

ANÁLISIS ESTRUCTURAL, ENERGÉTICO Y ELECTRÓNICO DE LOS ENLACES DE HALÓGENO S...Cl, ESTABLECIDOS ENTRE EL FCl Y DERIVADOS FLUORADOS Y METILADOS DEL H₂S - Química Teórica y Computacional

Gabriel J. Buralli*, Darío J. R. Duarte* y Nélica M. Peruchena*

*Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades – Dpto. de Química – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura – Universidad Nacional del Nordeste. Avenida Libertad 5460 – Corrientes (3400) E-mail: arabeshai@yahoo.com.ar

Introducción. Un enlace de halógeno se define como una interacción de corto alcance del tipo D-X...B, donde X es normalmente yodo, bromo, cloro, y en menor medida flúor; B es una base de Lewis, normalmente una molécula/átomo con pares electrónicos libres o con una región en la que existe acumulación de densidad electrónica; D es un grupo al que el halógeno está unido covalentemente y es por lo general un grupo/átomo aceptor de electrones. Los EXs son versátiles debido que la fortaleza de la interacción puede modificarse sustituyendo el átomo/grupo D por otro de distinta electronegatividad, o bien sustituyendo átomos/grupos en la base de Lewis B con la que el halógenopuente interacciona. Los EXs comparten características físicas y químicas con los enlaces de hidrógeno, EHs; sin embargo, los EXs han recibido menor atención y en consecuencia, existe un universo de preguntas por responder sobre su comportamiento y naturaleza. Más aún, las interacciones S...Cl poseen un sinnúmero de aplicaciones que aún no han sido examinadas. Con el objeto de entender la geometría y el comportamiento electrónico de estas interacciones, en el presente trabajo se llevo a cabo un estudio teórico de las interacciones FCl...SH_{2-n}X_n (con n= 0,1, 2 y X= -F, -CH₃).

Metodología. Las optimización geométrica de monómeros y dímeros se realizó sin restricciones con el paquete de programas Gaussian03 al nivel MP2/6-311++G(2d,2p). El análisis de la densidad electrónica y de su Laplaciano se realizó en el marco de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas con el programa AIM 2000 al nivel B3LYP/6-311++G(d,p).

Resultados. El análisis geométrico y energético de los dímeros estudiados nos muestra que las distancias de interacción S...Cl se incrementan en el sentido F₂S...Cl-F < (CH₃)₂S...Cl-F < H(CH₃)S...Cl-F < H(F)S...Cl-F < H₂S...Cl-F y el orden de estabilidad (ΔE) es el siguiente: F₂S...Cl-F < H(F)S...Cl-F < H₂S...Cl-F < H(CH₃)S...Cl-F < (CH₃)₂S...Cl-F. Llama la atención que ambas magnitudes no muestren la misma tendencia. Los resultados obtenidos a través del análisis topológico del Laplaciano de la densidad electrónica sobre el átomo de S de la base de Lewis, muestra que cuando X= -CH₃, la densidad electrónica se incrementa en la recta que bisecta al ángulo X-S-X, en la región opuesta a los enlaces S-X. Mientras que cuando X= -F se observa una disminución de la densidad electrónica en la región mencionada. Por otra parte, sobre los pares libres del S se produce un incremento de la densidad electrónica independientemente del sustituyente agregado.

Conclusión. Los átomos de F en la base de Lewis concentran densidad electrónica en la región donde se localizan los pares libres del S, permitiendo una interacción eficaz entre dicha región y la depresión de carga electrónica que presenta el átomo de Cl del ácido de Lewis, en la región antienlazante, opuesta al enlace Cl-F ("σ-hole"). Por otra parte, el agregado de grupos metilo a la base de Lewis hace que el átomo de azufre aumente su capacidad dadora de electrones, obteniéndose para estos derivados los complejos más estables.