La estructura del 2-tiofenaldehido en fase gaseosa

E. Ortiz, J. Fernández Bertrán y L. Ballester

Escuela de Química, Universidad de Oriente

Recibido en: Febrero de 1973

ABSTRACT. Based on the microwave data of Rudolph the structure of thiophonaldehyde is assigned to the 0-S cis rotamer in the gas phase reversing the previous assignment of Rudolph. The assiggnment is established by comparison of the experimental values of the principal moments of inertia and the dipole moment components along the principal inertial axes, with calculated values using plausible models. A structural model is given for the 0-S cis rotamer that fits the principal moments of inertia to better than 0.4%.

RESUMEN. Basados en los datos experimentales de micro-ondas obtenidos por Rudolph se asigna el espectro del tiofenaldehído en fase gaseosa al rotámero 0-S cis, invirtiendo la asignación establecida previamente por Rudolph. La asignación ha sido hecha por comparación de los valores experimentales de los momentos principales de inercia con valores calculados empleando modelos probables. Se ha calculado un modelo estructural para el rotámero 0-S cis que reproduce los valores experimentales de los momentos principales de inercia con un error menor del 0.4%.

INTRODUCCION

La estructura del tiofenaldehído en diversos estados físicos es motivo actual de controversia. En estado sólido se estima que existe en la forma del isómero 0-S cis (ver figura 1).[1] Estudios de RMN[2,3] y de momento dípolo[4] muestran que en solución sólo existe el isómero 0-S cis en concentración apreciable.

Por espectroscopía infrarroja la situación se muestra más compleja. Los estudios de la vibración de estrechamiento CO indican la presencia de dos isómeros rotacionales[5] o resonancia de Fermi.[6]

Por micro-ondas Rudolph[7,8] ha realizado un estudio del espectro rotacional del tiofenaldehído en fase gaseosa. Ha podido asignar una serie de líneas a un rotámero, determinando sus momentos principales de inercia y las componentes del momento dípolo a lo largo de los ejes principales de inercia, cuyos valores aparecen en las Tablas I y II. Rudolph asigna dicho isómero al rotámero 0-S trans en base a su similitud con el furfural, donde el rotámero 0-0 trans es el más abundante en fase gaseosa.

Es improbable que siendo el isómero 0-S cis el predominante en estado sólido y en solución, sea el 0-S trans el más estable en fase gaseosa. Por este motivo nos decidimos a realizar un análisis detallado de los datos experimentales de los momentos de inercia y el momento dípolo con modelos teóricos de los dos rotámeros.

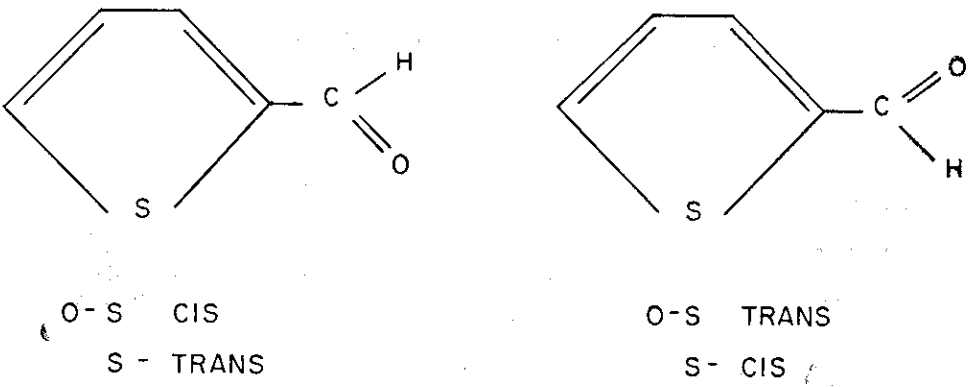


FIG. 1. Isómeros rotacionales del 2-tiofenaldehído.

DISCUSION Y RESULTADOS

I. *Momento de inercia*

En la Tabla I aparecen los valores de los momentos principales de inercia obtenidos por Rudolph.[7,8] El pequeño valor de la diferencia, $\Delta = I_C - I_A - I_B = 0.0077$ maA^2, indica que la molécula es planar (ver Apéndice).

La asignación de la estructura al rotámero 0-S cis o al 0-S trans en base a los valores de los momentos principales de inercia sólo es posible hacerla por comparación de los valores experimentales con los valores calculados a partir de modelos plausibles para los dos rotámeros.

Como modelo inicial hemos seleccionado para los valores estructurales del anillo tiofénico, los valores del tiofeno determinados por micro-ondas por Bak.[9] Para los del grupo formilo hemos tomado los empleados por Rudolph para el furfural.[7,8] Los parámetros más inciertos son el ángulo del enlace C_2–C_6 del grupo formilo con el anillo tiofénico y la distancia de este enlace. Para el primero, que es el más crítico, tomamos como valor inicial el del ángulo $<SC_2H$ del tiofeno que es de 119° y para el enlace C_2–C_6 hemos escogido 1.46 A°, que es normal para este tipo de enlace.

TABLA I

MOMENTOS PRINCIPALES DE INERCIA

$I_A =$	98.8718 maA^2
$I_B =$	267.7818 maA^2
$I_C =$	366.6613 maA^2
$\Delta =$	0.0077 maA^2

La variación del ángulo $<SC_2C_6$ entre 117° y 121° introduce cambios apreciables en los momentos principales de inercia. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2 en forma de diferencias entre los valores calculados de I_A, I_B e I_C y los valores experimentales. Puede observarse que para el rotámero 0-S cis las diferencias entre los valores calculados y experimentales disminuyen considerablemente cuando el ángulo $<SC_2C_6$ adopta el valor de 121°.

Para el rotámero 0-S trans no existe coincidencia entre los valores experimentales y los calculados para el rango estudiado. La variación del enlace C_2–C_6 entre 1.46-1.48 A°, y la del CO entre 1.22-1.25 A° no logran acercar los valores calculados del 0-S trans a los experimentales mientras que producen un excelente ajuste para el rotámero 0-S cis. (Para metodología de cálculo ver Apéndice).

II. *Momento dipolo*

Para poder hacer una asignación de estructura en base al momento dípolo es necesario comparar el valor experimental con un valor calculado utilizando un modelo apropiado. Empleando el método de momentos de enlace en forma similar a los cálculos realizados por Lumbroso,[4] hemos obtenido valores de 3.5 y 2.5 Debye para los rotámeros 0-S cis y 0-S trans respectivamente.

El valor experimental hallado por Rudolph es de 3.52 D. lo que demuestra que el rotámero medido es el 0-S cis. Otra consideración más fuerte que nos lleva a la misma asignación, es la de los componentes del momento dípolo a lo largo de los ejes principales de inercia.

La diferencia fundamental entre las componentes del momento dípolo en los dos rotámeros es en el componente μ_B a lo largo del eje intermedio de inercia, ya que en el isómero 0-S cis, el momento dípolo del anillo es casi paralelo al mismo y se le suma la componente del grupo carbonilo sobre este eje, dando lugar a un alto valor de μ_B.

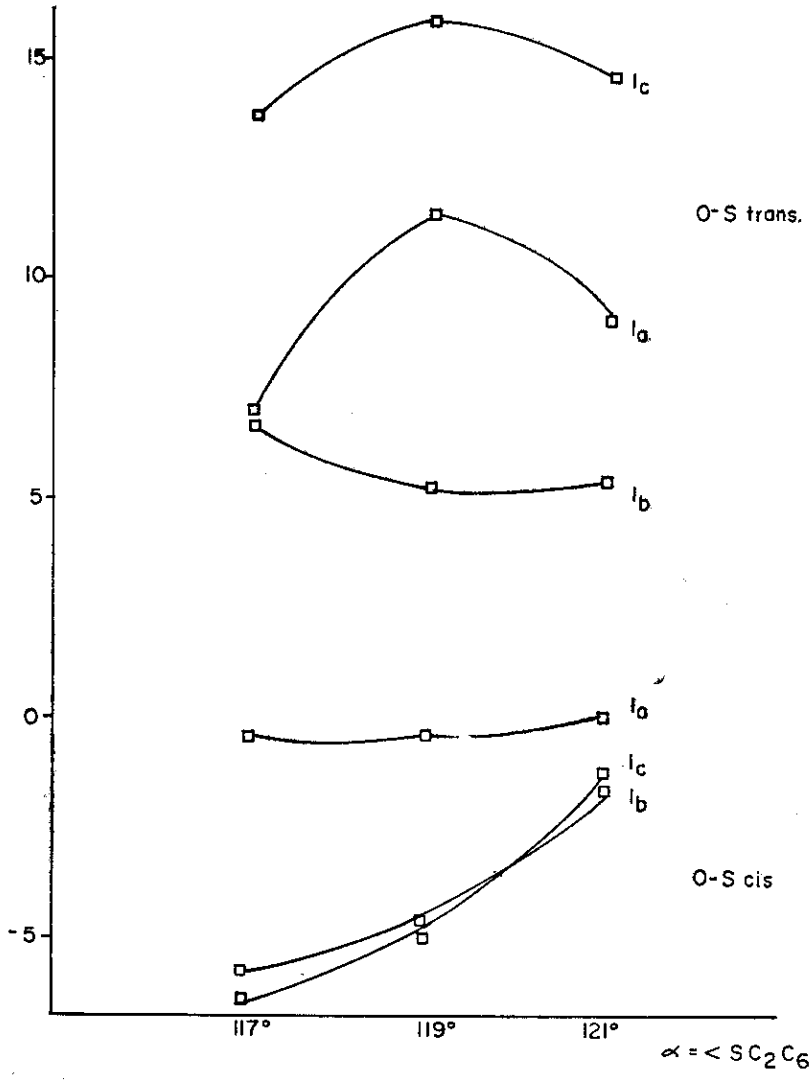


FIG. 2

FIG. 2. Diferencias entre los valores experimentales y calculados de los momentos principales de inercia en función del ángulo α.

En el rotámero 0-S trans, los dos vectores anteriores tienen sentidos opuestos y casi se cancelan, dando un bajo valor de μ_B. En la Tabla II se han incluido para comparación los valores de los componentes del momento dípo'o del furfural, molécula muy similar al tiofenaldehído. Se puede observar que en el rotámero 0-0 cis μ_B es 5 veces mayor que en el 0-0 trans. El alto valor de μ_B para el tiofenaldehído es otra prueba de la estructura 0-S cis de la especie molecular estudiada por micro-ondas.

TABLA II

MOMENTOS DIPOLOS Y SUS COMPONENTES A LO LARGO DE LOS EJES PRINCIPALES DE INERCIA

	Tiofenaldehido	*Furfural*	
	Experimental	*0-0 cis*	*0-0 trans*
μ_A	3.00	3.42	3.20
μ_B	1.84	1.93	0.41
μ_T	3.51	3 93	3.23

MODELO ESTRUCTURAL

Una vez determinada inequívocamente la configuración 0-S cis del rotámero, hemos refinado el modelo estructural con vistas a lograr un mejor ajuste de los momentos de inercia con los valores experimentales. Hemos ajustado solamente los parámetros más inciertos y críticos: el ángulo SC_2C_6 y las distancias r C_2–C_6 y r CO.

Se ha podido realizar un ajuste de los momentos de inercia calculados a los experimentales dentro de un 0.4% de error. Los valores de este modelo se dan en las Tablas III y IV.

TABLA III

MOMENTOS DE INERCIA DEL ROTAMERO 0-S CIS

Momentos de inercia	*Calculado*	*Experimental*	*Diferencia*	*% de error*
I_A	99.3	98.87	+ 0.4	+ 0.4
I_B	267.3	267.78	— 0.4	— 0 2
I_C	366.6	366.66	— 0.06	— 0.02

TABLA IV

PARAMETROS ESTRUCTURALES DEL MODELO MOLECULAR

Anillo	*Como en tiofeno* (Ref. 9)	
Distancia CO	1.25 Å	(Ref. 7)
Distancia CH_{ald}	1.08 Å	(Ref. 7)
Angulo OCH	119°	(Ref. 7)
Distancia $C_2 - C_{ald}$	1.47 Å	Ajustado
Angulo $S\text{-}C_2\text{-}C_6$	121.1°	Ajustado

En la figura 3 se muestra el modelo molecular correspondiente. La única variación apreciable entre el modelo final y el inicial ha sido el ángulo SC_2C_6. Esto era de esperar ya que el valor inicial de dicho ángulo se tomó igual al $<SC_2H$ del tiofeno.

La introducción del grupo formilo en sustitución del hidrógeno debe incrementar el ángulo de inserción, debido a la repulsión entre los átomos voluminosos de oxígeno y azufre.

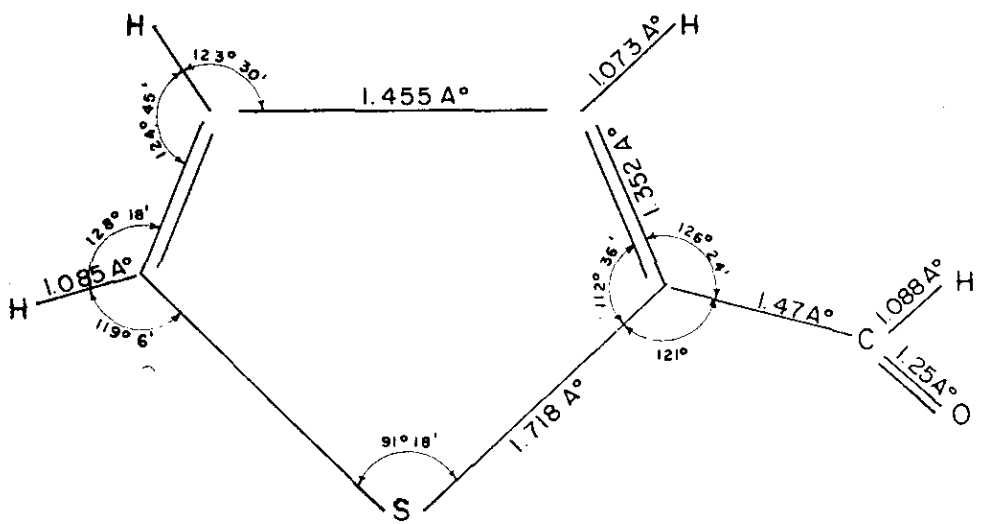


FIG. 3. Parámetros del modelo óptimo del 2-tiofenaldehído.

Conviene resaltar que la asignación hecha no significa que el rotámero 0-S cis sea el único isómero presente en la fase gaseosa. Rudolph[7,8] manifiesta la presencia de gran número de líneas no asignadas y no descarta la posibilidad de otras especies moleculares del tiofenaldehído en fase gaseosa.

CONCLUSIONES

I. La especie molecular del tiofenaldehído gaseoso estudiada por microondas[7,8] corresponde al rotámero 0-S cis y no al 0-S trans como se había asignado previamente.

II. La estructura del rotámero puede ser representada por un anillo tiofénico (con las dimensiones determinadas por Bak) y un grupo formilo similar al asumido por Rudolph en furfural, insertado en posición 2 con un ángulo SC_2C_6 de 121°.

APÉNDICE

CÁLCULO DE LOS MOMENTOS PRINCIPALES DE INERCIA

Una molécula poliatómica de N átomos con coordenadas X, Y, Z, posee momentos y productos de inercia con respecto a los ejes coordenados, dados por las ecuaciones:

$$M_x = \Sigma m_i \ (Y_i^2 + Z_i^2)$$

$$M_y = \Sigma m_i \ (X_i^2 + Z_i^2)$$

$$M_z = \Sigma m_i \ (X_i^2 + Y_i^2)$$

$$M_{xy} = \Sigma m_i \ (X_i \ Y_i)$$

$$M_{xz} = \Sigma m_i \ (X_i \ Z_i)$$

$$M_{yz} = \Sigma m_i \ (Y_i \ Z_i)$$

Si el sistema carteciano de referencia tiene su origen en el centro de masa molecular, entonces los momentos de inercia varían su valor de acuerdo con la dirección del eje, formando un elipsoide cuyo centro es el centro de masa. Existen pues tres direcciones, los ejes principales de inercia, en los cuales los momentos de inercia son máximos o mínimos (momentos principales de inercia) y los productos de inercia son nulos.

Para calcular los valores de los momentos principales de inercia de una molécula, se sitúa arbitrariamente el modelo molecular en un sistema de referencia cartesiano.

El primer paso consiste en hallar el centro de masa por las ecuaciones de los momentos y pasar seguidamente a un sistema cartesiano, paralelo al anterior pero con origen en el centro de masa. El segundo paso es determinar el giro espacial de este sistema a otro sistema iso-céntrico, basado en la anulación de los productos de inercia. Una vez hallado este nuevo sistema de referencia, sistema de ejes principales, se procede al cálculo de los momentos principales de inercia.

La simetría molecular ayuda en la determinación de los ejes principales. Así, en una molécula plana como el tiofenaldehído, dos de los ejes principales estarán en el plano molecular y perpendiculares entre sí. El eje perpendicular al plano y que pasa por el centro de masa, es el eje de mayor momento inercial y se denomina I_c. Puede verse claramente que para una molécula plana: $I_c = I_a + I_b$

La diferencia $\Delta = I_c - I_a - I_b$ o defecto inercial se debe a que los átomos siempre tienen una vibración en su estado base y como los momentos de inercia dependen del cuadrado de las distancias, existen pequeñas contribuciones a los momentos de inercia aunque los promedios lineales de las coordenadas perpendiculares al plano sean cero.

Para el tiofenaldehído, el cálculo se realiza colocando la molécula en un sistema cartesiano X, Y coincidente con el plano molecular, determinando el centro de masa por medio de:

$$x = (\Sigma_i m_i X_i) / M \qquad y = (\Sigma_i m_i Y_i) / M$$

Se construye un sistema paralelo al anterior situado en el centro de masa y se calcula que ángulo α habría que girar los nuevos ejes para anular el producto de inercia M_{xy}. La condición es:

$$\text{Tan } 2\,\alpha = (\Sigma_i m_i X_i Y_i) / (\Sigma_i m_i (X_i^2 - Y_i^2)$$

En el sistema de ejes principales se calculan los momentos principales de inercia por las ecuaciones:

$$I_x = \Sigma_i m_i Y_i^2 \qquad I = \Sigma_i m_i X_i^2 \qquad I_z = I_x + I_y$$

REFERENCIAS

1) *Roques B., Combrisson S., Riche C. y Pascard Billy C.* Stereospecificite des Couplages Lointains en Serie Heterocyclique. *Tetrahedron* **26**, 3555, 1970.

2) *Martin M., Andrieu C. et Martin G.* Chercher Resonance Magnetique Nucleaire sur les Benzoyl et Thiobenzoyl 2 Thiofenes. *Bull. Soc. Chim.* de France No. 2, 698, 1968.

3) *Combrisson S., Roques B., Rigny P. et Basselier J. J.* Description de l'effet Overhauser dans les Systemes en Echange — Application a l'analyse Conformationnelle d'aldehydes Heterocycliques. *Can. J. Chem.* **49**, 904, 1971.

4) *Lumbroso H., Bertin D. M., Robba M. y Roques B.* Sur les Conformations Preferentielles des Diformylbenzenes et des Diformylthiophenes. C. R. *Acad. Sci. Brance* **262**, 36 Serie C, 1966.

5) *Peron J. J., Saumagne P. et Lebas J. M.* Etude Comparee des Spectres de Vibration des Derives Substitues du Thiophene en Position 2, entre 200 et 1700 cm^{-1} et dans la Region de 3000 cm^{-1}. *Spectrochim.* Acta **26A**, 1651, 1970.

6) *Antoine B., Peron J. J., Saumagne P. et Gulard R.* Etude par Spectroscopie Infrarouge de l'influence des solvants et de le Temperature sur le Massif (CO) du Formyl 2 Thiophene et de quelques Formyl 2 Thiophenes Substitues en 5. *J. Chim. Phys.* **68**, 232, 1971.

7) *Monnig Dreizler H. y Rudolph H. D.* Mikrowellenspektrum von Furfural und Thiophen-2-Aldehyd. *Z. Naturforschg.* **20A**, 1633, 1966.

8) *Monnig F.* Dissertation, Univ. Freiburg. 1966.

9) *Bak B.* Microwave Spectra and Structure of Thiophene. *J. Mol. Spect.* **9**, 124, 1962.