

CAMPOS DE FUERZA ESCALADOS PARA LOS FLUOROSULFATOS HALOGENADOS FSO₂OX (X= F, Cl, Br)

Lis E. Fernández^a, Ximena Valdecantos Zech^a, Roxana M. Tótar^b, Eduardo L. Varetti^c

^a Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, San Lorenzo 456, 4000, Tucumán. E-mail: lis_soler@yahoo.com.ar.

^b Facultad de Agronomía y Zootecnia, Universidad Nacional de Tucumán, Avda. Roca 1900, 4000 Tucumán.

^c Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET-UNLP), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C. Correo 962, 1900 La Plata, Argentina.

Introducción

Como parte de nuestros estudios sobre las propiedades estructurales y vibracionales de especies químicas halogenadas, se presentan en este trabajo las constantes de fuerza para los derivados halogenados del ácido fluorosulfónico FSO₂OX (X= F, Cl, Br). Para ello se ha combinado la información experimental disponible en la literatura con los resultados de la Química Cuántica, aplicando el método del campo de fuerza escalado (SQM).

Resultados y Conclusiones

En una presentación previa [1] se mostraron los resultados de los cálculos exploratorios de estructuras y frecuencias vibracionales a diferentes niveles de teoría y conjuntos de funciones bases, encontrándose que la combinación B3LYP/6-311+G(3df) reproduce razonablemente bien las frecuencias experimentales para las tres moléculas estudiadas. Este nivel de cálculo fue adoptado en el presente trabajo para la obtención de las constantes de fuerza para los tres fluorosulfatos mencionados. Todos los cálculos fueron realizados con el programa Gaussian 03 [2].

Los procedimientos de optimización de geometría predicen en todos los casos estructuras *gauche* con ángulos diedros FSOX de aproximadamente 70°. Sólo se encontraron en la literatura datos estructurales experimentales para FSO₂OF y FSO₂OCl, medidos en fase gaseosa empleando la técnica de difracción de electrones [3]. Los parámetros geométricos calculados para estas moléculas muestran una buena concordancia con los datos experimentales.

Se realizó una minuciosa revisión de las asignaciones publicadas para los tres fluorosulfatos, basada en la comparación de las frecuencias e intensidades relativas de las bandas observadas en los espectros vibracionales experimentales y teóricos. Asimismo, la visualización de los vectores de desplazamientos atómicos correspondientes a cada modo normal de vibración sirvió para interpretar cualitativamente la naturaleza de las vibraciones moleculares. Este análisis permitió proponer una completa descripción de dichas vibraciones para las tres moléculas.

Las asignaciones de las bandas observadas en los espectros vibracionales publicados para FSO₂OF y FSO₂OCl [3] y para FSO₂OBr [4] fueron confirmadas en general por los cálculos y utilizadas como base para la aplicación del método del campo de fuerza escalado (SQM).

Las constantes de fuerza en coordenadas cartesianas obtenidas por el programa Gaussian para cada una de las moléculas estudiadas fueron transformadas a coordenadas internas naturales y luego escaladas siguiendo el esquema de Pulay y

col. [5]. En este procedimiento las constantes de fuerza principales son multiplicadas por factores de escala f_i, f_j, \dots y las correspondientes constantes de interacción por $(f_i f_j)^{1/2}$, ajustando los mismos a fin de reproducir lo mejor posible las frecuencias observadas y corrigiendo así las deficiencias de los métodos computacionales.

Como se mencionó anteriormente, el método de cálculo empleado permitió una buena predicción de las propiedades vibracionales de estas moléculas obteniéndose valores de RMSD (desviación cuadrática media entre las frecuencias experimentales y calculadas) entre 33 y 19 cm^{-1} . Luego de aplicar el método del campo de fuerza escalado dichos valores decrecieron considerablemente, como era de esperar.

El campo de fuerza escalado permitió calcular la distribución de energía potencial y las constantes de fuerza en coordenadas internas para cada una de las moléculas estudiadas.

Las tendencias observadas en parámetros geométricos, frecuencias vibracionales y constantes de fuerza para FSO_2OX (X= F, Cl, Br) son explicadas en base a la diferencia de electronegatividad y al incremento en la masa de los átomos de halógenos.

Referencias

- [1] Ximena Valdecantos Zech y Lis E. Fernández; XII Jornadas Científicas y Encuentro de Jóvenes Investigadores "Augusto E. Palavecino", Tucumán, noviembre 2011.
- [2] M. J. Frisch et al. Program Gaussian 03, Revision A.1; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, U.S.A., 2003.
- [3] F. Aubke, B. Casper, H. S. P. Müller, H. Oberhammer, H. Willner, *J. Molec. Struct.* **346**, 111-120, 1995.
- [4] W. M. Johnson, J.W. Macklin, *Inorg. Chem.*, **17**(8), 2283-2287, 1978.
- [5] P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, A. Vargha, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7037-7047 (1983).