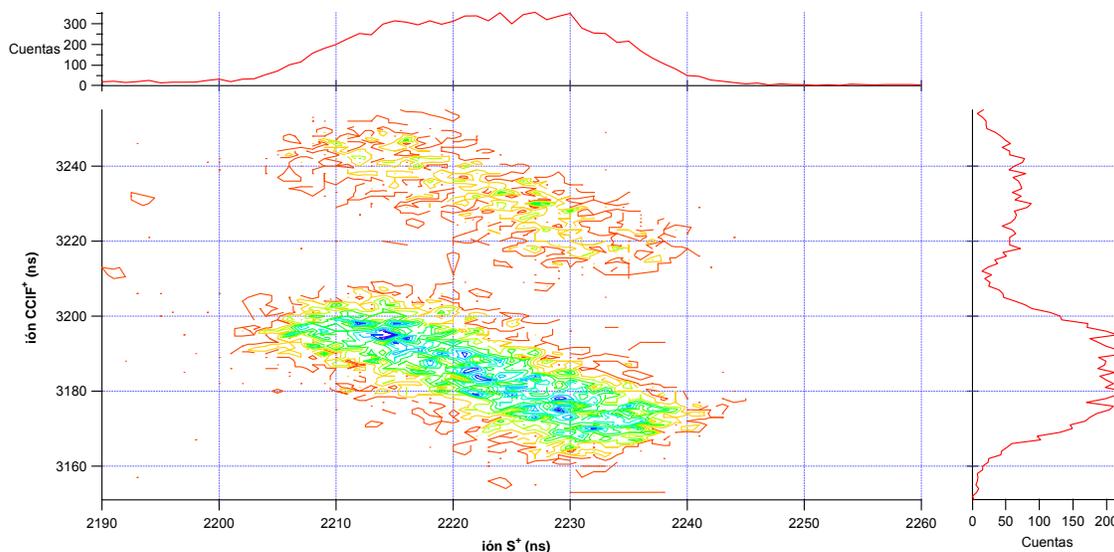


Figura 8.25. Contorno para las islas de coincidencia del CCl_2FSCN entre el par de iones $\text{CCl}_2\text{F}^+/\text{S}^+$ derivado del espectro PEPICO tomado a 167,0 eV de energía.

8.5 Conclusiones

Los estudios llevados a cabo con las técnicas de multicoincidencias basados en espectrometría de tiempo de vuelo y radiación sincrotrón como fuente fotónica resultaron adecuados para indagar en las características electrónicas de la región de valencia y de capas internas de esta serie de tiocyanatos.

Se consiguió obtener los espectros fotoelectrónicos de las especies involucradas, reportando por primera vez los espectros de las moléculas CCl_3SCN y CCl_2FSCN . Analizando los espectros experimentales en conjunto con los datos químico-cuánticos, pudo asignarse la primer banda de ionización al proceso originado desde el orbital HOMO, el cual puede ser visualizado como un par de electrones libres formalmente localizados sobre el átomo de azufre, $n_\pi(\text{S})$. A su vez, el valor de este primer potencial de ionización puede ser correlacionado con la electronegatividad intrínseca del grupo R unido directamente al S (R-SCN , $\text{R} = -\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CCl}_3$ y $-\text{CCl}_2\text{F}$). Se pudo observar que la

sustitución de hidrógenos del grupo metilo por átomos de halógenos de mayor electronegatividad, como flúor o cloro, produce un claro aumento de este valor.

Analizando los espectros PEPICO de la región de valencia, se observa que ya en el primer estadio experimental de trabajo (11,1 eV de energía) se producen fenómenos de ionización debido a que esta energía fotónica es superior a los primeros potenciales de ionización de las especies de la serie RSCN analizada. Se observa de manera general que la pérdida de cloro desde el ión molecular formando los iones $(M-35)^+$ y que la ruptura del enlace C-S para la formación del ión R^+ , dominan esta región de energía.

Diferentes mecanismos de disociación han sido propuestos para explicar las fragmentaciones iónicas generadas luego de la excitación de electrones de capas internas (S y Cl 2p). La ruptura del enlace C-S desde el ión molecular doblemente cargado $RSCN^{+2}$ para generar las especies R^+ y SCN^+ fue de los procesos más intensamente observados. También se detectó en esta serie molecular la coincidencia entre los iones SCN^+ y $(R-Cl)^+$ originada inicialmente desde la ruptura simple del enlace C-S del ión molecular $RSCN^{+2}$ y la subsiguiente eliminación de cloro, como fragmento neutro, desde el grupo R. La coincidencia involucrando al ión S^+ como fragmento más liviano también fue detectada con intensidad.

8.6 Referencias

- (1) Hitchcock, A. P.; Tronc, M.; Modelli, A. J. Phys. Chem. 1989, 93, 3068.
- (2) Cortés, E.; Della Védova, C. O.; Geronés, M.; Romano, R. M.; Erben, M. F. J. Phys. Chem. A 2009, 113, 9624.

8.6 Referencias

- (3) Neijzen, B. J. M.; De Lange, C. A. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1980, 18, 179.
- (4) Crowder, G. A., *J. Chem. Phys.* 1967, 47, 3080.
- (5) Crowder, G. A., *Spectrosc. Lett.* 1986, 19, 713
- (6) Deleuze, M. S.; Pang, W. N.; Salam, A.; Shang, R. C. J. *Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 4049.
- (7) Deleuze, M. S.; Knippenberg, S. J. *Chem. Phys.* 2006, 125, 104309.
- (8) Morini, F.; Knippenberg, S.; Deleuze, M. S.; Hajgato, B. J. *Phys. Chem. A* 2010, 114, 4400.
- (9) Pasinszki, T.; Veszprèmi, T.; Fehèr, M.; Kovac, B.; Klasinc, L.; Mcglynn, S. P. *Int. J. Quantum Chem.* 1992, 26, 443.
- (10) Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Nichols, J. A.; Heryadi, D.; Yeager, D. L.; Golab, J. T. *Int. J. Quantum Chem.* 1996, 60, 29.
- (11) Deleuze, M. S. *Chem. Phys.* 2006, 329, 22.
- (12) Stein, S. E. NIST Mass Spec. Data Center, NIST Standard Reference Database Number 69, March 2003, National Institute of Standards and Technology; Linstrom, P. J., Mallard, W. G., Eds.; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 2003.
- (13) Thissen, R.; Simon, M.; Hubin-Franskin, M.-J. *J. Chem. Phys.* 1994, 101, 7548.
- (14) Geronés, M.; Erben, M. F.; Ge, M.; Cavasso Filho, R. L.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. J. *Phys. Chem. A* 2010, 114, 8049.
- (15) Geronés, M.; Erben, M. F.; Romano, R. M.; Cavasso Filho, R. L.; Della Védova, C. O. J. *Phys. Chem. A* 2010, 114, 12353
- (16) Thaddeus, P.; Guélin, M.; Linke, R. A. *Astrophys. J.* 1981, 246, L41.

-
- (17) Gudeman, C. S.; Haese, N. N.; Piltch, N. D.; Woods, R. C. *Astrophys. J.* 1981, 246, L47.
- (18) Bogey, M.; Demuynck, C.; Destombes, J. L.; Lemoine, B. J. *Mol. Spectrosc.* 1984, 107, 417.
- (19) Margulès, L.; Lewen, F.; Winnewisser, G.; Botschwina, P.; Müller, H. S. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 2770.
- (20) Smith, D. *Chem. Rev.* 1992, 92, 1473.
- (21) Laskin, J.; Lifshitz, C. J. *Mass Spectrom.* 2001, 26, 459.
- (22) Eland, J. H. D. *Mol. Phys.* 1987, 61, 725.
- (23) Simon, M.; Lebrun, T.; Martins, R.; de Souza, G. G. B.; Nenner, I.; Lavollee, M.; Morin, P. J. *Phys. Chem.* 1993, 97, 5228.

Capítulo 9

Conclusiones generales

Durante el transcurso de la presente Tesis Doctoral se estudiaron principalmente dos familias de compuestos covalentes pertenecientes a familias químicas del grupo de los calcógenos, los halotioformatos de S-etilo, $\text{XC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), y los tiocianatos de fórmula RSCN ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CCl}_3, \text{CCl}_2\text{F}$). El grupo de moléculas estudiado fue seleccionado siguiendo un criterio de similitud estructural y procurando la sistematización de resultados.

Las etapas de síntesis química y purificación de las sustancias a través de las técnicas de vacío descritas durante este trabajo de Tesis resultaron adecuadas para esta serie de moléculas. Las sustancias fueron exhaustivamente caracterizadas mediante técnicas espectroscópicas variadas, incluyendo FT-IR, Raman y espectrometría de masas (CG-MS).

Las características estructurales y conformacionales de los halotioformatos de S-etilo fueron esclarecidas utilizando las técnicas de difracción de rayos X a bajas temperaturas y de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas. Los parámetros estructurales y las características cristalográficas del empaquetamiento cristalino de la especie $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ fueron discutidas en torno a las interacciones intermoleculares detectadas en el cristal. Estas interacciones fueron analizadas en combinación con el análisis topológico de la densidad electrónica del cristal obtenido desde la teoría de Átomos en Moléculas. Esto permitió caracterizar interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrogeno $\text{C-H}\cdots\text{O}$ y halógeno-halógeno $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ como las más relevantes.

Conclusiones generales

Si bien no fue posible obtener un monocristal adecuado de $\text{FC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ que posibilite el estudio de difracción de rayos X pudieron estudiarse las propiedades conformacionales de esta molécula utilizando la técnica de matrices a bajas temperaturas. Mediante el análisis de los espectros FT-IR en matrices de Ar y N_2 pudo determinarse que el especio conformacional de esta especie está compuesto principalmente por los conformeros *syn-gauche* y *syn-anti*. Un tercer conformero menos estable *anti-gauche* pudo detectarse utilizando la técnica de deposición de la muestra a diferentes temperaturas. La irradiación de la matriz con luz UV-visible permitió identificar tanto los procesos de randomización en cuales se produce la interconversión entre los diferentes rotámeros estables de la molécula como identificar el canal fotoevolutivos del fluorotioformiato de S-etilo estudiado.

Se logró, asimismo, determinar las estructuras moleculares y cristalinas de la serie de tiocianatos CH_2ClSCN , CCl_3SCN y CCl_2FSCN , obteniendo información acerca de parámetros geométricos y de interacciones intermoleculares presentes en el cristal. Como resultados salientes se destaca la presencia de los denominados “enlaces de halógeno” y “enlaces calcógeno”, los cuales parecieran condicionar los empaquetamientos observados. En este sentido se detectó que el “enlace calcógeno” presente en la especie CH_2ClSCN parece tener un influencia significativa en la longitud relativamente corta del enlace C-Cl. Por otro lado los “enlaces de halógeno” parecen condicionar principalmente el empaquetamiento de la especie CCl_3SCN a través de los contactos $\text{C-Cl}\cdots\text{N}$, generando la unión tipo cabeza ($-\text{CCl}_3$)-cola ($-\text{SCN}$) entre las especies.

Las propiedades electrónicas de los halotioformiatos de S-etilo y de los tiocianatos aquí estudiados fueron caracterizadas tanto en la región de valencia como de capa interna. Pudieron determinarse propiedades espectroscópicas como de la dinámica de la

pág. 256

fragmentación iónica originada por la absorción de radiación en ambas regiones espectrales. Para este fin se utilizaron técnicas de multicoincidencias basadas en espectrometría de tiempo de vuelo y radiación sincrotrón como fuente fotónica. La región de valencia fue estudiada en combinación con la técnica de espectroscopia fotoelectrónica.

Los primeros potenciales de ionización de las especies involucradas, $\text{XC(O)SCH}_2\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) y RSCN ($\text{R}=\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CCl}_3, \text{CCl}_2\text{F}$), han sido determinados utilizando los espectros fotoelectrónicos PES en conjunto con los datos químico-cuánticos obtenidos con los cálculos OVGF. A pesar que la resolución experimental de los espectros no permite la observación de diferencias originadas por la especificidad conformacional, se obtuvo una mejor descripción de los mismos, al menos cualitativa, cuando se consideraron los diferentes conformeros que componen el equilibrio conformacional de cada especie. La primera banda observada en los respectivos espectros PES de esta serie de moléculas pudo ser asignada al proceso de ionización desde el orbital HOMO, el cual puede ser visualizado como un par de electrones libres formalmente localizados sobre el átomo de azufre, $n_\pi(\text{S})$. A su vez, un resultado destacado en este campo de análisis fue el análisis del comportamiento de estos primeros potenciales de ionización en función de la electronegatividad de los sustituyentes enlazados a los grupos centrales $-\text{SC(O)}-$ y $-\text{SCN}$. Para los tiocianatos RSCN la variación en la electronegatividad del grupo R ($\text{R}=\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CCl}_3, \text{CCl}_2\text{F}$) unido directamente al S al sustituir los hidrógenos del grupo metilo por átomos de halógenos de mayor electronegatividad, como flúor o cloro, producen un claro aumento del potencial de ionización. En la misma línea, la electronegatividad del halógeno unido al grupo $-\text{SC(O)}-$ de los halotioformatos de S-etilo, $\text{XC(O)SCH}_2\text{CH}_3$, también demostró tener una influencia significativa en los valores de PI.

Conclusiones generales

Los estudios mediante las técnicas de coincidencias (PEPICO) involucrando radiación sincrotrón de baja energía (11,1 a 21,0 eV, zona de valencia) resultaron adecuadas para indagar las características de fotoionización y fotodisociación de los halotioformatos de S-etilo y los tiocianatos involucrados. En lo que respecta a los tiocianatos, la pérdida de cloro desde el ión molecular, formando los iones $(M-35)^+$, y la ruptura del enlace C-S para la formación del ión R^+ , dominan esta región de energía. Por otro lado, el canal fotodisociativo más abundante observado para las especies $XC(O)SCH_2CH_3$ es aquel que produce al ión $CH_2CH_3^+$. Resulta interesante notar la presencia del ión $FSCH_2CH_3^+$ como producto de la decarbonilación del ión molecular simplemente cargado $FC(O)SCH_2CH_3^+$. El mecanismo hallado para este canal fotodisociativo ha sido interpretado a través de una reorganización intramolecular que conlleva a la formación de especies β -distónicas.

Los espectros de Rendimiento Total de Iones medidos en la región de energía correspondiente a las excitaciones electrónicas desde los bordes de absorción del nivel 2p de los átomos de S y Cl fueron obtenidos realizando un barrido de energías comprendido entre 162-174 eV y 198-212 eV, respectivamente. Estos espectros revelaron las energías a las cuales se producen las transiciones resonantes de estas especies, que fueron interpretadas como transiciones dipolo permitidas que involucran excitaciones de electrones 2p de los átomos de S y Cl hacia orbitales moleculares antienlazantes, los cuales pudieron ser caracterizados mediante la ayuda de cálculos químico-cuánticos.

Con el objetivo de identificar el rol de los procesos resonantes en las fragmentaciones generadas en esta región de energía, se estudió la dinámica de las mismas a través de las técnicas de multicoincidencias denominadas PEPICO y PEPIPICO. En este sentido la dinámica de las fragmentaciones propuestas desde las perspectivas introducidas

por Eland y Simon resultaron adecuadas para el análisis de las mismas. Entre el abanico de los iones observados en los espectros PEPICO producto de las fragmentaciones desde especies simple y doblemente cargadas, se destaca en los halotioformatos de S-etilo la fragmentación iónica desde el ión molecular doblemente cargado para generar preferentemente al ión $C_2H_3^+$. El análisis de la forma y de la pendiente de las islas de coincidencias de los espectros PEPICO permite postular una serie de mecanismos disociativos en los cuales el ión $C_2H_3^+$ es formado junto con H_2 . Por otro lado, en los tiocianatos RSCN la ruptura del enlace C-S desde el ión molecular doblemente cargado $RSCN^{+2}$ para generar las especies R^+ y SCN^+ fue de los procesos más intensamente observados.

De manera general, entre los mecanismos de cuatro cuerpos que fueron propuestos para explicar las coincidencias observadas tanto en los halotioformatos de S-etilo como en los tiocianatos se pueden mencionar los siguientes: Separación de Carga Diferida, DCS, Decaimiento Secundario luego de una Separación de Carga Diferida, SDDCS, y el Decaimiento Secundario en Competición, DSC.