

ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES CONFORMACIONALES Y VIBRACIONALES DEL MORFOLINO-SF₃

Andrea Flores Antognini¹, Norma Lis Robles¹, Edgardo Hugo Cutin¹, Heinz Oberhammer², Helge Willner³

¹INQUINOA. Facultad de Bioq., Quím. y Fcia., UNT. San Lorenzo 456. T4000 CAN. Tucumán, Argentina.

²Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, 72076 Tübingen, Germany

³FB C, Anorganische Chemie, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstrasse 20, 42119 Wuppertal, Germany.

afloresantognini@fbqf.unt.edu.ar

Introducción

Se presenta en este trabajo una completa caracterización estructural y vibracional del morfolino-SF₃, un importante compuesto en la síntesis de moléculas fluoradas. El análisis vibracional se realizó usando las espectroscopías de FT IR y de Raman, la estructura cristalina fue obtenida por difracción de rayos X y se llevó a cabo el análisis de los posibles conformeros de la molécula usando la técnica de matrices de Ar a diferentes temperaturas. Se complementaron los estudios con cálculos químico-cuánticos a diferentes niveles de teoría. Se propone una interpretación acerca de la influencia del sustituyente enlazado al átomo de nitrógeno en las propiedades del morfolino.

Materiales y Métodos

Propiedades del morfolino-SF₃: es un líquido comercial (ABCR, Karlsruhe) que hidroliza fácilmente. Se determinó su punto de fusión (12°C) y la presión de vapor a temperatura ambiente (0,25 mbar).

Espectros Vibracionales: se midieron espectros Raman a bajas temperaturas (-30 y -196°C), en tanto que los espectros FT-IR en fase gaseosa (4000–400 cm⁻¹) se registraron utilizando una celda de 20 cm de paso óptico, equipada con ventanas de Si. También se realizaron experiencias en matrices de Ar enfriadas a 15 K empleando el método de deposición continua. Se depositaron mezclas de morfolino-SF₃:Ar (≈ 1:1000) a 20, 105 y 215°C.

Determinación de la Estructura Cristalina de Rayos X: se obtuvieron cristales incoloros luego de dos días de inmersión en un baño de agua/hielo en atmósfera inerte. Los cristales se analizaron con un difractómetro Oxford Gemini E Ultra, empleando radiación K α de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los datos obtenidos a -30 y -196°C fueron interpretados gracias a la ayuda de la interfaz gráfica del programa CrysAliPro.² La estructura cristalina se refinó introduciendo parámetros térmicos anisotrópicos mediante el programa WinGX.³

Cálculos Químico-Cuánticos: se utilizó el programa Gaussian 03⁴ empleando los métodos B3LYP y MP2 con los conjuntos de bases 6-31G(d) y cc-pVTZ.

Resultados

Se esperan diferentes conformaciones para el morfolino-SF₃ dependiendo de la posición del heterociclo en la bipirámide trigonal del grupo SF₃, de la estructura del anillo y de la orientación del grupo SF₃ respecto del ciclo. Cálculos preliminares [HF/6-31G(d)] confirman que el anillo se ubica en posición ecuatorial respecto del grupo SF₃ y que la conformación silla es la preferida. Para definir la posición del grupo SF₃ se realizaron cálculos de mayor aproximación y se encontraron dos mínimos locales en

posición axial o ecuatorial (Figura 1). Una diferencia importante en la geometría es la orientación del enlace $S-F_{eq}$, que se encuentra orientado hacia adentro o hacia afuera del anillo en los distintos conformeros. Las diferencias de energía libre calculadas entre las dos conformaciones es muy pequeña ($\approx 0,2-0,4$ kcal/mol) lo que indicaría la existencia de un equilibrio conformacional, en concentraciones similares, en fases fluidas.

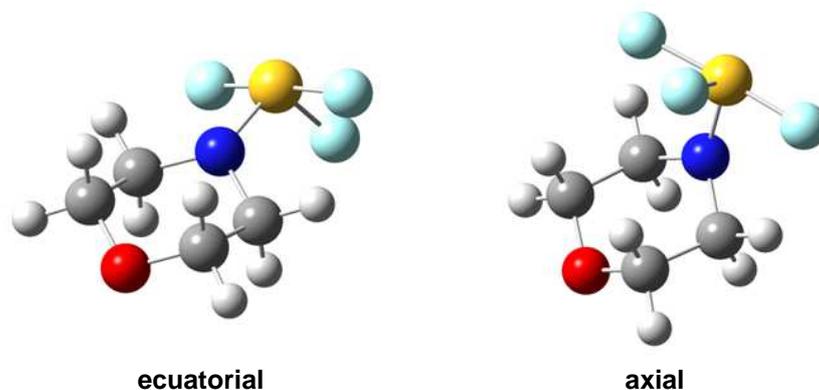


Figura 1. Representación esquemática de las dos conformaciones más estables de morfolino-SF₃.

Para la molécula en estudio se esperan $3N - 6 = 48$ modos fundamentales de vibración, la mayoría de los cuales se observan en los espectros vibracionales (Figura 2). En general existe una buena concordancia entre la frecuencia y la intensidad de las bandas teóricas respecto de las observadas en los espectros experimentales.

Los espectros de matrices son una poderosa herramienta para el estudio de las propiedades conformacionales de muestras gaseosas ya que permite resolver las pequeñas diferencias en las frecuencias vibracionales de los diferentes conformeros. En el caso del morfolino-SF₃ los cálculos teóricos predicen corrimientos menores a 3 cm^{-1} entre las formas axial y ecuatorial. La única vibración de intensidad apreciable con una diferencia mayor (12 y 20 cm^{-1} , B3LYP y MP2 respectivamente) es asignada al estiramiento $S-F_{eq}$ que se localiza a $766,8 / 754,0 \text{ cm}^{-1}$ en matriz de Ar. Un corrimiento hacia menores frecuencias para la conformación axial se explica por la diferencia en la fuerza del efecto anomérico en las diferentes geometrías.

En condiciones de matriz, las experiencias a mayores temperaturas no mostraron cambios significativos en los espectros IR lo que indica que el equilibrio conformacional es independiente de la temperatura. De los espectros Raman a bajas temperaturas puede obtenerse evidencia de las interacciones intermoleculares en morfolino-SF₃: las bandas que involucran al grupo SF₃ se hacen más anchas al disminuir la temperatura de la toma del espectro.

Mediante difracción de rayos X de cristales de la molécula en estudio se determinó su estructura a bajas temperaturas, observándose una transición de fase a -142°C . Por encima de esta temperatura la celda unidad está formada por una sola molécula de morfolino-SF₃ mientras que a menores temperaturas la celda duplica su tamaño (Figura 3). Durante la transición de fases no se observan cambios significativos en los parámetros de enlace.

El átomo de azufre presenta coordinación de bipirámide trigonal. El enlace S-N está orientado en posición ecuatorial relativo al anillo, y es también ecuatorial respecto del grupo SF₃. Las distancias interatómicas y los ángulos observados se encuentran en los rangos esperados y están de acuerdo con cálculos teóricos. Las dos

fases sólidas se estabilizan por enlaces intermoleculares del tipo S...O, lo que da lugar formación de una red unidimensional (Figura 4).

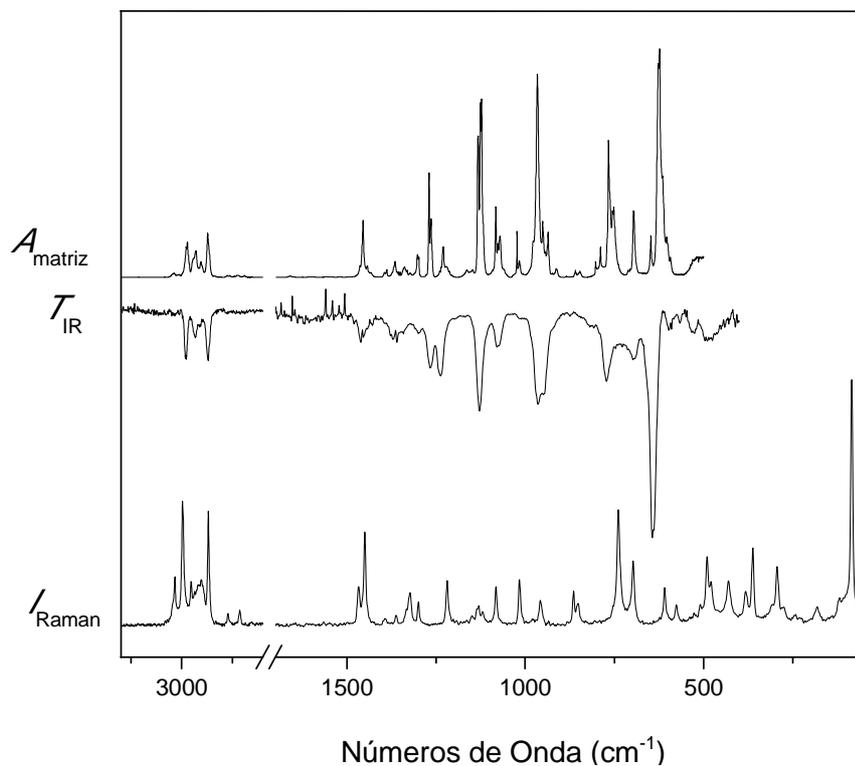


Figura 2. Espectros vibracionales de morfolino-SF₃.

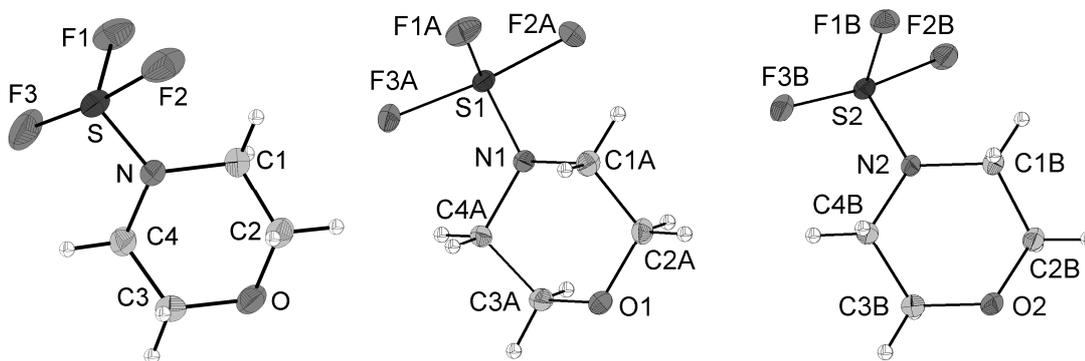


Figura 3. Esquematación de la celda unidad de morfolino-SF₃ a -123 y -173°C (derecha e izquierda, respectivamente).

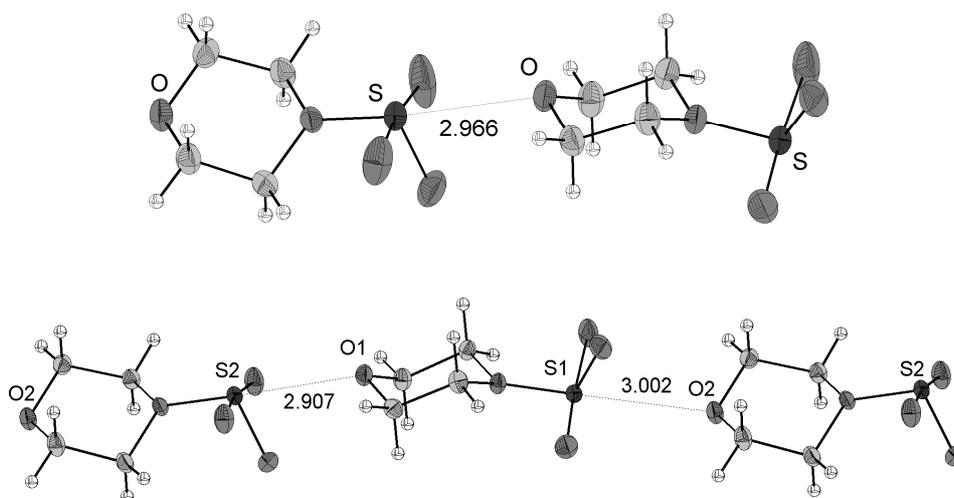


Figura 4. Representación de las redes unidimensionales que estabilizan las fases sólidas. *Arriba: -123°C; Abajo: -173°C.*

Referencias

1. Pashinnik, V. G. *et al.*, *Syn. Com.* **2003**, 33, 2505-2509.
2. *CrysAlisPro*, version 1.171.33.42; Oxford Diffraction Ltd.: Oxford, U.K., **2010**.
3. Farrugia, L. J. *WinGX v1.64.05*, University Glasgow: Glasgow, Scotland, **2003**.
4. Frisch, M.J. *et al.*, *Gaussian 03*, Revisión E.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2007**.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET y a la Universidad Nacional de Tucumán.