

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

<u>Trabajo de Tesis Doctoral:</u>

Estrategias sintéticas y estudios de mecanismos de reacción de compuestos sulfenilcarbonilicos halogenados

<u>Tesista</u>: Melina G. Peluas

Director: Carlos O. Della Védova

<u>Directora</u>: Rosana M. Romano

<u>Año</u>: 2024

RESUMEN

Este trabajo de Tesis se presenta en el marco de la carrera de posgrado de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de la Plata, a fin de obtener el Título de Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas, área Química. Llevado a cabo en las instalaciones del Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR. Para realizar este trabajo de Tesis, recibí una beca de formación doctoral otorgada por el CONICET.

En este trabajo se detallan principalmente los estudios sobre la síntesis, seguimiento de reacción y de mecanismos de reacción entre compuestos del tipo XC(O)SY donde X = -F, -Cl, -OCH₃ e Y= -Cl, -SCl y sales inorgánicas, mediante estrategias de síntesis y utilizando diferentes técnicas vibracionales (FTIR, Raman, FT Raman, FTIR en matrices criogénicas de gases inertes), entre otras técnicas utilizadas para caracterización de las especies sintetizadas (CG-MS, UV-visible, DRX). Gran parte de este trabajo se llevó a cabo, en condiciones de vacío, habiendo así incorporado la manipulación de sustancias en líneas de vacío. Otra parte fundamental es la utilización de cálculos computacionales como apoyo a los resultados experimentales.

A Ana María, mi mamá

A Lucila y Katy, mis hermanas

Mujeres que son un faro encendido en mi vida, las amo infinitamente.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a la Universidad Nacional de La Plata, y al CONICET ya que gracias su sistema de Educación Pública y Gratuita, y gracias al otorgamiento de becas doctorales, pude llevar a cabo el presente trabajo de Tesis Doctoral. A la Facultad de Ciencias Exactas, por sus docentes y la educación de calidad.

A mis directores, la Dra. Rosana Romano y el Dr. Carlos Della Védova por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo doctoral, por darme un lugar de trabajo en las instalaciones de CEQUINOR. Por las enseñanzas brindadas a lo largo de estos años de Tesis.

Mi destacado agradecimiento al Dr. Agustín Spaltro, por su acompañamiento y ayuda en incontables experimentos realizados a lo largo de esta Tesis, así como también por su amistad.

A la Dra. Lorena Picone y Dra. Luciana Tamone por el apoyo y acompañamiento recibido.

Mi cariño al Lic. Gustavo Pozzi por su paciencia y tiempo en eternas explicaciones.

Mi más profundo agradecimiento a todas las personas que han sido vitamina a lo largo de estos años de trabajo: el equipo de CPA y secretarias, mis compañero/as becarios anteriores, mis compañero/as de oficina actuales; que hicieron y hacen que cada día haya una razón más que trabajar: compartir. Eternas gracias por el aguante, por los buenos momentos y por la amistad. Oda a mis compañeres.

A todos los colegas, docentes, compañeros en este camino, que de diferentes maneras me han alentado y ayudado en los momentos que más lo necesite. Gracias a todos ellos, por demostrarme que nunca estamos solos.

A mis amigas de toda la vida: Maira y Gaby por ser eternas para mí.

Y para finalizar, todo mi amor a mi Familia, a Fernando y Amangy, sin ustedes este camino que recorro no tendría ningún brillo y calidez.

Tabla de contenidos

1	. Intr	roducción General	10
	1.1.	Referencias	14
2	. Téc	cnicas experimentales	17
	2.1.	Introducción	17
	2.2.	Líneas de vacío	17
	2.3.	Espectroscopia FTIR	19
	2.4.	Espectroscopia Raman y FT-Raman	20
	2.5.	Espectroscopia UV visible	21
	2.6.	Técnica de matrices criogénicas	21
	2.7.	Fotoquímica de matrices criogénicas	23
	2.8.	Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas (CG-MS	3)23
	2.9.	Difracción de rayos X	24
	2.10.	Referencias	25
3	s. Ma	teriales y métodos	27
	3.1.	Trifluorometansulfonato de plata AgOSO ₂ CF ₃	27
	3.2.	Cloruro de metoxicarbonilsulfenilo CH ₃ OC(O)SCI	29
	3.2.	1. Purificación del CH₃OC(O)SCI	29
	3.3.	Cloruro de clorocarbonilsulfenilo CIC(O)SCI	32
	3.3.	1. Purificación del CIC(O)SCI	33
	3.4.	Cloruro de fluorocarbonilsulfenilo FC(O)SCI	36
	3.4.	1. Síntesis y purificación de FC(O)SCI	36
	3.5.	Isocianato de plata AgNCO	42
	3.5.	1. Síntesis y purificación de AgNCO	42
	3.6.	Cloruro de sulfurilo SO ₂ Cl ₂	44
	3.6.	1. Purificación de SO ₂ Cl ₂	44

3.7. Clo	oruro de tionilo SOCI2	45
3.7.1.	Purificación de SOCl ₂	45
3.8. Clo	orodisulfuro de clorocarbonilo CIC(O)SSCI	46
3.8.1.	Obtención de isopropilxantato de potasio K ⁺ (CH ₃) ₂ CHOC(S)S ⁻	47
3.8.2.	Obtención del disulfuro de bis (2-propoxitiocart	oonilo)
[(CH ₃) ₂ C	CHOC(S)S] ₂	48
3.8.3.	Obtención del sulfuro bis (2-propoxitiocarbonilo) [(CH ₃) ₂ CHOC(S)] ₂	<u>2</u> S49
3.8.4.	Síntesis de clorodisulfuro de clorocarbonilo CIC(O)SSCI	51
3.9. Ác	ido trifluoroacético $CF_3C(O)OH$	52
3.10. Ác	ido tríflico CF ₃ SO ₃ H	52
3.11. Est	trategias de síntesis	53
3.11.1.	Seguimiento de reacciones mediante espectroscopia FTIR	53
3.11.2.	Seguimiento de reacciones mediante espectroscopia Raman	56
3.11.3.	Espectroscopia FTIR en matrices de gases inertes	59
3.11.4.	Fotoquímica en condiciones de matrices de gases inert	tes a
tempera	aturas criogénicas	61
3.12. Re	ferencias	61
4 Eotu	dia da maganiamos da rasosián entre compusatos $VC(0)$ S	
	aio de mecanismos de reacción entre compuestos XC(O)S	64 64
4.1. Inti	roducción	64
4.2. Re	acciones entre CH ₃ OC(O)SCI y AgOSO ₂ CF ₃	66
4.2.1.	Reacciones heterogéneas líquido-sólido	66
4.2.2.	Reacciones heterogéneas gas-sólido in-situ	72
4.2.3.	Reacciones en vuelo	77
4.2.4.	Reacciones heterogéneas gas-sólido (balón)	79
4.2.5.	Fotoquímica de triflato de metilo CH ₃ OSO ₂ CF ₃	82
4.3. Re	acción entre CIC(O)SCI y AgOSO₂CF₃	90
4.3.1.	Reacciones heterogéneas líquido-sólido	90
122	Reacciones heterogéneas gas-sólido in-situ	107

4.3.	3.	Reacciones en vuelo	114
4.3.	4.	Reacciones heterogéneas gas-sólido (balón)	118
4.4.	Rea	acción entre FC(O)SCI y AgOSO ₂ CF ₃	119
4.4.	1.	Reacciones heterogéneas líquido-sólido	119
4.4.	2.	Reacciones heterogéneas gas-sólido in-situ	122
4.4.	3.	Reacciones en vuelo	127
4.4.	4.	Reacciones heterogéneas gas-sólido (balón)	127
4.5.	Cor	nclusiones Generales	129
4.6.	Ref	erencias	130
_	_		
	. E 9901	studio de mecanismos de reacción entre los compuestos	135
5.1.	Intro	oducción	135
5.2.	Sín	tesis de CIC(O)SSCI	137
5.3.	Opt	imización por seguimiento Raman para la síntesis de CIC(O)SSCI	137
5.3.	1.	Cambios en el tiempo de reacción	141
5.3.	2.	Cambio en el reactivo de partida	145
5.4.	Rea	acción entre CIC(O)SSCI y ÁgNCO	149
5.4.	1.	Cálculos computacionales	149
5.4.	2.	Reacciones heterogéneas líquido-sólido	157
5.4.	3.	Reacciones heterogéneas gas-sólido (trampa)	164
5.5.	Cor	nclusiones	167
5.6.	Ref	erencias	168
6. Sí	ntes	is, purificación y análisis conformacional del CF ₃ C(O)OSO	2CF3
6 1	Sín	tesis de CE2C(O)OSO2CE2	173
6.1	1.	Síntesis y purificación de triflato de trifluoro acétilo (TTFA)	175
6.1	2.	Cálculos teóricos	177
6.1	3.	Estudio Vibracional	
6.1.	4.	Conclusiones	194

6.2.	Referencias	. 196
7. Co	nclusiones generales	199
7.1.	Perspectivas a futuro	. 201
7.2.	Artículos publicados en revistas y trabajos en eventos C-T publicados	. 201
7.3.	Cursos de posgrado realizados en el marco del presente trabajo doctoral	203

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

1. Introducción General

Cuando realizamos síntesis química es importante comprender cómo ocurren las transformaciones moleculares durante la formación de compuestos. Por ello, resulta de interés el estudio de los mecanismos de reacción. Una estrategia para entender y optimizar procesos químicos de reacciones en tiempo real es el seguimiento de reacciones in-situ, que implican la detección de la evolución de las especies en el mismo sistema donde se llevan a cabo. Asimismo, se han utilizado numerosas técnicas para tal fin, como ser la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), la espectroscopia infrarroja (IR), la cromatografía de gases (CG) y la espectroscopia de masas (MS). Con este tipo de estudios, discutiremos la cinética de reacción para comprender la velocidad y los pasos determinantes en el mecanismo de esta. En algunas ocasiones pueden detectarse y hasta aislarse especies reactivas intermedias, que también aportaran información acerca del mecanismo seguido en determinadas reacciones químicas. Para este tipo de estudios será de suma importancia las condiciones y el medio de reacción, la adaptabilidad de los sistemas y de las técnicas utilizadas para llevar a cabo la captura efectiva de los datos e información.

Por otra parte, a modo introductorio, consideraremos el comportamiento del elemento flúor en vinculación con su química, sus propiedades fisicoquímicas como también la de los compuestos que puede formar. Los factores de su naturaleza que lo configuran en un elemento distintivo son:

- Su baja energía de disociación
- El alto valor del orden de enlace que adquieren las uniones cuando forma compuestos metálicos o no metálicos
- Su tamaño relativamente pequeño.

Otra de las características salientes del flúor es la de formar compuestos en los que el catión asociado está en estados de oxidación elevado, que en comparación con los compuestos hidrogenados tiene una tensión de vapor muy alta y que, como es sabido, es muy reactivo.

Este último hecho hace que su química preparativa constituya siempre un desafío. Su empleo como elemento gaseoso puede ser concebido en varias direcciones, para obtener directamente los productos deseados, para preparar los eductos necesarios seleccionados, ya sea a través de reacciones químicas o fotoquímicas, en fase estacionaria o en flujo con micro reactores, o con el laboratorio conformado por el sistema de matrices a temperaturas criogénicas.

No sólo como ya se mencionó el flúor presenta propiedades químicas, físicas, espectroscópicas y fotoquímicas únicas, sino que también, y en muchos casos, es imprevisible sobre la base del análisis de los puntos de vista anteriores.

Durante el desempeño de nuestro grupo, en conjunto con varios grupos de investigación en Alemania el trabajo con flúor fue uno de los principales temas abordados. Este hecho permitió ingresar en campos del conocimiento y obtener resultados singulares, como los que a continuación se sintetizan. El camino hacia el producto final encontrado en el estudio de la reacción entre OCSe y F_2 seguida mediante la técnica de matrices cuando se irradia convenientemente la matriz con una lámpara que provee longitudes de onda entre 200 y 800 nm es asombroso. Luego del complejo original entre los dos eductos se forma un confórmero remontando una barrera temprana que finalmente se estabiliza en los confórmeros syn (más estable) y anti – FC(O)SeF.¹

Otro ejemplo sobre el empleo de F₂ en el laboratorio lo presenta un estudio de varios interhalógenos accesibles si se tiene acceso a la preparación de los interhalógenos fluorados.²

En condiciones de matriz se hizo reaccionar OCS con varios interhalógenos o halógenos como CIF, Cl₂, Br₂, o BrCl. El haber contado con CIF se debió a la posibilidad de su preparación in-situ a partir de los halógenos. Los aductos 1:1 entre OCS y CIF, Cl₂, o BrCl fueron también formados por fotólisis de banda ancha de los de las moléculas pentaatómicas FC(O)SCI, CIC(O)SCI, o BrC(O)SCI, aisladas en matrices a temperaturas criogénicas. La posibilidad de utilizar F₂ en el laboratorio permitió la obtención de FC(O)SF aislado en condiciones de matriz.³

Por otra parte, en una reacción entre los elementos que lo conforman el difluoruro de bis(fluorocarbonilo), FC(O)OOC(O)F pudo ser preparado mediante la reacción de F_2 , con CO y O_2 mezclados convenientemente en un reactor de acero inoxidable y observando normas de seguridad adecuadas. La estructura y la conformación del peróxido fueron subsecuentemente determinadas⁴ En forma complementaria, empleando la misma molécula, el espectro vibracional fue también reportado confirmándose la única conformación presente en la molécula en cuestión⁵.

Es conocido que químicamente existe una tendencia a la formación de cadenas de azufre prolongadas, en estructuras y conformaciones con similitud a la que forma el S₈. Es así como, en las síntesis de un compuesto azufrado, muchas veces el producto principal aparece impurificado con especies que contienen cadenas de azufre más largas que la planteada según el método de preparación. Lo que nos aporta más información en el planteo de mecanismos de reacción para estas especies que contienen azufre.

Siempre dentro de la química de los calcógenos un ejemplo muy interesante sobre la tendencia hacia la polimerización lo constituye la formación del trióxido de bisfluorocarbonilo (FC(O)OOOC(O)F) junto a la formación primaria de FC(O)OOC(O)F a partir de CO, O_2 y F_2^6 .

Dentro de este marco, las especies XC(O)OSO₂CF₃, con X = F, Cl, que se han obtenido, en trabajo previos realizados por nuestro grupo de investigación^{7 8 9}, por la reacción del haluro de clorocarbonilsulfenilo, XC(O)SCI, con la sal triflato de plata, AgOSO₂CF₃, se llevaron a cabo en sistemas cerrados libres de aire y a temperatura ambiente. Las mezclas de reacción se mantuvieron con agitación constante por aproximadamente 24 horas. En estas reacciones, además de la formación de AgCl, se segrega un átomo de S. Este hecho está de acuerdo con la esperada poca estabilidad de los ésteres sulfénicos, es decir moléculas conteniendo el enlace S-O. Un posible mecanismo de reacción que permitiría explicar estas observaciones consiste en la intermediación del ester sulfénico, que posteriormente se descompone formando el producto final, de acuerdo con las siguientes reacciones:

 $XC(O)SCI + AgOSO_2CF_3 \longrightarrow XC(O)SOSO_2CF_3 + AgCI (s)$

 $XC(O)SOSO_2CF_3 \longrightarrow XC(O)OSO_2CF_3 + S$

También, podríamos mencionar la importancia tanto sintética, de reactividad, como de interés industrial en sales que contienen grupos del tipo triflato -OSO₂CF₃ e isocianato -NCO.

En este marco, se planteará como eje principal de este trabajo y de Tesis doctoral, las reacciones en diferentes condiciones y estratégicas para las reacciones, en primer lugar, entre compuestos del tipo XC(O)SCI, donde X= CI; -OCH₃; F con la sal triflato de plata, AgOSO₃CF₃. En segundo lugar, para CIC(O)SSCI y la sal AgNCO.

Introducción General

Este trabajo constara de la descripción de los procedimientos experimentales llevados a cabo para realizar seguimiento de estas reacciones y posterior detección de productos de reacción mediante espectroscopia IR, Raman, y "en vuelo" en matrices criogénicas de gases inertes para reacciones heterogéneas gas-sólido y líquido-sólido.

En función de lo planteado podemos enumerar aquí, los sistemas con los cuatro tipos de estrategias sintéticas realizadas en este trabajo, persiguiendo el objetivo, como eje principal, de entender los mecanismos seguidos por este tipo de compuestos en diferentes condiciones y en algunos casos, sus productos finales de reacción. A continuación, se detallarán de forma breve los tipos de sistemas estudiados en gran medida en este trabajo.

- i. Reacciones "en vuelo" entre el vapor de XC(O)SCI, con X = -F, -CI, -OCH₃, diluido en Ar y la sal sólida, triflato de plata, AgOSO₂CF₃ y posterior depósito de los productos resultantes en una ventana enfriada a aproximadamente 12 K. Los productos fueron analizados por espectroscopia FTIR.
- ii. Reacciones heterogéneas gas-sólido con seguimiento por espectroscopia FTIR in-situ. Estas reacciones se llevarán a cabo en una celda cerrada, previamente evacuada, con ventanas transparentes a la radiación IR que permiten tomar espectros de manera continua y de esta forma monitorear el transcurso de la reacción.
- iii. Reacciones heterogéneas liquido-sólido con seguimiento in-situ por espectroscopia Raman. Para estas experiencias se utiliza una celda especialmente diseñada, que permita monitorear la evolución de la reacción mediante la medida de espectros Raman.
- iv. Reacciones heterogéneas gas-sólido y líquido sólido. Estas reacciones se llevan a cabo en un balón o trampa de reacción, previamente evacuado, entre el vapor o líquido de la especie XC(O)S- y la sal sólida. Al cabo de un determinado tiempo de reacción, se realizan sucesivas destilaciones trampa-trampa en línea de vacío. Las fracciones serán analizadas por espectroscopia FTIR y Raman, según corresponda.

En relación con lo expuesto arriba, resumiremos a continuación que los resultados obtenidos en estos sistemas se detallarán en los Capítulos 4 y 5, así como también estudios de reacciones adicionales que derivaron del eje principal de esta Tesis. Mientras que en los Capítulos 2 y 3 se detallarán las técnicas utilizadas, los reactivos con sus purificaciones y caracterización. También en el Capítulo 3 se encontrará el

detalle de las estrategias sintéticas seguidas, para el estudio in-situ de estos sistemas. En relación con este tema, en el Capítulo 6 se presenta la síntesis y el estudio conformacional mediante matrices, de la molécula triflato de trifluoroacétilo, CF₃C(O)OSO₂CF₃. Cabe mencionar, que los resultados experimentales fueron complementados con resultados provenientes de la química computacional.

1.1. Referencias

Gómez Castaño, J. A.; Picone, A. L.; Romano, R. M.; Willner, H.; Della Védova,
 C. O. Early Barriers in the Matrix Photochemical Formation of *Syn – Anti* Randomized
 FC(O)SeF from the OCSe:F₂ Complex. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13* (33), 9355–9361.
 https://doi.org/10.1002/chem.200700378.

(2) Picone, A. L.; Della Védova, C. O.; Willner, H.; Downs, A. J.; Romano, R. M. Experimental and Theoretical Characterization of Molecular Complexes Formed between OCS and XY Molecules (X, Y = F, Cl and Br) and Their Role in Photochemical Matrix Reactions. *Phys Chem Chem Phys* **2010**, *12* (3), 563–571. https://doi.org/10.1039/B914862K.

(3) Cozzarín, M. V.; Romano, R. M.; Willner, H.; Della Védova, C. O. Matrix Isolation of the Elusive Fluorocarbonylsulfenyl Fluoride Molecule FC(O)SF. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (5), 855–862. https://doi.org/10.1021/jp309310n.

(4) Della Védova, C. O.; Mack, H. G. The Vibrational Spectra of a Simple Peroxide: FC(O)OOC(O)F. *J. Mol. Struct.* **1992**, *274*, 25–32. https://doi.org/10.1016/0022-2860(92)80143-6.

(5) Mack, H.; Oberhammer, H.; Védova, C. O. D. Bis(Fluorocarbonyl) Peroxide; an Unusual Molecular Structure. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30* (9), 1145–1146. https://doi.org/10.1002/anie.199111451.

(6) Pernice, H.; Berkei, M.; Henkel, G.; Willner, H.; Argüello, G. A.; McKee, M. L.;
Webb, T. R. Bis(Fluoroformyl)Trioxide, FC(O)OOOC(O)F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43 (21), 2843–2846. https://doi.org/10.1002/anie.200353369.

 Trautner, F.; Védova, C. O. D.; Romano, R. M.; Oberhammer, H. Gas Phase Structure and Conformational Properties of Chlorocarbonyl Trifluoromethanesulfonate, CIC(O)OSO₂CF₃. *J. Mol. Struct.* **2006**, 784 (1–3), 272–275. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.09.015. (8) Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Moschione, E.; Parsons, S.; Romano, R. M.
 Chlorocarbonyl Trifluoromethanesulfonate, CIC(O)OSO₂CF₃: Structure and
 Conformational Properties in the Gaseous and Condensed Phases. *Inorg. Chem.* 2004, 43 (25), 8143–8149. https://doi.org/10.1021/ic0489488.

(9) Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Novikov, V. P.; Oberhammer, H.; Parsons, S.; Romano, R. M.; Zawadski, A. Fluorocarbonyl Trifluoromethanesulfonate, FC(O)OSO₂CF ₃: Structure and Conformational Properties in the Gaseous and Condensed Phases. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (13), 4064–4071. https://doi.org/10.1021/ic049865u.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES





2. Técnicas experimentales

2.1. Introducción

En este capítulo se presentarán los métodos experimentales empleados para la síntesis química, caracterización y estudios de los compuestos que se trabajaron a lo largo de esta Tesis. Los equipos utilizados se encuentran en el Centro de Química Inorgánica "Dr. Pedro J. Aymonino" (CEQUINOR), dependiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

2.2. Líneas de vacío

Las técnicas de vacío son un método seguro, para un operador que ya se encuentra familiarizado en su uso, utilizadas para trabajar en un ambiente experimental controlado y por lo tanto en gran medida reproducible. En general es muy útil, cuando se requiere trabajar en ausencia de aire y humedad proveniente del ambiente, debido o bien a que los reactivos de partida sean inestables y/o volátiles o cuando se buscan detectar especies reactivas, inestables y/o productos desconocidos cuyas propiedades físicas y químicas, y su posible toxicidad, se desconocen. También es útil para reducir la exposición a olores desagradables y/o perjudiciales para la salud¹.

Las principales aplicaciones de la línea de vacío en este trabajo de Tesis son la síntesis química en ausencia de aire y humedad ambiente, la realización de mezclas de sustancias líquidas, gaseosas y reacciones heterogéneas sólido-gas o sólido-líquido. Debido a que se trabaja con cantidades relativamente bajas, también se utiliza para el secado de sustancias sólidas, purificación de líquidos y gases mediante destilaciones trampa a trampa, determinar propiedades fisicoquímicas y envasar sustancias al vacío.

Las líneas de vacío usadas en este trabajo de Tesis son de material de vidrio Pyrex (también existen de otros materiales como cuarzo o metal). El vacío obtenido en la línea se logra mediante el acoplamiento de una bomba de vacío, y en algunos casos bombas difusoras, a la misma. El pasaje y control de las sustancias en la línea de vacío se regulan a través del uso de llaves Young. La presión se controla con manómetros, que pueden ser digitales o de columna de mercurio, dependiendo la escala de presión en la que se requiera medir y las características químicas de los

Técnicas experimentales

compuestos a medir. También es importante resaltar que se requiere el empleo de balones, trampas, trampas en forma de U, celdas para gases con ventanas de distintos materiales. Todos estos materiales de vidrio poseen conexiones esmeriladas que permiten el acoplamiento de los mismos a la línea de vacío. Otros accesorios de vidrio, también de gran utilidad, son los tubos que se sellan en vacío a la llama de gas, para el almacenamiento de sustancias: a través del llenado y sellado del mismo, se tiene la ventaja de poder guardar sustancias a bajas temperaturas y protegidas del aire y la humedad ambiente. Para esto último, se utiliza un conector especial llamado "Ampoule Key" diseñado por Gombler y Willner², que permite abrir estos tubos y ampollas de almacenamiento en la línea de vacío, sin exponer los compuestos químicos al aire. Algunos de los materiales mencionados se muestran en las **Figuras 2.2.1 y 2.2.2**.



Figura 2.2.1: Línea de vacío de vidrio Pyrex (1), compuestas por llaves Young (2), trampa con baño de nitrógeno líquido (3) conectado en serie a la bomba de vacío mecánica (4), manómetro digital (5), trampa en forma de U acoplada mediante uniones esmeriladas estándares (6), y balón con dedo frío (7).



Figura 2.2.2: Accesorio de las líneas de vacío: a) trampas en forma de U conectadas en serie y acopladas a la línea de vacío. b) Celda para gases de 10 cm de longitud con ventanas de KBr, colocada en su soporte en el equipo IR.

Otro elemento para tener en cuenta es que cuando se trabaja en línea de vacío se requiere el uso de nitrógeno líquido, que se puede usar para congelar rápidamente sustancias líquidas y/o gaseosas. También se usa en mezclas con etanol para elaborar baños frigoríficos entre $-100 \text{ y} -10^{\circ}\text{C}$, con el fin de separar y/o purificar sustancias mediante destilaciones trampa a trampa mencionadas anteriormente. Para el transporte, manipulación y almacenamiento de las muestras se requieren termos adaptados para ese fin, que mantienen la temperatura por varias horas o días, dependiendo de las características del termo.

2.3. Espectroscopia FTIR

Los espectros FTIR medidos en este trabajo de Tesis se midieron principalmente en un equipo marca Thermo-Nicolet, modelo 6700. Este equipo posee un detector DLATGS (*Deuterated L-Alanine Triglicine Sulfate*), Sulfato de Triglicina Deuterada dopado con L-Alanina. Este equipo trabaja con el programa OMNIC para registrar y analizar los espectros. Además, se utilizó un equipo marca Bruker, modelo Equinox 55, cuyo programa de registro y análisis de datos es el OPUS. Estos equipos permiten un rango de medida en el infrarrojo medio, entre 4000 y 400 cm⁻¹. La resolución más adecuada para trabajar de forma eficiente en relación de calidad espectral y tiempo es de 0,5 cm⁻¹ para el caso de gases, mientras que para líquidos usamos una resolución de 2 cm⁻¹ y para sólidos con resolución igual a 4 cm⁻¹ ya obtenemos un espectro de calidad. En este trabajo los números de acumulaciones empleados fueron valores de 16, 32 y 128 dependiendo el tipo de medida a realizar. No obstante, el primer equipo mencionado, ofrece la posibilidad de medir espectros con una resolución de 0,125

cm⁻¹ cuando se requiere mejorar ampliamente la medida, por requerimientos del sistema a estudiar. También, en menor medida se utilizó un equipo modelo Nexus, equipado con dos detectores, un detector criogénico MCTB (Teleniuro de Cadmio y Mercurio) cuyo rango de medida se encuentra entre 4000 y 400 cm⁻¹ y otro detector DTGS para la zona entre 600 y 50 cm⁻¹.

Las muestras para la medición de los espectros en fase gaseosa se cargan empleando la línea de vacío y celdas especiales con ventanas adecuadas (por ejemplo, de KBr, Si, CsI, etc.). Las medidas de sustancias líquidas se realizaron entre ventanas de KBr, CsI o polietileno, empleando portamuestras de metal. Para sustancias sólidas, se realiza la preparación de pastillas de la muestra diluida en KBr.

2.4. Espectroscopia Raman y FT-Raman

Las medidas Raman fueron realizadas con dos equipos diferentes, que se muestran en la **Figura 2.2.3**. Los espectros que se describen en el Capítulo 4 y gran parte del Capítulo 3 se midieron en un espectrómetro Raman Horiba Jobin Yvon T64000, que posee un triple monocromador. Utiliza un detector CCD (Charge Couple Device) criogénico, que alcanza la temperatura de –118 °C, para lo que emplea nitrógeno líquido. Para la excitación de la muestra se cuenta con dos láseres multilíneas de alta potencia de Ar⁺ y Kr⁺. Para los espectros de los compuestos medidos en este trabajo se emplearon las líneas de luz de 514,5 y 647,1 nm del láser de Ar y Kr, respectivamente. El equipo cuenta con un microscopio confocal donde se coloca el portamuestras. Para el caso de las medidas de seguimiento de reacción se utilizó un accesorio llamado mini-macro-chamber, utilizado para poder medir mayor cantidad de muestra líquida. Los espectros se registran y analizan con el programa LabSpec, mediante los que también se controlan los parámetros del equipo.

El otro equipo Raman es un espectrómetro FT-Raman-FTIR Bruker, modelo Invenio R, equipado con un accesorio Raman modelo RAM II. El módulo Raman cuenta con un láser IR de Nd: YAG de 1064 nm, detector de Ge criogénico y portamuestras motorizado XYZ. El rango de medida va desde 3500 hasta 70 cm⁻¹. Este equipo trabaja con el programa OPUS para registrar y analizar los espectros.

а



Figura 2.2.3: Equipos Raman a) espectrómetro Raman Horiba Jobin Yvon T64000. b) espectrómetro FT-Raman-FTIR Bruker, modelo Invenio R (acoplado a un FTIR BRUKER)

2.5. Espectroscopia UV visible

Los espectros UV-visible se midieron con un espectrofotómetro Shimadzu modelo 2600, en la región entre 200 a 800 nm. Para este tipo de medidas se cuenta con celdas provistas de ventanas de cuarzo, que se pueden acoplar a la línea de vacío y medir espectros UV-visibles en fase gaseosa. En los casos en los que se pretende estudiar la estabilidad o reactividad fotoquímica de una especie, resulta importante conocer previamente el espectro UV-visible, y determinar si el compuesto absorbe radiación en esa región, correspondiente a alguna transición electrónica. Esto nos permite tener *a priori* un panorama de las características electrónicas de la sustancia a estudiar. También nos aporta información adicional, dado que si, por ejemplo, la molécula presenta dos o más bandas en el espectro UV-Visible, y luego se realiza una fotólisis en todo el rango de energía, se podría mediante el uso de filtros ópticos conocer a cuál o cuáles longitudes de onda (energía) se vincula la fotólisis.

2.6. Técnica de matrices criogénicas

En este trabajo de Tesis se utilizaron dos equipos de matrices de gases inertes a temperatura criogénicas. Para la matriz cuya de temperaturas ronda los 12 K, que se muestra en la **Figura 2.2.4**, el sistema criogénico es un SHI-APD Cryogenics, modelo DE-202. El sistema de vacío está equipado con un compresor de Helio HC-2D-1, una

Técnicas experimentales

bomba rotatoria BOC y una difusora, ambas marca Edwards. Contiene una ventana interna de CsI, para realizar los depósitos, dos ventanas externas también de CsI para la medida de los espectros infrarrojos y una ventana de cuarzo externa para la radiación de luz UV visible. Además, posee un controlador de temperatura. El equipo de matriz que alcanza temperaturas cercanas a 4 K, está formado por un sistema de enfriamiento COLD HEAD modelo RDK-408D2 serie 3JD11134D, CRYOCOOLER modelo SRDK-408, equipado con un compresor de Helio Sumitomo Heavy Industries, Ltd. Modelo F-50H. El sistema de vacío consta de una bomba rotatoria BOC Edwards, modelo RV8 y una bomba difusora Varian, type 0160. El controlador de temperatura es de la marca LakeShore Cryotronics, Inc, modelo 335.

El sistema para depositar la muestra es por pulsos³. Con anticipación se prepara la mezcla gaseosa en vacío y en diluciones de aproximadamente 1:1000 de la sustancia pura en argón. En ocasiones pueden emplearse otras relaciones. Esta técnica es ampliamente utilizada en trabajos realizados en nuestro grupo y recientemente explicada en mayor detalle ⁴. A lo largo de esta Tesis, la principal utilidad de la técnica de matrices será el estudio *in situ* de especies como seguimiento de reacciones mediante la "captura" de los primeros minutos de reacción, empleando la estrategia de síntesis que se detalla en el Capítulo 3, sección 3.9.3. Adicionalmente, fue empleada para realizar el estudio conformacional del triflato de trifluoroacetilo, que se describe en el Capítulo 6.



Figura 2.2.4: Equipo de matrices de gases inertes de 12 K donde se puede observar el cabezal de matriz (1) colocado dentro del cubículo de medida del FTIR Thermo-

Nicolet, modelo 6700 (2). Además, se puede ver en detalle el sistema de deposición por pulsos (3) y el balón contenedor de la muestra, acoplado (4).

2.7. Fotoquímica de matrices criogénicas

A los equipos de matrices de CEQUINOR, arriba mencionados (sección 2.6), se les acopló una lámpara de arco de alta presión de Hg-Xe, marca Spectra-Physics de 1000 W, para irradiar en el rango con luz UV-visible de amplio espectro (200 a 800 nm). Se adaptó también un filtro de agua de 20 cm de longitud para absorber las radiaciones infrarrojas y minimizar los efectos causados por calentamiento (ver **Figura 2.2.5**). Con esta disposición y los depósitos previamente realizados, se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación. En este trabajo de Tesis se realizó la fotoquímica de algunos compuestos obtenidos en las síntesis, con el fin de estudiar la estabilidad de los mismos. Para mayor detalle de los compuestos investigados, consultar el Capítulo 6.



Figura 2.2.5: Lámpara de arco de alta presión de Hg-Xe, marca Spectra-Physics de 1000 W (1), filtro de agua de 20 cm de longitud (2), cabezal de matriz de 4 K (3) y sistema de deposición por pulsos (4).

2.8. Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masas (CG-MS)

El cromatógrafo de gases con detección por espectrometría de masas empleado es de marca Shimadzu, modelo QP-2010. Este equipo utiliza He gaseoso como fase móvil, con una columna Vf-5 ms VARIAN de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y relleno de 0,25 µm, con ionización por impacto electrónico. La cromatografía gaseosa

con detección por espectrometría de gases resulta una técnica muy versátil para el seguimiento de reacciones químicas, identificación y control de pureza de sustancias.

2.9. Difracción de rayos X

Las medidas de difracción de Rayos X para polvo se realizaron a temperatura ambiente en un difractómetro Rigaku miniflex que trabaja en geometría de Bragg-Brentano. Se usó radiación (línea) K-alfa de Cu (ánodo), con un filtro de Ni para eliminar la línea K-beta. El programa que utiliza fue desarrollado mediante Python por profesionales de apoyo de CEQUINOR. El rango de trabajo es entre 90 y 10 grados. Las medidas se utilizaron para el control de pureza de las sales utilizadas en esta Tesis: AgOSO₂CF₃ y AgNCO. La misma se determinó mediante comparación directa con difractogramas reportados para las sustancias mencionadas.

2.10. Referencias

(1) Plesch, P. *High Vacuum Techniques for Chemical Syntheses and Measurements*; Cambridge Univ. Press: Cambridge, 1989.

(2) Gombler, W.; Willner, H. A Method for Opening and Resealing Glass Ampoules Several Times under Sustained Vacuum. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1987**, *20* (10), 1286– 1288. https://doi.org/10.1088/0022-3735/20/10/032.

(3) Tobón Correa, Y. A. Estudio vibracional, conformacional y teórico de moléculas sulfenilcarbonílicas, sulfeniltiocarbonílicas y relacionadas. Tesis Doctoral en la Facultad de Ciencias Exactas, área Química, Universidad Nacional de La Plata, 2008. https://doi.org/10.35537/10915/2247.

 (4) Tamone, L. M. Estudio de reacciones de interés atmosférico. Tesis Doctoral en la Facultad de Ciencias Exactas, área Química, Universidad Nacional de La Plata, 2022. https://doi.org/10.35537/10915/140402.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS



3. Materiales y métodos

En esta sección se detallan los principales reactivos utilizados a lo largo de esta Tesis, así como los métodos por los cuales se sintetizaron, purificaron y caracterizaron según corresponda. También se detallan las estrategias de síntesis utilizadas para realizar los distintos tipos de reacciones que serán discutidas en los Capítulos 4 y 5 de esta Tesis.

3.1. Trifluorometansulfonato de plata AgOSO₂CF₃

El trifluorometansulfonato de plata, comúnmente llamado triflato de plata, fue adquirido a dos marcas diferentes: Aldrich y Fluka. Ambos se encontraban preservados en frascos color caramelo. El AgOSO₂CF₃ es un polvo blanco con una leve tonalidad marrón clara y sensible a la luz. Para su uso se realizaron secados en línea de vacío, durante 4-6 horas aproximadamente y un baño externo de glicerina mantenido entre 40-60 °C. Durante su manipulación, debido a la sensibilidad a la luz, se trabajó en entorno oscuro en todo momento. Se tomaron espectros infrarrojos y Raman del sólido. Para las medidas en infrarrojo de la muestra sólida, se armaron pastillas con bromuro de potasio, y en el caso de las medidas Raman, se cargó un capilar que luego se selló para su medida. Los espectros obtenidos se muestran en las Figuras **3.1.1** (A y B respectivamente). Los espectros coinciden con los reportados previamente en bibliografía ^{1,2}, tal como se muestra en la Tabla 3.1.1. En ésta se detallan las bandas presentes, sus asignaciones tentativas y los datos reportados en la literatura. También en las Figuras se asignan las bandas más intensas del espectro. Se encuentra que, para ambas marcas de sal utilizadas, los espectros son coincidentes.

Tabla 3.1.1. Números de ondas y asignaciones de las bandas IR y Raman de la sa
AgOSO ₂ CF ₃ sólida de diferentes marcas, en comparación con valores reportados.

		AgOSO ₂ CF ₃			
Experimental		Reportado ^{1,2}	Asignación		
IR	Raman	IR	Raman		
en KBr		en KBr			
1265	-	1265 vs	-	v_{as} (SO ₃)	
1237	1237	1237	1237	v _s (CF ₃)	

Materiales y métodos

1167		1167 s	-	vas (CF ₃)
1040	1040	1040 vs	1040	v _s (SO ₃)
771	771	771 s	771	δ_s (CF ₃); v_s (CS)
649	649	649 vs	649	δ _s (SO ₃)
583	583	583 m	583	δ _{as} (CF ₃)
520	-	520 s	-	δ _{as} (SO ₃)
-	354	354 w	354	ρ (SO ₃)
-	328	328 s	328	v_{s} (CS); δ_{s} (CF ₃)
-	-	217	-	ρ (CF ₃)

(vs): very strong; (s): strong; m= medium; (w): weak; (vw): very weak; v = stretching; $\delta =$ deformation; ρ = rocking; s= symmetrical; as= antisymmetric; oop: out-of-plane; sh: shoulder.



Figura 3.1.1: A) Espectros infrarrojos del triflato de plata sólido tomados para las dos marcas de sal utilizada, Aldrich (rojo) y Fluka (negro), en una pastilla de KBr. Los espectros se tomaron con una resolución de 4 cm⁻¹ y 32 barridos. B) Espectro Raman del triflato de plata sólido tomados para las dos marcas de sal utilizada: Aldrich y Fluka.

 $\operatorname{AgSO_3CF_3(F)}$

3.2. Cloruro de metoxicarbonilsulfenilo CH₃OC(O)SCI

El CH₃OC(O)SCI fue obtenido de fuentes comerciales (Aldrich). Es un líquido color amarillo claro. En la **Tabla 3.2.1** se compilan sus propiedades físicas obtenida de bibliografía.

	Fórmula, CAS y	
Nombre	РМ	Propiedades físicas
Clorurode	CH₃OC(O)SCI	Líquido
metoxicarbonilsulfenilo	CAS: 26555-40-8	P.eb.: 133-134 °C
(Methoxycarbonylsulfenyl	PM=126.562	δ: 1.399 g/mL a 25 °C
chloride)		nD (20°C) =1.481

 Tabla 3.2.1: Propiedades físicas del cloruro de metoxicarbonilsulfenilo

Este compuesto se mantuvo libre de aire, en vacío y al resguardo de la luz.

3.2.1. Purificación del CH₃OC(O)SCI

Para la purificación del CH₃OC(O)SCI se realizaron varias destilaciones trampa a trampa, manteniendo las trampas a -196, -70 y -30 °C. Se tomaron espectros FTIR y Raman para cada una de las fracciones obtenidas en las trampas a dichas temperaturas, a fin de identificar las sustancias separadas en las mismas. El espectro IR del CH₃OC(O)SCI gaseoso obtenido luego de su purificación se muestra en la **Figura 3.2.1.** También se tomaron espectros Raman del CH₃OC(O)SCI líquido obtenido luego de su purificación (ver **Figura 3.2.2 A y B**) y espectros infrarrojos aislado en matriz de argón. El mismo se puede ver en la **Figura 3.2.3.** En las Figuras se marcan las asignaciones a las bandas más intensas. En la **Tabla 3.2.2** se presentan los números de ondas y asignaciones correspondientes al CH₃OC(O)SCI en comparación con los datos de literatura.³

Tabla 3.2.2. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR de gas, Raman de líquido e IR del CH₃OC(O)SCI aislado en matriz de argón (en relación 1:1000) en comparación con valores de bibliografía³

Experimental v (cm ⁻¹)							Repo	rtado ³			Asignación	
												Tentativa
IR	(gas)	IR (n	natriz Ar)	Rama	an (líq.)	IR	(gas)	IR (n	natriz	Raman	(líq.)	
								Α	r)			
syn	anti	syn	anti	syn	anti	syn	anti	syn	anti	syn	Anti	
3014				3033		3014				3039		v_{as} (C-H)
						VW						
2850				2840		2850				2840		v_s (C-H)
						VW						
1779	1733	1772	1720	1753	1712	1779	1733	1772	172	1756 p	1712	v (C=O)
						S	m	d	3			
1464		1450	1440			1464		1465	145			δ _s (CH ₃)
						VW			3			
1302		1430	1420	1327		1302		1435	142	1329		ν_{as} (CH ₃)
						VW			8			
1194		1190	1208	1192		1194		1190	120	1196 p		ρ _s (CH ₃)
						S			8			
1154		1150				1154		1151				δ(COC)
						VS						
977		954		937	955	977		954		937 p	955	v (OC)
						VW						
813		812		816		813		812		816 p		δ (OC(O))
						W						
558				555	543	558				555 p	547	v (S-Cl)
						W						
				489	543					489	545	v _s (S-C)
				363	374					363 p	374	v (COC)
				274 p	290					274 p	290	δ (COCH ₃)
										155 p		δ (OC(O)),
												δ (OCSCI)
2966				2959		2966				2959		v_{as} (C-H)
						W						
1437				1450		1437		1450	143	1452		$\delta_{as}\left(CH_{3}\right)$
						W			6	dp		
	1159			1153			1159		118	1153		ρ _{as} (CH ₃)
							sh		0	dp		
	666	661				666		661		664 dp		oop OC(O)S
						VW						

(vs): very strong; (s): strong; (w): weak; (vw): very weak; v = stretching; $\delta =$ deformation; $\omega =$ wagging; $\rho =$ rocking; s= symmetrical; as= antisymmetric; oop: out-of-plane



Figura 3.2.1: Espectro FTIR del vapor de $CH_3OC(O)SCI$ luego de ser destilado, obtenido en la fracción de -40° C. Los espectros fueron tomados con un número de barridos de 32 y una resolución de 0,5 cm⁻¹.



Figura 3.2.2: Espectro Raman del CH₃OC(O)SCI líquido luego de ser destilado, obtenido en la fracción de -40° C, A) en la región entre 4000 a 2000 cm⁻¹; B) en la región entre 2000 a 50 cm⁻¹.Los espectros fueron tomados con un láser 514,5 nm, con una exposición de 10 segundos y un número de acumulaciones de 4.



Figura 3.2.3: Espectro IR de CH₃OC(O)SCI aislado en matriz de argón (1:1000). Los espectros fueron tomados con una resolución de 0,5 cm⁻¹, 32 acumulaciones y 5 depósitos.

3.3. Cloruro de clorocarbonilsulfenilo CIC(O)SCI

El CIC(O)SCI fue provisto por el grupo de trabajo. El compuesto es un líquido de color amarillo pálido. En la **Tabla 3.3.1** se compilan sus propiedades físicas.

	Fórmula, CAS y		
Nombre	PM	Propiedades	
		físicas	
Cloruro de	CIC(O)SCI	Líquido amarillo	
clorocarbonilsulfenilo	CAS:2757-23-5	bp: 98 °C	
(Chlorocarbonylsulfenyl		δ: 1.552 g/mL a	
chloride)	PM= 130,98 25 °C		
		nD(20°C) =1.517	

Este compuesto se mantuvo en todo momento libre de aire, en vacío y al resguardo de la luz.

3.3.1. Purificación del CIC(O)SCI

Para la purificación del CIC(O)SCI, mediante el uso de línea de vacío, se realizaron sucesivas destilaciones trampa a trampa a -196, -80 y -30°C. El espectro IR del CIC(O)SCI gaseoso obtenido antes y luego de su purificación se muestra en la Figura **3.3.1**. En los espectros obtenidos se observó cómo desaparece la banda más intensa del OCS⁴ a 2062 cm⁻¹, asignada a v (C=O), producto de la descomposición térmica del CIC(O)SCI. También se observó cómo disminuye la intensidad de la banda más intensa del SO₂ a 1365 cm⁻¹ (asignada al v_{as} (SO₂) producto de la oxidación del CIC(O)SCI) hasta casi desaparecer. Lo mismo acontece con las bandas del CO₂, que se observan a 665, 3600 y 3700 cm⁻¹ aproximadamente. Otra impureza es el HCl cuya banda se encuentra a 2882 cm⁻¹. Estas sustancias gaseosas representan las principales impurezas presentes en el CIC(O)SCI. Los números de ondas y asignaciones correspondientes al CIC(O)SCI en comparación con los datos de literatura⁵, se describen en la **Tabla 3.3.2**. Para las posteriores reacciones en vuelo, y en el transcurso de estas, se tomaron espectros en matriz criogénica del CIC(O)SCI, cuyo espectro se muestra en la Figura 3.3.2, mientras que en Figura 3.3.3 muestra el espectro Raman del CIC(O)SCI líquido

Tabla 3.3.2. Números de ondas y asignaciones de las señales IR de gas, de aislado en matriz de argón y Raman del CIC(O)SCI obtenidos experimentalmente y comparación con los valores reportados en bibliografía ^{5 6}

				CIC(O)SCI			
Experimental	v (cm⁻	-1)		Reportado 56			Asignación
IR (gas)	IR	(matriz	Raman (líq.)	IR (gas)	IR(matriz	Raman (líq.)	
	Ar)				Ar)		
3596				3596	3567,7		2v (C=O)
2066				2066			
2049				2049			
1813	1812	2	1785	1813	1813,1	1785	v (C=O)
1804	1806	6		1804	1811,9		
	1797	7			1806,9		
	1792	2			1806,5		
					1798,6		
					1796,0		

Materiales y métodos

				1794,8		
				1792,4		
	1756			1756,4		3vs
				1753,1		(CI–C–S)
1624	1623		1624	1615,0		2vas
1618	1616		1618	1608,4		(CI–C–S)
	1608			1602,5		
	1602			1599,6		
	1599			1594,4		
	1593					
	1589					
	1112		1121	1112,5		2боор (СО)
			1110			
1007	1006		1015	1006,6		v_s (CI–C–S)
	1000		1011	1000,7		+ δ (CICO)
			1007			
971	964		971	963,7		ν (S–Cl) + δ
			966			(CICO)
	845		822	834,3	817	vas (CI–C–S)
814	835		818	827,1		
	826		814	812,4		
	814			810,6		
	801			801,4		
	798			798,5		
	794			791,7		
	784			790,3		
745			745			
737			737			
595	589	595	595	589,3	592	vs (CI–C–S)
589	587		589	587,4		
				583,9		
				581,8		
	556			556,8		δoop (CO)
				557,3		
558	547	545	558	547,5	545	v (S-Cl)
552	541		552	541,5		
542			542	538,3		
				532,2		
425		418	425	417,4	419	δ (CICO)
415			415	413,4		
		259			259	δ (SCO)

(vs): very strong; (s): strong; (w): weak; (vw): very weak; v = stretching; $\delta =$ deformation; $\omega =$ wagging; $\rho =$ rocking; s= symmetrical; as= antisymmetric.



Figura 3.3.1: Espectro FTIR del vapor de CIC(O)SCI antes de su purificación (rojo) y luego de ser destilado (negro). Los espectros fueron tomados con una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 32 acumulaciones.



Figura 3.3.2. Espectro IR de CIC(O)SCI aislado en matriz de argón (1:1000). Los espectros fueron tomados con una resolución de 0,5 cm⁻¹, 32 acumulaciones y 4 depósitos.



Figura 3.3.3. Espectro Raman del líquido CIC(O)SCI. El espectro fue tomado con un láser de 514,5 nm, una exposición de 20 segundos y 8 acumulaciones.

3.4. Cloruro de fluorocarbonilsulfenilo FC(O)SCI

El cloruro de fluorocarbonilsulfenilo fue sintetizado a partir de una reacción química descrita en un trabajo de Tesis realizado previamente en el grupo de investigación⁷.

3.4.1. Síntesis y purificación de FC(O)SCI

El FC(O)SCI se obtuvo a partir de la reacción entre ClC(O)SCI y TIF. El compuesto es un líquido de color amarillo. En la **Tabla 3.4.1** se compilan sus propiedades físicas.
Nombre	Fórmula y PM	Propiedades físicas
clorurode	FC(O)SCI	Líquido amarillo
fluorocarbonilsulfenilo	PM= 114,526	claro
		Muy tóxico para
		seres humanos.
		Soluble en agua
Fluoruro de Talio	TIF	Cristales blancos
	PM= 204,37	P.eb: 655 ° C
		(1211 ° F; 928 K)
		(se descompone)
		Pf: 327 ° C (621 °
		F; 600 K)
		δ: 8,36 g cm ⁻³

 Tabla 3.4.1: Propiedades físicas del cloruro de fluorocarbonilsulfenilo.

Para la obtención del FC(O)SCI, se trató el CIC(O)SCI con el TIF como agente fluorante, como indica la Ecuación 3.4.1 Se colocó un 30% en exceso de sólido fluorante para favorecer la reacción y facilitar la separación de los productos posteriormente. Como primera medida, se cargó el TIF en una trampa de reacción con llave Young y agitador magnético, todo previamente pesado, y se secó en la línea de vacío con agitación constante durante un total de 20 horas a temperatura ambiente (20 °C) y luego con baño externo de glicerina a 60°C. A continuación, se adicionó el CIC(O)SCI y se dejó la reacción en vacío con agitación permanente a temperatura ambiente (20 °C) durante 16 horas. El FC(O)SCI obtenido se purificó por destilación trampa a trampa, en línea de vacío a -196, -80 y -40°C. El compuesto puro se obtuvo a -80°C. El espectro obtenido se muestra en la **Figura 3.4.1**. Para las posteriores reacciones en vuelo, y durante el transcurso de estas, se tomaron espectros en matriz de argón a temperaturas criogénicas del FC(O)SCI, cuyo espectro se muestra en la Figura 3.4.2, mientras que en la Figura 3.4.3 puede observarse el espectro Raman del FC(O)SCI líguido. En la Tabla 3.4.1 se presentan los números de ondas y asignaciones correspondientes al FC(O)SCI en comparación con los datos de literatura de FC(O)SCI.



Ecuación 3.4.1.

Tabla 3.4.1. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR en fase gaseosa, Raman y FC(O)SCI en matriz de argón, sintetizado apartir de la reacción entre CIC(O)SCI y TIF y comparación con los valores reportados en bibliografía^{8, 6}

						FC	(O)SCI					
	Exper	imenta	al v (c	m ⁻¹)				Report	tado ^{8, 6}			Asignación
IR (gas	5)	IR (r	natriz	Rama	า	IR (gas	5)	IR (ma	triz Ar)	Rama	า (líq.)	
		Ar)		(líq.)								
syn	anti	syn	anti	syn	anti	syn	anti	syn	anti	syn	anti	
3687	3687					3599	3687					2v (C=O)
	3675						3675					
						2606						
						2594						
2102							2102					2v (C-F)
2090							2090					
2074							2074					
						1912						
1818	1857			1826		1818	1857	1603	1843	1827	1789	v (C=O)
						1812	1845					
						1805						

39

1109	1054	1040	1109	1059	1128	1065	1041	1096	v (C-F)
			1104	1054	1102	1044			
			1099	1049	1082				
753		742		753	756		747		v (C-S)
				748					
				742					
620				634	627	565	626		v_{oop} (FCO)
				628		560_{sh}			
				620					
	572	560	478	577	496		562		v (S-Cl)
			465	572					
				566					
		490					496		δ (SCO)
		350					350		δ (SCF)
							180		δ (CSCI)

(vs): very strong; (s): strong; (w): weak; (vw): very weak; v = stretching; $\delta =$ deformation; $\omega =$ wagging; $\rho =$ rocking; s= symmetrical; as= antisymmetric; oop: out-of-plane; sh: shoulder.

40



Figura 3.4.1 Espectro FTIR del vapor de FC(O)SCI sintetizado y luego de ser destilado, obtenido en la fracción de -80° C. El espectro fue tomado con un número de barridos de 32 y una resolución de 0,5 cm⁻¹.





3.5. Isocianato de plata AgNCO

La sal isocianato de plata fue sintetizada en el laboratorio, según la referencia 9.

3.5.1. Síntesis y purificación de AgNCO

Para la síntesis, se pesaron 6 g de urea en un balón y se disolvieron en 50 mL de agua destilada. Esta solución se calentó a 100 °C y se agitó durante aproximadamente 6 horas. Transcurrido ese tiempo, se preparó una solución disolviendo 0,85 g de AgNO₃ en 50 mL de agua destilada y se agregó a la solución de urea. Después se agitó durante 10 min, la suspensión gris formada se trasvasó a un vaso de precipitado, y se agitó durante 20 minutos a temperatura ambiente. El sistema se dejó en la oscuridad y estático durante 17 horas aproximadamente. Luego se decantó el sólido gris claro formado, se secó en vacío durante 6 horas aproximadamente a 40 °C con baño de glicerina. Una vez seco, se tomó el espectro infrarrojo de sólido, mostrado en la **Figura 3.5.1.** También se registraron espectros Raman de la sal AgNCO sólida y se tomaron medidas de difracción de rayos X de polvo, según se muestran en las **Figura 3.5.2** y **Figura 3.5.3** respectivamente.



Figura 3.5.1: Espectro infrarrojo de la sal sólida isocianato de plata, AgNCO, sintetizada, tomado con una resolución de 4 cm⁻¹ y un número de barridos de 32.



Figura 3.5.2: Espectro Raman de AgNCO sólida. El espectro fue tomado empleando un láser de 647,1 nm, con una exposición de 10 segundos y 4 acumulaciones.



Figura 3.5.3: Difractograma de Rayos X de polvo de la muestra de AgNCO sólida sintetizada.

3.6. Cloruro de sulfurilo SO₂Cl₂

El cloruro de sulfurilo, **SO**₂**Cl**₂, fue provisto por el grupo de trabajo. Es un líquido amarillo tenúe. En la **Tabla 3.6.1** se compilan sus propiedades físicas.

Nombre	Fórmula, CAS y PM	Propiedades físicas
Cloruro de sulfurilo	SO ₂ Cl ₂	Líquido
Sulfuryl chloride	CAS:	P.eb: 69°C
	7791-25-5	P fusion: −54,1 °C
	PM=	δ: 1.667 g/mL a 25 °C
	133.899612	nD (20°C)= 1.479

 Tabla 3.6.1: Propiedades físicas del cloruro de sulfurilo

3.6.1. Purificación de SO₂Cl₂

Para la purificación del cloruro de sulfurilo se realizó una destilación fraccionada a presión atmosférica, de forma tradicional. Se tomó un espectro infrarrojo de líquido, según se muestran en la **Figura 3.6.1** y se comparó con los valores reportados en literatura¹⁰. Los espectros obtenidos coinciden con los reportados previamente¹⁰.



Figura 3.6.1: Espectro FTIR de SO₂Cl₂ líquido, luego de ser destilado, tomados a una resolución de 2 cm⁻¹ y 32 barridos entre ventanas de KBr.

3.7. Cloruro de tionilo SOCl₂

El cloruro de tionilo **SOCI**₂, fue provisto por el grupo de trabajo. Es un líquido transparente. En la **Tabla 3.7.1** se muestran sus propiedades físicas tomadas de datos bibliográficos¹⁰.

Nombre	Fórmula, CAS y PM	Propiedades físicas
Cloruro de	SOCI ₂	Líquido
tionilo	CAS: 7719-09-7	P.eb: 79,0±9,0 °C a 760
Thionyl	PM= 118.970	mmHg
Chloride		P fusión: −105 °C
		δ: 2,0±0,1g/cm ³
		nD (20°C)= 1.593
		Reacciona violentamente
		con el agua
	1	

3.7.1. Purificación de SOCI2

Para la purificación del cloruro de tionilo se realizó una destilación fraccionada a presión atmosférica, de forma tradicional. Se tomó un espectro FTIR de SOCI₂ líquido, según se muestran en la **Figura 3.7.1**. También se realizó un espectro de FT-Raman mostrado en la **Figura 3.7.2**.



Figura 3.7.1: Espectro FTIR de SOCI₂ líquido, tomados a una resolución de

2 cm⁻¹ y 32 barridos, empleando ventanas de KBr.



Figura 3.7.2: Espectro FT-Raman de SOCl₂ líquido. El espectro fue tomado con una resolución de 4 cm⁻¹ y 256 acumulaciones.

3.8. Clorodisulfuro de clorocarbonilo CIC(O)SSCI

El CIC(O)SSCI fue previamente sintetizado en dos trabajos de tesis doctorales realizadas en el grupo de investigación^{7 11}. Para la obtención de CIC(O)SSCI, se siguieron los pasos de síntesis según se muestra en las referencias mencionadas. La

obtención de CIC(O)SSCI consta de cuatro etapas de síntesis. En este trabajo de tesis se estudió una forma alternativa de seguimiento de la reacción, mediante espectroscopia Raman, según se discutirá en la sección 3.8.4.2. A continuación se detalla brevemente las etapas de síntesis y se muestran los espectros obtenidos en cada una de estas etapas.

3.8.1. Obtención de isopropilxantato de potasio K⁺(CH₃)₂CHOC(S)S⁻

La síntesis de isopropilxantato de potasio, $K^+(CH_3)_2CHOC(S)S^-$ se realizó a partir de CS_2 , $(CH_3)_2CHOH$ y KOH, a 0°C. La ecuación química que describe la síntesis se muestra en la **Ecuación 3.8.1**. A continuación, se presenta el procedimiento, así como también los resultados espectroscópicos. En la **Tabla 3.8.1** se detallan las cantidades experimentales usadas en repetidas ocasiones.

$$CS_2 + KOH + (CH_3)_2 CHOH \xrightarrow[0]{\circ}C K^+ (CH_3)_2 CHOC(S)S^-$$

Ecuación 3.8.1

Tabla 3.8.1: Cantidades experimentales para la síntesis de K⁺(CH₃)₂CHOC(S)S⁻

Reactivos	Cantidad
КОН	5 g
Isopropanol	60 mL
CS ₂	6 mL

La masa de xantato, de color amarillo claro, obtenida en el balón de reacción se llevó a un rotavapor para eliminar el solvente. Luego se dejó secando en un desecador. Finalmente se purificó mediante su disolución en acetona (30 mL) y posteriormente se precipitó en éter etílico (30 mL). Luego la sal de xantato se filtró y se secó en vacío. En la **Figura 3.8.1 (a; b y c)** se muestra el sólido antes y durante su proceso de secado. Una vez seco se procedió al armado de una pastilla (el sólido obtenido se disuelve en KBr) para su medida en FTIR.



Figura 3.8.1: a) Masa de xantato color amarillo claro obtenida en el balón de reacción.b) sólido amarillento correspondiente al xantato impuro. c) secado del sólido en vacío.

Se realizó su posterior análisis mediante FTIR, obteniéndose el espectro mostrado en la **Figura 3.8.2** correspondiente a la sal K⁺(CH₃)₂CHOC(S)S⁻.



Figura 3.8.2: Espectro FTIR correspondiente a $K^+(CH_3)_2CHOC(S)S^-$ sólido, en la región entre 3500 y 500 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 32 acumulaciones.

3.8.2. Obtención del disulfuro de bis (2-propoxitiocarbonilo) [(CH₃)₂CHOC(S)S]₂

Para la formación del dixantogeno [(CH₃)₂CHOC(S)S]₂ se llevó a cabo la reacción que se representa en la **Ecuación 3.8.2**. Para ello, se disolvió la masa de xantato obtenida,

tal como se explicó en la **sección 3.3.1** en agua destilada. Al xantato obtenido se le agregó agua suficiente para disolverlo en su totalidad, hasta observar una solución traslucida. Luego se procedió al agregado de iodo y neutralizando posteriormente el exceso de iodo con solución de tiosulfato de sodio. El sólido obtenido se dejó secando en vacío. Una vez seco, se tomó una muestra y se midió un espectro FTIR de [(CH₃)₂CHOC(S)S]₂ sólido, mostrado en la **Figura 3.8.3**. Luego, para su purificación, se recristalizo una vez, utilizando isopropanol como solvente.). El dixantógeno sólido obtenido tenía aspecto blanco brillante con formas de escamas y olor desagradable. Se dejó secando en vacío, y una vez seco se procedió al armado de la pastilla (sólido disuelto en KBr) para su medida en FTIR.

 $K^{+}(CH_{3})_{2}CHOC(S)S^{-}+I_{2} \xrightarrow[0^{\circ}C]{} [(CH_{3})_{2}CHOC(S)S]_{2}+KI$

Ecuación 3.8.2

El espectro FTIR obtenido coincide con los resultados reportados previamente para el dixantógeno¹² [(CH₃)₂CHOC(S) S]₂. El espectro se muestra en la **Figura 3.8.3**.



Figura 3.8.3: Espectro FTIR correspondiente a $[(CH_3)_2CHOC(S)S]_2$ sólido, luego de su purificación, en la región entre 3500 y 500 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 32 acumulaciones.

3.8.3. Obtención del sulfuro bis (2-propoxitiocarbonilo) [(CH₃)₂CHOC(S)]₂S

El dixantógeno. [(CH₃)₂CHOC(S)S]₂ obtenido y purificado, cuya obtención se mencionó en la sección 3.6.2, se hizo reaccionar según la **Ecuación 3.8.3**. Fue disuelto en cantidad suficiente de etanol y se colocó la solución en baño de hielo. Se adicionó lentamente y con agitación constante, igual cantidad de moles de KCN que de dixantógeno, se disolvió en la mínima cantidad de agua, y luego se le agregó la misma cantidad de etanol. La reacción se dejó en proceso durante una hora en frío. El producto se aisló mediante extracción con éter etílico (3× 25 mL). Se lavó la fase orgánica (2×20mL) con agua destilada, y se la secó empleando MgSO₄. Posteriormente se extrajo el solvente utilizando un rotavapor, obteniéndose un sólido de color amarillo claro, que se dejó secando en vacío. El sólido obtenido se recristalizó desde isopropanol. Se obtuvo un sólido color amarillo opaco, y se procedió al armado de la pastilla con KBr, para su medida en FTIR.

 $[(CH_3)_2 CHOC(S)S]_2 + KCN \xrightarrow[0]{\circ}C} [(CH_3)_2 CHOC(S)]_2S + KSCN$

Ecuación 3.8.3

Se obtuvo el espectro FTIR de $[(CH_3)_2CHOC(S)]_2S$ sólido mostrado en la **Figura 3.8.4.** Si bien el espectro obtenido posee pequeñas diferencias respecto al espectro del dixantógeno, $[(CH_3)_2CHOC(S)S]_2$, la diferencia del aspecto del sólido es notable.



Figura 3.8.4: Espectro FTIR correspondiente a $[(CH_3)_2CHOC(S)]_2S$ sólido, luego de su purificación, tomado en la región entre 3500 y 500 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y un número de acumulaciones de 32.

Al obtenerse el compuesto esperado, se procedió a realizar la purificación del SO₂Cl₂, como ya se mencionó en la sección 3.6 y posterior reacción con el sulfuro obtenido en la presente sección, para obtener el CIC(O)SSCI, que posteriormente será utilizado como reactivo, en este trabajo de tesis.

3.8.4. Síntesis de clorodisulfuro de clorocarbonilo CIC(O)SSCI

Como se mencionó anteriormente, este reactivo ya fue sintetizado en trabajos de tesis anteriores en nuestro grupo de investigación, mediante la **Ecuación 3.8.4**. En una primera oportunidad, se realizó el seguimiento in-situ de la síntesis mediante el uso de CG-MS, coincidente con lo reportado anteriormente^{11,7}. En este trabajo de Tesis doctoral, se optimizó el seguimiento in-situ de la reacción mediante espectroscopia Raman, y se ensayaron cambios de algunas variables, según se detallará en el Capítulo 5. El espectro del compuesto obtenido luego de la síntesis, un líquido amarillo traslucido, corresponde al del producto de interés, CIC(O)SSCI. En la **Figura 3.8.5** se muestra, a modo de presentación, el espectro Raman de líquido obtenidos para CIC(O)SSCI.

$$[(CH_3)_2 CHOC(S)]_2 S + 2 SO_2 CI_2 \xrightarrow[70^{\circ}C]{} CIC(O)SSCI + OCS + 2 (CH_3)_2 CHCI + 2 SO_2 CIC(O)SSCI + OCS + 2 (CH_3)_2 CHCI + 2 SO_2 CIC(O)SSCI + OCS + 2 (CH_3)_2 CHCI + 2 SO_2 CIC(O)SSCI + OCS + 2 (CH_3)_2 CHCI + 2 SO_2 CIC(O)SSCI + OCS + 2 (CH_3)_2 CHCI + 2 SO_2 CIC(O)SSCI + OCS + 2 (CH_3)_2 CHCI + 2 SO_2 CIC(O)SSCI + OCS + 2 (CH_3)_2 CHCI + 2 SO_2 CIC(O)SSCI + OCS + 2 (CH_3)_2 CHCI + 2 SO_2 CIC(O)SSCI + 0 CS + 2 (CH_3)_2 CHCI + 2 SO_2 CIC(O)SSCI + 2 (CH_3)_2 CHCI +$$



Ecuación 3.8.4

Figura 3.8.5: Espectro Raman correspondiente a CIC(O)SSCI en fase líquida para la fracción a -40° C de la cuarta destilación, tomado en la región entre 2000 y 500 cm⁻¹ empleando un láser de Ar⁺ y una longitud de ondas de 514,5 nm, con una exposición de 20 segundos y 2 acumulaciones.

3.9. Ácido trifluoroacético CF₃C(O)OH

El ácido trifluoroacético, $CF_3C(O)OH$, fue utilizado a partir de fuentes comerciales (Carlo Erba). El compuesto puro es un líquido incoloro. Su espectro IR de gas medido en este trabajo se muestra en la **Figura 3.9.1**.



Figura 3.9.1: Espectro FTIR de CF₃C(O)OH gaseoso, tomados con una resolución de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ y 32 acumulaciones.

3.10. Ácido tríflico CF₃SO₃H

El ácido tríflico **CF₃SO₃H** utilizado, de marca Sigma Aldrich, es un líquido incoloro. Su espectro IR de gas medido en este trabajo, se muestra en la **Figura 3.10.1**



Figura 3.10.1: Espectro FTIR de CF₃SO₃H gaseoso, tomados con una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 32 acumulaciones.

3.11. Estrategias de síntesis

3.11.1. Seguimiento de reacciones mediante espectroscopia FTIR

3.11.1.1. Reacciones heterogéneas gas-sólido

Estas reacciones fueron llevadas a cabo entre el vapor de XC(O)SCI, donde X = F, CI, CH₃O, y la sal triflato de plata sólida, AgOSO₂CF₃, ambos colocados en un balón. Este método nos permite conocer los productos finales de reacción, detectados por espectroscopia FTIR, luego de su aislamiento y purificación mediante destilaciones trampa-trampa en línea de vacío. Para ello, se ensayaron diferentes condiciones de reacción.

Las reacciones se llevaron a cabo en un balón de reacción de 1 L de volumen. En este se pesó la sal (AgOSO₂CF₃) y se llevó a vacío para ser secada. Nuevamente mediante el uso de líneas de vacío, se condensó el vapor del compuesto XC(O)SCI. Una vez transcurridas entre 8, 24 o 48 horas de reacción según corresponda, se aisló mediante destilaciones trampa-trampa en línea de vacío. Las temperaturas de las trampas colectoras de la destilación fueron variando, dependiendo el compuesto entre -20 y -90 °C. Estas fracciones se midieron mediante espectroscopia IR de la fase vapor, utilizando una celda para gases de 10 cm de longitud provista con ventanas de KBr. Esto permitió conocer, en la mayoría de los casos, cuáles son los productos finales de

las reacciones en este tipo de sistema. A continuación, en la **Tabla 3.11.1**, se resumen las cantidades experimentales de reactivos utilizados.

Reacción	Masa de	Carga de
AgOSO ₂ CF ₃ +	AgOSO ₂ CF ₃	XC(O)SCI
XC(O)SCI con	en celda	P (mbar)*
X =	(gramos)	
-OCH3 ; -Cl ; -	2	1,2
F		

Tabla 3.11.1: Cantidades experimentales medidas en las reacciones ensayadas

*balón de volumen igual a 1L

3.11.1.2. Reacciones heterogéneas gas-sólido in-situ

En estas reacciones son llevadas a cabo entre el vapor de XC(O)SCI, donde X = F, CI, -OCH₃, (en ocasiones diluido en Ar) y la sal sólida. Estos reactivos son colocados en una celda de vidrio Pyrex de 10 cm de la largo, con ventanas de KBr. Mediante esta forma de reacción se busca determinar mecanismos de reacción mediante el seguimiento in-situ del avance de la reacción, por espectroscopia FTIR. Este método nos permite el seguimiento de la reacción, mediante un registro sucesivo de espectros, en espacios cortos de tiempo, en modo autoguardado del software utilizado. Este método se realiza con el fin de detectar especies poco estables e intermediarios reactivos. En este trabajo de Tesis fue utilizado para registrar principalmente cambios a cortos tiempos de reacción. Para ello se ensayaron diferentes condiciones, variando la proporción de los reactivos. En la **Figura 3.11.1** se observa el equipo y celda utilizada para las reacciones llevadas a cabo.



Figura 3.11.1 Celda de 10 cm con ventanas de KBr, transparentes a la radiación infrarroja. La celda contiene la sal $AgOSO_2CF_3$ en el dedo inferior y el vapor del compuesto XC(O)SCI cargado en condiciones de vacío dentro de la misma. Se encuentra colocada en el soporte del equipo que permite el paso del haz infrarrojo a través del centro de las ventanas de la celda.

Como ya se mencionó, las reacciones se llevaron a cabo en celdas cerradas, con ventanas transparentes a la radiación IR. En la celda se pesó la sal (AgOSO₂CF₃) y se dejó secando durante horas en línea de vacío. Luego, se cargó la misma con el vapor del compuesto XC(O)SCI mediante carga directa, es decir cargando en la línea la presión de vapor deseada del compuesto, permitiendo en el mismo momento, la carga del vapor o gas en la celda contenido la sal. Las cantidades utilizadas se detallan en la Tabla 3.11.2 entre otras variables experimentales utilizadas. Este sistema se colocó inmediatamente en el soporte de medida del equipo infrarrojo (el tiempo estimado que se demora entre la puesta en contacto de los reactivos implicados y el inicio de medida, primer espectro obtenido, es de 3 minutos). Una vez puesto en contacto los reactivos (inicio de reacción) los espectros se tomaron de forma continua, en intervalos de poco menos de un minuto aproximadamente. Es decir, en el menor tiempo posible, antes de la formación del producto final, lo que permitió hacer el seguimiento del curso de la reacción. A medida que transcurre el tiempo de reacción, se puede observar claramente la disminución de las señales de los reactivos y la aparición de nuevas bandas.

Tabla 3.11.2: Cantidades experimentales medidas en las reacciones ensayadas para $AgSO_3CF_3 + XC(O)SCI$, con X = F, CI, $-OCH_3$

Reacción	$AgOSO_2CF_3$	Carga de	Presión
$AgOSO_2CF_3$	en celda	XC(O)SCI	Argón
+ XC(O)SCI	(gramos)	P (mbar)*	P (mbar)
-X=			
-Cl	0,20	1,5	-
-Cl	0,20	1,0	928
-F	0,15	1,4	-
-OCH₃	0,20	1,0	-
-OCH ₃	0,20	1,5	230

^{*}celda de volumen igual a 50 mL aproximadamente

3.11.2. Seguimiento de reacciones mediante espectroscopia Raman

3.11.2.1. Reacciones heterogéneas líquido-sólido

En las reacciones entre el líquido de XC(O)SCI, con X = F, CI, $-OCH_3$, y la sal sólida, se utilizó una celda especialmente diseñada en vidrio Pyrex (Figura 3.11.2), que llamaremos "celda en Y", ya que consta de dos ramas en forma de Y. Esta celda permite monitorear la evolución de las reacciones in-situ, mediante la medida de espectros Raman. La sal AgOSO₂CF₃ se colocó en la rama de mayor diámetro de la celda y se dejó secando con agitación magnética, con un baño externo de glicerina a 60°C y conectada la celda abierta en línea de vacío. Luego de aproximadamente 4-6 horas de secado de la sal, y también mediante el uso de una línea de vacío, se transfirió (condensó) el líquido correspondiente al compuesto XC(O)SCI en la otra rama (rama capilar de menor diámetro) de la celda. Estos detalles se pueden ver en la Figura 3.11.3. En una primera instancia, ambos reactivos se encuentran en ramas distintas de la misma celda diseñada y en condiciones de vacío. Para iniciar la reacción, y mediante el uso de baños frigoríficos de nitrógeno líguido, colocado en principio en la rama que contiene la sal, se permite por diferencia de temperatura que el vapor del XC(O)SCI pase a la rama de la celda que contiene la sal y se pongan en contacto. Estos reactivos se dejan reaccionar con agitación magnética constante durante algunos minutos y se separan nuevamente con baño de N₂ líquido, como ya se mencionó, quedando nuevamente la sal en una de las ramas de la celda y el líquido en la otra rama. En una primera instancia, se puede suponer que el líquido que fue

Materiales y métodos

puesto en contacto con la sal ya no corresponde puramente al reactivo XC(O)SCI, sino que además puede contener trazas o haberse convertido finalmente en un nuevo compuesto, producto de la reacción. Para realizar entonces el seguimiento de este tipo de reacciones, la celda en Y se lleva inmediatamente, luego de ser separados los reactivos, al espectrómetro Raman. Se coloca la celda en Y en el accesorio mini macro-chamber (ver también **Figura 3.11.2**) y se toman espectros que permiten registrar el avance de la reacción a cortos tiempos. Este procedimiento se repite las veces que resulten necesarias hasta que la reacción finalice, o hasta no observar cambios en los espectros obtenidos. De esta forma se registra el avance de la reacción, hasta la formación del producto final. En la **Tabla 3.11.3** se resumen los valores experimentales de reactivos utilizados.



Figura 3.11.2: Celda especialmente diseñada que contiene el líquido del compuesto XC(O)SCI y la sal AgOSO₂CF₃, colocada en el accesorio mini macro-chamber del espectrómetro Raman.



Figura 3.11.3: Celda especialmente diseñada para seguimiento mediante espectroscopia Raman de reacciones heterogéneas líquido-sólido. En esta Figura observamos en la rama derecha el sólido y en el capilar de la rama izquierda el líquido. En la rama derecha ocurre la reacción cuando ambos reactivos son puestos en contacto. El capilar de la izquierda es el que nos permite la medida de los espectros Raman, por su adaptación y material.

Tabla 3.11.3: Cantidades de los reactivos empleadas en las reacciones XC(O)SCI + AgSO₃CF₃ ensayadas

Reacción	AgOSO ₂ CF ₃	Carga en	Tiempo	Temperatura
$AgOSO_2CF_3$	en la celda	la celda de	de	(°C)
+ XC(O)SCI	(gramos)	XC(O)SCI	reacción	
-X=		aprox		
		(mL).		
			Variable ^a	-20 ^b
-CI		0,3		
-OCH ₃	2		1 minuto	-20
-F			22 horas	-20 ^b

^a Se ensayaron varias repeticiones de la reacción, que duraron tiempos distintos. Esto se realizó con el fin de encontrar el tiempo de reacción previo a la formación del producto final, a fin de detectar el producto intermediario

^b La reacción se inició a aproximadamente −20ºC. Como se observó una cinética lenta de reacción, se realizó finalmente a temperatura ambiente.

3.11.3. Espectroscopia FTIR en matrices de gases inertes

3.11.3.1. Reacciones en vuelo

Como ya se mencionó en el Capítulo 3, sección 2.6, para llevar a cabo esta estrategia de síntesis, denominada "en vuelo", se utilizó la técnica de matrices criogénicas de gases inertes acoplada a un espectrómetro FTIR. Estas reacciones "en vuelo" fueron realizadas a partir de la mezcla entre el vapor del compuesto XC(O)SCI, siendo X = F, Cl, CH₃O, diluido en Ar (relación 1:1000) y la sal sólida. Los productos resultantes de la reacción fueron depositados en una ventana enfriada a aproximadamente 12 K y detectados mediante espectroscopia IR. Esta técnica, denominada matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas, es especialmente útil para la detección de especies poco estables e intermediarios reactivos. Hemos de demostrar a lo largo del Capítulo 4, que se pueden registrar tiempos cortos de reacción, y esto permite el monitoreo de reacciones rápidas. Se ensayaron diferentes condiciones de reacción, variando la temperatura de la sal y la proporción de los reactivos. Además, luego del depósito de los productos y su estudio espectroscópico, se irradió, en algunas ocasiones, la matriz formada con una lámpara que emite radiación en el rango de 200 a 800 nm, con el fin de estudiar los productos de fotólisis de las especies formadas. En un conector se colocó un tapón de lana de vidrio (previamente lavada y secada), bajo campana se cargó el mismo con la sal de AgOSO₂CF₃, (la sal fue previamente secada en estufa a 60°C, luego en línea de vacío entre 4 -12 horas). Estando el otro extremo del conectar cerrado con lana de vidrio, se llevó a secar nuevamente en línea de vacío durante 2 horas. Por otro lado, en un balón de 1 litro con llave Young y dedo frío, evacuado en línea de vacío, se preparó la mezcla de matriz cargando primero el vapor del compuesto XC(O)SCI, con X= -CI, -F ó –OCH₃ y posterior agregado de argón hasta alcanzar una relación 1:1000. Las presiones de los vapores cargadas para los distintos compuestos, así como las masas de sal utilizadas, se detallan en la Tabla 3.11.4, entre otras cantidades utilizadas. Posteriormente se acoplaron el conector y el balón a la matriz, como se muestra en la Figura 3.11.4, protegiendo el sistema de la luz, mediante cobertores opacos. La mezcla gaseosa de XC(O)SCI:Ar así preparada se libera mediante la apertura de la llave Young del balón, dejando que se ponga en contacto durante distintos tiempos entre el cierre de la llave del balón y la apertura de la llave a la matriz (depósito por pulsos). De este modo, el corto tiempo en que se pusieron en contacto los reactivos, corresponde al tiempo de reacción. Los gases resultantes de este contacto entre los reactivos son depositados en la ventana de Csl

de la matriz enfriada a 12 K. El registro se realizó mediante la toma de espectros FTIR de los depósitos en la ventana.



Figura 3.11.4: Conector acoplado a la matriz, conteniendo $AgOSO_2CF_3$, seguido de balón con la llave *Young* de 1 litro que contiene el vapor del compuesto XC(O)SCI diluido en argón en una relación 1:1000. Todo el sistema se encuentra protegido de la luz.

Tabla 3.11.4: Cantidades de los reactivos empleadas en las reacciones $XC(O)SCI + AgOSO_2CF_3$ ensayadas

Reacción	Masa de	Carga del	Nº depósitos	Tiempo de
AgOSO ₂ CF ₃	AgOSO ₂ CF ₃	balón de	realizados	Irradiación
+ XC(O)SCI	en el	XC(O)SCI:Ar		(minutos)
X=	conector	P (mbar)		
	(gramos)			
CI		0,8:840		-
				15 y 30 s y
F	20,0	1:1015	15	1, 2, 4, 8, 16, 32 y
				74 min
-OCH ₃				
		0,8:780	15 (+	-
			calentamiento)	

3.11.4. Fotoquímica en condiciones de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas

Las experiencias fotoquímicas en condiciones de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas se llevaron a cabo para los compuestos $CF_3C(O)OSO_2CF_3$ y para $CH_3OSO_2CF_3$, utilizando el equipo descripto en el Capítulo 2 sección 2.7. También la técnica del llenado de la mezcla entre el compuesto de interés y el gas inerte en el balón responde a la metodología ya explicada en la sección 2.6.

3.12. Referencias

H.; Shriver, D. F. Vibrational (1) Johnston, D. Study of the Trifluoromethanesulfonate Anion: Unambiguous Assignment of the Asymmetric Chem. 1993, 32 (6), Stretching Modes. Inorg. 1045–1047. https://doi.org/10.1021/ic00058a050.

(2) Biirger, H.; Burczyk, K. Infrarot-Spektren und Normalkoordinatenanalysc yon Salzen mit den Anionen X_3CS0^- (X=H, D, F, Cl).

(3) Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Boese, R.; Oberhammer, H.;
Willner, H.; Sala, O. Anomeric and Mesomeric Effects in Methoxycarbonylsulfenyl
Chloride, CH₃OC(O)SCI: An Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* 2002, 41 (5), 1064–1071. https://doi.org/10.1021/ic010748y.

(4) Verderame, F. D.; Nixon, E. R. Infrared Spectra of Crystalline and Matrix-Isolated Carbonyl Sulfide. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44* (1), 43–48. https://doi.org/10.1063/1.1726499.

(5) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parsons, S.; Smith, C. Structural and Vibrational Properties of CIC(O)SY Compounds with Y = CI and CH3. *New J. Chem.* 2003, 27 (3), 514–519. https://doi.org/10.1039/b209005h.

(6) Della Védova, C. O. Estudios Espectroscópicos de Infrarrojo y Raman en compuestos moleculares. Doctor en Química, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, 1983. (7) Cozzarín, M. V. Obtención y propiedades de compuestos calcogenilcarbonílicos con sustituyentes halógenos y alquílicos. Doctor en Ciencias Exactas, área Química, Universidad Nacional de La Plata, 2014. https://doi.org/10.35537/10915/46334.

(8) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Boese, R. Structural Analysis, Matrix Raman Spectra, Syn–Anti Photoisomerization and Pre-Resonance Raman Effect of Fluorocarbonylsulfenyl Chloride, FC(O)SCI. *J. Mol. Struct.* **1999**, *513* (1–3), 101–108. https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00103-9.

(9) Fan, S.; Chen, G.; Li, C.; Lv, C.; Han, Z.; Rao, J.; Hu, Y.; Zhang, C. A Novel Visible Light-Driven Silver Isocyanate Photocatalyst: Superior Stability Enhanced by Intrinsic Resonance Effect. *RSC Adv.* **2015**, *5* (117), 96265–96271. https://doi.org/10.1039/C5RA19379F.

(10) Martz, D. E.; Lagemann, R. T. Infrared Spectra of Thionyl Chloride and Sulfuryl Chloride. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22* (7), 1193–1195. https://doi.org/10.1063/1.1740330.

(11) Tobón Correa, Y. A. Estudio vibracional, conformacional y teórico de moléculas sulfenilcarbonílicas, sulfeniltiocarbonílicas y relacionadas. Doctor en Ciencias Exactas, área Química, Universidad Nacional de La Plata, 2008. https://doi.org/10.35537/10915/2247.

(12) Tobón, Y. A.; Cozzarín, M. V.; Wang, W.-G.; Ge, M.-F.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M. Vibrational and Valence Photoelectron Spectroscopies, Matrix Photochemistry, and Conformational Studies of CIC(O)SSCI. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (36), 10203–10210. https://doi.org/10.1021/jp204789h. **CAPÍTULO 4**

ESTUDIO DE MECANISMOS DE REACCIÓN ENTRE

COMPUESTOS XC(O)SCI Y AgOSO₂CF₃

Estudio de mecanismos de reacción entre compuestos XC(O)SCI y AgOSO₂CF₃

4.1. Introducción

En este capítulo se presenta el estudio de diferentes estrategias de síntesis para la reacción entre compuestos sulfenilcarbonilicos con la sal triflato de plata. Estas estrategias fueron pensadas para poder alcanzar un mayor control del seguimiento de reacciones in-situ, utilizando principalmente métodos espectroscópicos para la detección de los compuestos formados y el estudio de mecanismos de reacción. Debido a que estos compuestos son sensibles a la luz y a la atmósfera ambiente, son necesarias técnicas no invasivas que nos permitan realizar el seguimiento in-situ sin perturbar al sistema. Cuando pensamos en seguimientos in-situ de reacciones, por lo general las técnicas de CG-MS resultan muy útiles como métodos separativos y su posterior identificación de los productos por espectrometría de masas. Pero en la mayoría de los casos, el extraer la muestra de reacción para su medida resulta en tener que sacar al sistema de su condición de vacío y/o exponerlo a altas temperaturas para su invección en el cromatógrafo de gases, sin contar además con la necesidad del uso de solventes. Esto implica en estos casos, que la información que se obtiene no sea representativa del proceso real, ya que puede provenir principalmente de descomposiciones y/o formación de agregados moleculares Por ello, en este trabajo se presenta lo que denominamos "estrategias sintéticas" para el seguimiento in-situ (las cuales presentamos en detalle en el Capítulo 3, sección 3.11) y posterior medida utilizando espectroscopias vibracionales (FTIR, Raman, FTRaman, FTIR acoplado a matrices criogénicas de gases inertes) las cuales presentan ventajas a la hora de realizar esta tarea ya que nos permite caracterizar el sistema en su entorno de reacción sin necesidad de exponerlo al ambiente ni a altas temperaturas. Además, como ya se mencionó en el Capítulo 2, el entorno rígido en la técnica de matrices, generado por un exceso de un gas inerte solidificado a muy bajas temperaturas nos permite, en principio, la captura de las especies químicas generadas en la reacción en este caso. Los sistemas a estudiar se depositan con altas diluciones de argón.

Los compuestos sulfenilcarbonílicos, del tipo XC(O)SY, constituyen una familia relacionada a la química de Alois Haas, de la Universidad de Ruhr, Alemania. El

Estudio de mecanismos de reacción entre compuestos

XC(O)SCI y AgOSO₂CF₃

estudio principal se basa en la preparación, caracterización y posterior análisis de pequeños compuestos covalente. Los compuestos XC(O)SY simples suelen ser líquidos a temperatura ambiente. Estructuralmente se ha determinado que su naturaleza plana da lugar a dos conformaciones, syn y anti. Mediante la sustitución de los grupos X e Y por otros más grandes se abre un abanico de posibilidades conformacionales¹. Además, algunos de ellos presentan interconversión e isomerización (por ejemplo, encontrado entre otros, en los compuestos FC(O)SSC(O)F², FC(O)SF³ y CIC(O)SBr⁴ para el caso de isomerización constitucional) También se sabe que estos compuestos suelen ser fotolábiles. Como es de esperar, su respuesta química depende mucho de los grupos X e Y en la molécula. El interés por estos compuestos radica en la relación que tiene la función -C(O)S- con los sistemas biológicos, entre otros innumerables aportes de sus propiedades y reactividad de esta familia en la química sintética.

Las especies XC(O)OSO₂CF₃, con X = -CI, -F, se han obtenido en trabajo previos realizados por nuestro grupo de investigación^{5 6 7}, por la reacción del cloruro de un haluro de halogenocarbonilsulfenilo, XC(O)SCI, con la sal triflato de plata, AgOSO₂CF₃. En estas reacciones, el uso de triflato como precursor en química inorgánica demostró un desarrollo de rutas directas y de alto rendimiento⁸. La formación de AgCI impulsa la reacción y se espera, por estequiometría, que el destino del azufre del tioéster pueda ser explicado a través de un mecanismo no directo. Este hecho está de acuerdo con la estabilidad relativamente baja esperada para los ésteres sulfénicos, es decir moléculas que contienen un enlace S-O. Una posible reacción que permitiría explicar estas observaciones podría consistir en que mediante la intermediación del éster sulfénico, se llegue al producto final. Este hecho, originó el interés por conocer el mecanismo de formación de estas especies. Por otra parte, se desconoce la especie XC(O)OSO₂CF₃, donde X = $-OCH_3$ que podría formarse siguiendo la misma lógica que sus compuestos análogos con X = -CI, -F. No obstante, esta especie no ha sido sintetizada. De modo que los productos formados a partir de la reacción entre CH₃OC(O)SCI, con la sal triflato de plata, AgOSO₂CF₃ fueron estudiados en este trabajo de Tesis.

En relación con lo expuesto, en este capítulo se estudiaron en particular, las reacciones entre compuestos sulfenilcarbonilicos, XC(O)SCI, donde X= $-OCH_3$; -CI, -F, con la sal triflato de plata, AgOSO₂CF₃, mediante las distintas estrategias de síntesis, con el fin de proponer los mecanismos por el cual transcurren las mismas.

4.2. Reacciones entre CH₃OC(O)SCI y AgOSO₂CF₃

4.2.1. Reacciones heterogéneas líquido-sólido

Las reacciones heterogéneas líquido-sólido se siguieron mediante espectroscopia Raman, en una celda especialmente diseñada tal como se describe detalladamente en el Capítulo 3, sección 3.11.2. En la Figura 4.2.1 (A y B) se presentan los espectros Raman tomados para el reactivo CH₃OC(O)SCI, antes de iniciar la reacción, y el espectro obtenido in-situ luego de 1 min de reacción en la región entre 1800 a 200 cm⁻¹. También se muestra la región entre 3100 a 2850 cm⁻¹ para el espectro de reacción. La banda ubicada a 556 cm⁻¹ correspondiente al modo v S-Cl del CH₃OC(O)SCI fue empleada como testigo más sensible. Con el transcurso de la reacción disminuyen su intensidad, evidenciando el consumo del reactivo, dando origen a los productos de reacción que se evidencian con la aparición y crecimiento en intensidad de las bandas centradas en 756, 1145 y 1255 cm⁻¹ asignadas a los modos δ CF₃, v_s SO₂ v v_s CF₃ respectivamente, correspondientes a la formación del compuesto CH₃OSO₂CF₃. En la Tabla 4.2.1 se detalla los números de ondas y asignaciones de las bandas Raman del líquido, infrarrojo de gas y FTIR de matrices criogénicas para CH₃OSO₂CF₃ y los datos reportados en la literatura⁹. También se presentan los resultados de frecuencia obtenidos en cálculos teóricos. Por otro lado, se realizó la sustracción del espectro Raman del reactivo puro al espectro final obtenido de la reacción. Esto se realizó mediante el programa OMNIC, obteniéndose el espectro que se muestra en la Figura 4.2.2. En éste se pueden ver las bandas que corresponden al CH₃OSO₂CF₃ y las bandas asignadas de forma tentativa al S₈.

Tabla 4.2.1. Números de ondas y asignaciones de las bandas Raman del líquido, FTIR de gas y FTIR de matrices criogénicas del CH₃OSO₂CF₃ y comparación con los datos bibliográficos⁹ y cálculos teóricos.

				CH₃O	SU ₂ CF ₃			
	Teórico)	Repo	ortado		Experimenta		
Confórmero gauche		ero e	IR (gas)	Raman (I)	IR (gas) 1,7 mbar	Raman (I)	Matriz Ar	Asignacióı (tentativa
(DSLTP)	0-211+.	I Raman	v (cm ⁻¹)	v (cm ⁻¹)	v (cm ⁻¹)	14 (cm ⁻¹)	v (cm ⁻¹)	
v (ciii)	1 111	i Naman	v (cm)	v (chi)	v (chi)	v (cm)	v (cm)	
3172	2	71						
3156	7	35	3042 w	3064	3042	3064	3046	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
3065	21	133	2980 m	2983	2980	2983	2979	$\nu_{s}CH_{3}$
			2918 vw		2918			2 x v _{as} CF ₃
			2892 vw					2 x δ _{as} CH
			2866 w	2855	2866		2864	2 x v _{as} SO
			2584 vw					
			2450 vw		2450			2 x v _{as} CF

Estudio de mecanismos de reacción entre compuestos XC(O)SCI y AgOSO₂CF₃

			1994 vw		1994			$v_s CF_3 + \delta_s CF_3$
			1802 w		1802			$v_{as} CF_3 + \delta_{as} CF_3$
			1760 w					$v_s SO_2 + \delta SO_2$
1500	14	5	1452 m	1455	1452	1455	1462	$\delta_{as} CH_3$
							1446	
1490	10	8	1434 vs	1417	1434	1417	1426	$\nu_{as}SO_2$
							1421(h)	
1468	2	2						
			1334 vw				1462	$\delta_s CF_3 + \delta_{as} CF_3$
			1317 vw					$\delta_s CF_3 + \delta_{as} CF_3$
1370	276	6						δ SO ₂
1209	314	1	1255 vs	1249	1255	1249	1253	$\nu_{s} CF_{3}$
							1252	
1201	126	6	1228 vs		1228		1226	$\nu_{as} CF_3$
							1223	

							1220 (h)	
1178	135	4	ca.1215		1215		1203	$\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$
							1201	
1098	276	11	1156 vs	1145	1156	1145	1150	ν_sSO_2
1181	4	4	1054 vvw					ω CH ₃
981	201	2	1005 vs	ca.979	1005	960	998	v S-0
							994	
							992	
766	40	1						$\delta_s CF_3$
715	166	22	800 m	807	800	807	821	v C-O
							810	
							802	
586	117	2	756 m	759	756	759	760	$\delta_s CF_3$
561	9	3	619 s		619		615	$\omega \ CF_3$
							607	

						603	
545	<1	3	576 w	578	576	578	$\delta_{as} CF_3$
						577	
500	9	<1	520 w		520	519	δCSO
438	15	4	465m	466	465	467	ρ SO ₂
						457	
327	3	3	341 w				ω SO ₂
280	2	6	303 w				v C-S
245	4	1	264 w				δSOC
193	3	<1	200 m				ρ CF ₃

(vs): very strong; (s): strong; m= medium; (w): weak; (vw): very weak; v = stretching; $\delta =$ deformation; $\rho =$ rocking; s= symmetrical; as= antisymmetric; oop: out-of-plane; sh: shoulder

Estudio de mecanismos de reacción entre compuestos XC(O)SCI y AgOSO₂CF₃



Figura 4.2.1: Espectros Raman del líquido obtenido in-situ a -20 °C a 1 minuto de iniciarse la reacción heterogénea entre 3,3 mmoles CH₃OC(O)SCI y 8 mmoles de la sal AgOSO₂CF₃ (violeta) comparado con el espectro del reactivo (verde). A) Entre 2000 a 200 cm⁻¹, con un tiempo de exposición de 20 segundos y 8 acumulaciones. B) En la región entre 3100 a 2800 cm⁻¹, con un tiempo de exposición de 10 segundos y 4 acumulaciones. Ambos espectros se midieron con un láser de 514,532 nm.



Figura 4.2.2: Espectro obtenido de la sustracción del espectro Raman del reactivo puro ($CH_3OC(O)SCI$) al espectro final obtenido a 1 minuto de transcurrida la reacción. Esto se realizó mediante el programa OMNIC.

Estudio de mecanismos de reacción entre compuestos XC(O)SCI y AgOSO₂CF₃

Al llevar a cabo la reacción, en una celda para el seguimiento in-situ, entre el cloruro de metoxicarbonílsulfenilo líquido y la sal triflato de plata se observó la formación de burbujas, lo cual se puede atribuir tentativamente a la formación de la especie gaseosa CO₂. También se observó la disolución de la sal en el líquido, formando una especie de "barro". A raíz del análisis de los espectros obtenidos para la reacción, se logró caracterizar la formación del compuesto CH₃OSO₂CF₃. La síntesis de esta molécula a partir de los reactivos utilizados en este trabajo no ha sido reportada hasta el momento. Esta especie, el triflato de metilo, fue obtenido con anterioridad pero a partir de la reacción entre la sal triflato de plata y un compuesto alquil halogenado, el ioduro de metilo, CH₃I⁹. Además, se infiere la formación de S₈ como producto de disgregación de la especie CH₃OC(O)SOSO₂CF₃, para dar lugar a CH₃OC(O)OSO₂CF₃. Proponemos a continuación un posible mecanismo de reacción en el **Ecuación 4.2.1**.

 $CH_3OC(O)SCl + AgOSO_2CF_3 \rightarrow CH_3OC(O)SOSO_2CF_3 + AgCl$

$$CH_3OC(O)SOSO_2CF_3 \rightarrow CH_3OSO_2CF_3 + CO_{2(g)} + \frac{1}{8}S_8$$

Ecuación 4.2.1.

4.2.2. Reacciones heterogéneas gas-sólido in-situ

Las reacciones heterogéneas gas-sólido se llevan a cabo experimentalmente en una celda de Pyrex de 10 cm de largo, con ventanas de KBr, CsI o Si, según corresponda. Para ello se procedió, tal como se detalló en el Capítulo 3, sección 3.11.1.

En la **Figura 4.2.3** se muestra los espectros tomados en la reacción heterogénea gassólido entre CH₃OC(O)SCI (I) y AgOSO₂CF_{3 (s)}. El espectro a tiempo inicial corresponde a la medida realizada a los 3 minutos de iniciada la reacción (es el tiempo mínimo requerido entre desconectar la celda de la línea de vacío y llegar al equipo para realizar la medida, una vez puesto en contacto los reactivos). El espectro obtenido inicialmente se comparó con los espectros tomados a las 4 y 22 horas de reacción, así como también con el espectro de reactivo puro. En los espectros IR obtenidos se observó a los 3 minutos de iniciada la reacción, la aparición de las bandas más intensas a 1005, 1228 y 1434 cm⁻¹ asignables a los modos vibracionales v S-O, v_{as} CF₃ y v_{as} SO₂ respectivamente, atribuibles al compuesto CH₃OSO₂CF₃. Los datos de bibliografía y experimentales de este compuesto se encuentran en la **Tabla 4.2.1**
anteriormente mostrada en este Capítulo, en la sección 4.2.1. Podemos observar, a cortos tiempos de reacción, que el reactivo se consumió totalmente. No se observaron cambios en los espectros con el tiempo, lo que indica que este es un producto final estable. Además, se observó la formación de los productos gaseosos CO₂¹⁰ y OCS¹¹, evidenciándose que las intensidades de las bandas correspondientes se mantienen sin cambios con el tiempo de reacción (**Figura 4.2.4**).También se observaron bandas adicionales que aumentan en el tiempo a 637; 1030, 1186 y 1258 cm⁻¹. Estas bandas se compararon con el espectro tomado luego de evacuar la celda IR llamado "sin volátil", y corresponden al parecer a alguna sustancia adherida a la ventana de CsI, que no posee presión de vapor. El espectro se muestra en la **Figura 4.2.5**.



Figura 4.2.3: Espectros correspondientes a la reacción heterogénea sólido-gas entre $CH_3OC(O)SCI$ y $AgOSO_2CF_3$ por seguimiento FTIR in-situ a distintos tiempos de reacción. Espectro inicial (3 minutos de iniciada la reacción), a las 4 horas, 22 horas y del reactivo a modo comparativo. Los espectros fueron tomados con una resolución de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ y 32 acumulaciones.



Figura 4.2.4: Espectros correspondientes a la reacción heterogénea sólido-gas entre $CH_3OC(O)SCI$ y AgOSO₂CF₃ por seguimiento FTIR in-situ desde los 3 minutos hasta las 22 horas de reacción. A) región de la banda a 2062 cm⁻¹ correspondiente a OCS B) región de banda característica de CO₂. Los espectros fueron tomados a una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 32 acumulaciones



Figura 4.2.5: Espectros correspondientes a la reacción heterogénea sólido-gas entre $CH_3OC(O)SCI$ y AgOSO₂CF₃ por seguimiento FTIR in-situ luego de evacuar la celda (tiempo de reacción 22 horas "sin volátil").

De los resultados mencionados se puede vislumbrar que la reacción presenta una cinética rápida de reacción, debido a la rápida formación en el tiempo del producto final $CH_3OSO_2CF_3$, habiéndose consumido todo el reactivo a los 3 minutos de reacción. Por esto, se ensayó un duplicado de reacción. En esta oportunidad las condiciones elegidas corresponden a una temperatura de –60 °C para el dedo frío de la celda cargándose también gas argón, para diluir los reactivos, con el fin de ralentizar la reacción.

4.2.2.1. Reacción diluida en gas argón.

Se realizó el proceso de carga en celda al igual que como se venía haciendo: pesando la sal, secándola en línea de vacío y luego condensando el vapor de triflato de metilo sobre la misma. Pero en esta oportunidad, inmediatamente luego del agregado del vapor de CH₃OC(O)SCI en la celda, se sumergió el dedo frío de la celda en un baño de alcohol enfriado a -60 °C, de modo de disminuir al máximo la velocidad de la reacción entre el cloruro de metoxicarbonilsulfenilo y la sal de triflato de plata. Luego, también de forma inmediata, se procedió a la carga de argón hasta alcanzar una presión final en la celda de 230 mbar. Este proceso se realizó para "diluir" el reactivo en fase vapor y así evitar que se forme el producto rápidamente antes de llegar a la medida en el espectrómetro. Se intenta entonces, la detección a muy cortos tiempos de reacción, la posible formación de productos intermediarios sospechados, antes de la formación del producto final. Recordando la experiencia arriba detallada, surge la conclusión de que la reacción presenta una cinética muy rápida.

El primer espectro infrarrojo de gas se tomó a los 3 minutos de reacción. Nuevamente, este fue el tiempo mínimo requerido entre la realización de la mezcla de los reactivos en la línea de vacío y la toma de medidas espectrales en el laboratorio donde se encuentra el equipo infrarrojo. Allí se tomaron espectros en modo "*autosave*" del software (espectros seguidos) cada 5 minutos y finalmente al ver nuevamente la formación del producto final, se aumentó el tiempo de medida entre espectros a 20 minutos, ya que la etapa inicial de la reacción no mostro cambios con respecto a la experiencia anterior.

Los espectros obtenidos son casi idénticos a los de la práctica sin agregado de argón por ello se omiten su presentación en esta sección. Los espectros a distintos tiempos de reacción, en comparación con el espectro del reactivo y del producto, ya presentaban la formación del producto CH₃OSO₂CF₃ después de 3 minutos de reacción. Este método de dilución con argón logró disminuir la obtención de los productos de reacción, pero no lo suficiente para detectar el tiempo cero "real" de reacción, antes de la formación del producto final. Es decir, la formación del CH₃OSO₂CF₃ es casi instantánea al mezclarse los reactivos, aun en dilución con argón al igual que en el caso anterior sin dilución. También en el espectro se observan las bandas adicionales pertenecientes al espectro luego de evacuar la celda (sin componentes volátiles) ya presentadas en el ensayo anterior (sección 4.2.2.1). Además se observó la aparición con el tiempo de una banda a 2062 cm⁻¹, correspondiente al OCS¹¹, así como las bandas a 3715-3613 cm⁻¹, 2349 cm⁻¹ (suprimida por el programa) y 667 cm⁻¹ correspondiente a CO₂¹⁰, tal como se encontró en el caso anterior sin dilución.

4.2.2.2. Conclusiones

Considerando los productos detectados hasta el momento en fase gaseosa, siendo el producto final de reacción es el compuesto triflato de metilo $CH_3OSO_2CF_3$, proponemos un mecanismo tentativo para la reacción heterogénea sólido-gas entre $CH_3OC(O)SCI$ con $AgOSO_2CF_3$. Sospechamos que la reacción procede según la **Ecuación 4.2.2**.

 $CH_3OC(O)SCl + AgOSO_2CF_3 \rightarrow CH_3OC(O)SOSO_2CF_3 + AgCl$

$CH_3OC(O)SOSO_2CF_3 \rightarrow CH_3OSO_2CF_3 + OCS + CO_2$

Ecuación 4.2.2

Dado estos resultados y a fin de lograr las condiciones para que los productos de reacción se obtengan a mayores tiempos la reacción, a continuación, se ensayará las reacciones "en vuelo" denominadas de esta manera ya que, como ya se explicó en Capítulo 3, sección 3.11.3. El vapor del reactivo de la especie volátil (CH₃OC(O)SCI) "vuela" o bien difunde hacia el siguiente compartimento donde se encuentra

almacenada la sal (AgOSO₂CF₃) y se ponen, a cortos tiempos en contacto hasta finalmente depositarse en una matriz enfriada a 12 K con un detector FTIR.

4.2.3. Reacciones en vuelo

En esta sección se volcarán los resultados de la experiencia de las reacciones "en vuelo", espectroscopia FTIR de gases en matrices criogénicas de gases inertes, cuyo procedimiento experimental se detalla en el Capítulo 3, sección 3.11.3. En esta sección, se contará sobre la reacción realizada entre el vapor de CH₃OC(O)SCI y la sal AgOSO₂CF₃ y posterior depósito en una ventana enfriada a 12 K. Los depósitos serán realizados mediante la técnica de deposición por pulsos, el cual requiere un espacio a priori vacío contenido por dos llaves, entre la apertura del balón que contiene la mezcla gaseosa y llave de entrada a la matriz ¹² ¹³. En este espacio, y para este trabajo de tesis, se adicionará un conector conteniendo la sal. De modo que, el segmento comprendido entre ambas llaves constituirá lo que denominamos, el volumen del pulso.

En esta experiencia se registraron un total de 12 depósitos, en cuyos espectros IR se observó presencia de reactivo CH₃OC(O)SCI, sin reaccionar, de modo que como variante y para inducir la reacción se calentó utilizando manta calefactora, el conector acoplado a la matriz que contenía la sal AgOSO₂CF₃ y vapor de CH₃OC(O)SCI. Se registraron tres depósitos más, hasta llegar a un total de 15 depósitos en la ventana enfriada de la matriz (**Figura 4.2.6**), y sólo se observó la aparición de pequeñas bandas a lo largo de la reacción, las cuales coinciden con las bandas más intensas del compuesto CH₃OSO₂CF₃ el mismo que hasta ahora se produjo en la reacción entre estos reactivos (**Figura 4.2.7**).



Figura 4.2.6: Espectros IR correspondientes a la reacción "en vuelo" en matrices de gases inertes, entre $CH_3OC(O)SCI + AgOSO_2CF_3$ diluida en argón (1:1000 $CH_3OC(O)SCI:Ar$) desde 1 a 15 depósitos con calentamiento. Los espectros fueron tomados a una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 32 acumulaciones.



Figura 4.2.7: Espectros IR correspondientes a la reacción "en vuelo" en matrices de gases inertes, entre CH₃OC(O)SCI + AgOSO₂CF₃ diluida en argón (1:1000 CH₃OC(O)SCI:Ar) desde 1 a 15 depósitos con calentamiento. A) banda a 1434 cm⁻¹ asignada a v_{as} SO₂ de CH₃OSO₂CF₃ B) banda a 1228 y 1255 cm⁻¹ asignada a v_s y v_{as} CF₃ respectivamente, correspondientes al producto CH₃OSO₂CF₃.

De esta experiencia se sugiere también la formación de la especie CH₃OSO₂CF₃, la cual se evidencia por la aparición de pequeñas bandas luego de 15 depósitos y calentamiento del sistema de reacción. El espectro final corresponde principalmente al reactivo CH₃OC(O)SCI sin reaccionar. Esto evidencia que las reacciones en vuelo, en principio son una estrategia sintética donde el tiempo de contacto entre los reactivos es bajo, de modo que la reacción avanza de forma más lenta. Lo que se puede traducir en un avance lento de reacción. Esto implica que para lograr las condiciones encontradas en las reacciones heterogéneas gas-sólido en celda o en balón requerirá de mayor tiempo de contacto entre los reactivos. No obstante, resulta ser una buena metodología para registrar bajos tiempos de reacción, factor que no se logró conseguir de forma suficiente realizando las diluciones de la reacción con argón y/o enfriamiento en las estrategias anteriores presentadas para esta mezcla de reactivos.

4.2.4. Reacciones heterogéneas gas-sólido (balón)

En la reacción heterogénea gas-sólido entre $CH_3OC(O)SCI$ y $AgOSO_2CF_3$ En una trampa evacuada previamente se pesa el equivalente a 4 mmoles de la sal, se seca en vacío durante 4 a 6 horas y se condensa aproximadamente 0,045 mmol del $CH_3OC(O)SCI$. Luego de 4 h de reacción a temperatura ambiente, se observó que el reactivo $CH_3OC(O)SCI$, se consumió en totalidad. El producto obtenido se purificó por sucesivas destilaciones trampa a trampa. Las temperaturas de los baños fueron –196, –80, –50 °C y la trampa de reacción se dejó a –20 °C Tanto en la trampa a –50 como a –80 °C se colecto el producto $CH_3OSO_2CF_3$. Mientras que la trampa a –196 °C contenía una mezcla de gases correspondientes a los gases CO_2 y OCS. En el espectro infrarrojo obtenido para la trampa de reacción a –20° C, luego de la purificación, no se observó presencia de reactivo ni tampoco del producto formado. El espectro obtenido se muestra en la **Figura 4.2.8**. El mismo se atribuye al compuesto $CH_3OSO_2CF_3^9$



Figura 4.2.8: Espectro FTIR obtenido de la reacción entre $CH_3OC(O)SCI$ y AgOSO₂CF₃ a las 4 horas de reacción y luego de su purificación mediante destilaciones trampa- trampa (-80 °C). El espectro corresponde al compuesto $CH_3OSO_2CF_3$. Fue tomado a una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 32 acumulaciones.

En el espectro obtenido de 4 horas de reacción se observó la presencia de CO_2 y OCS, como se muestra en la **Figura 4.2.9.** En la **Figura 4.2.9.C** la banda más intensa de CO_2 en la región entre 2300 y 2400 cm⁻¹, no se observa debido a que la supresión automática del software utilizado, la compensa y no se logra observar.





Figura 4.2.9: Espectro FTIR obtenido de la reacción entre $CH_3OC(O)SCI$ y AgOSO₂CF₃ a las 4 horas de reacción, donde se muestra las zonas en las regiones de CO₂: **A**) banda tipo C para CO₂ en la región entre 600 y 750 cm⁻¹. **B**) bandas tipo B para CO₂ a 3714 y 3612 cm⁻¹. **C**) banda tipo B para CO₂, compensada como figura en el texto, en la región entre 2300 y 2400 cm⁻¹. **D**) señal IR que evidencia la formación de OCS.

4.2.4.1. Conclusiones

De estas reacciones, en las cuales para conocer el producto final se realizan tiempos largos de reacción, se desprende la conclusión que entre la reacción heterogénea entre los reactivos CH₃OC(O)SCI y AgOSO₂CF₃ el producto final de la reacción es

CH₃OSO₂CF₃ y los productos secundarios de descomposición son CO₂, OCS. En la siguiente sección se presentará los estudios de matriz y fotoquímica de este.

4.2.5. Fotoquímica de triflato de metilo CH₃OSO₂CF₃

El CH₃OSO₂CF₃ es un reactivo altamente utilizado, y habiéndose demostrado que es uno de los agentes de metilación más eficaces en la síntesis de enolatos de potasio. Hace algunos años se publicaron sus propiedades y una vía para su obtención^{14 15}. En aquel estudio reportado se midieron y analizaron sus espectros infrarrojos en fase gaseosa, se realizó un estudio conformacional apoyado con resultados de cálculos teóricos y análisis mediante difracción de electrones de gases (GED). En este trabajo de Tesis, y como ya se mencionó en las secciones anteriores, el compuesto CH₃OSO₂CF₃ se obtiene de forma imprevista, mediante la reacción química entre CH₃OC(O)SCI y AgOSO₂CF₃, lo que supone una nueva vía sintética para este compuesto, no reportada hasta el momento. De forma tal que, a fin de complementar los estudios realizados hasta el momento para la molécula de triflato de metilo, se realizaron estudios en matrices criogénicas de gas inerte y posterior estudio fotoquímico de la misma. De forma complementaria se muestran también los resultados medidos en esta tesis para las medidas UV visible, IR gaseoso y Raman líquido.

Debido a que no se ha encontrado en la literatura ningún reporte del espectro Raman líquido y del espectro electrónico del CH₃OSO₂CF₃. En este trabajo se midió el espectro UV–visible del vapor de este, en la región entre 200 y 800 nm, en una celda para gases de 10 cm de camino óptico y ventanas de cuarzo. En la celda se cargaron aproximadamente 0,10 mbar de CH₃OSO₂CF₃. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en el equipo UV–visible Shimadzu 2600, descrito en el Capítulo 2. El espectro se muestra en **Figura 4.2.10**. Dado que el espectro UV-Visible presenta una absorción, en principio se podría llegar a pensar que el CH₃OSO₂CF₃ puede presentar fotólisis en el rango de 200 a 800 nm. Este rango es el que emite la lámpara utilizada en este trabajo para realizar la experiencia de fotoquímica, cuyos resultados serán descritos en la siguiente sección (sección 4.2.5.1). Por otra parte, en la **Figura 4.2.11** se muestran los espectros FTIR en fase gaseosa, FTIR de matriz Ar y espectro de fase Raman líquido del triflato de metilo en comparación con el espectro IR y Raman teóricos calculados con la aproximación B3LYP/ 6-311++G (d, p).



Figura 4.2.10: Espectro UV visible de CH₃OSO₂CF₃, en fase gaseosa medidos con una celda de 10 cm con ventanas de cuarzo en la región entre 200 a 800 nm.



Figura 4.2.11: Espectro FTIR en fase gaseosa (traza naranja, presión de 1,7 mbar, resolución de 0,5 cm⁻¹, 32 acumulaciones), espectro FTIR de matriz Ar (trazo violeta, 1:1000, resolución de 0,5 cm⁻¹, 32 acumulaciones) y Espectro de fase Raman líquido (traza verde, λ_{exc} . 514,5 nm) de triflato de metilo en comparación con el espectro IR y Raman teóricos calculados con la aproximación B3LYP/ 6-311++G (d, p).

4.2.5.1. Fotoquímica en matrices de gases inertes

En un balón de 1000 mL previamente evacuado en línea de vacío, se cargó en una relación 1:1000 con Ar con un total de 1, 4 y 8 depósitos en la ventana a 12 K de la matriz. Posteriormente, la matriz se irradió con luz ultravioleta visible de amplio espectro y se registraron los espectros IR a diferentes tiempos de irradiación. Los espectros de dilución 1:1000 del CH₃OSO₂CF₃ en Ar con 1, 4 y 8 depósitos se muestran en la Figura 4.2.12. En la Figura 4.2.13 se muestra de forma ampliada las diferentes regiones en las que se distingue cómo se resuelve el espectro infrarrojo en matrices criogénicas de gases inertes para CH₃OSO₂CF₃, en comparación con el espectro infrarrojo de la misma en fase gaseosa. En la misma Figura se detallan las bandas obtenidas con sus modos vibracionales asignados. Por otra parte, en la Tabla 4.2.1 mostrada en la sección 4.2.1 se detallan los números de ondas y asignaciones para los espectros infrarrojos de matrices criogénicas obtenidas para CH₃OSO₂CF₃ en comparación con los datos bibliográficos⁹ y cálculos computacionales. Luego se irradió la muestra depositada en la ventana de KBr a 12 K con una absorbancia óptima de 0,8 durante un tiempo final de 128 minutos a diferentes tiempos. A medida que avanza el tiempo de irradiación no se observan cambios ni aparición de bandas nuevas en el espectro IR de matriz. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 4.2.14 (A, B, C y D) para las diferentes regiones del espectro.



Figura 4.2.12: Espectros IR de matriz a 12 K correspondientes a $CH_3OSO_2CF_3$ diluido en argón (1:1000 $CH_3OSO_2CF_3$: Ar), para 8 depósitos en comparación con el espectro en fase gaseosa para $CH_3OSO_2CF_3$. Los espectros fueron tomados a una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 32 acumulaciones.







Figura 4.2.14: Espectros en matrices de gases criogénicas de CH₃OSO₂CF₃ diluido en argón (1:1000 CH₃OSO₂CF₃: Ar) en matrices de gases inertes a 11 K luego de la irradiación a distintos tiempos de 8 depósitos. Las regiones seleccionadas están entre **A)** 1300 a 1100 cm⁻¹ **B)** 1470 a 1400 cm⁻¹ **C)** 1000 a 500 cm⁻¹ y **D)** 3100 a 2800 cm⁻¹ Los espectros fueron tomados con una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 32 acumulaciones.

4.2.5.2. Cálculos teóricos

Como ya se estudió con anterioridad para CH₃OSO₂CF₃, siguiendo la referencia¹⁵, los cálculos computacionales se realizaron utilizando métodos DFT, B3LYP/ 6-311++G (d, p). El triflato de metilo existe como una mezcla de enantiómeros, con conformación

gauche (con relación a la orientación del grupo -CH₃ relativo al grupo -CF₃). Esto surge de su estructura que se reproduce mediante el cálculo de barridos de energía potencial en función de los ángulos de rotación para τ CS-OC. Subsecuentemente se calcularon los espectros vibracionales teóricos, correspondientes a los dos mínimos sobre la hipersuperficie de energía potencial obtenida. Dichos mínimos corresponden a las formas más estables, gauche de los enantiómeros. También se calculó la frecuencia y optimización para un mínimo de mayor energía, cuya conformación estable es trans, pero se encontró que esta estructura representa un estado de transición, dado que presenta una frecuencia negativa. Sus cálculos de energía en Kcal/mol son mayores a 1 Kcal/mol que el mínimo correspondiente a las formas gauche. De modo, que no corresponde a un mínimo en la hipersuperficie de energía potencial. Estos se muestran en la Figura 4.2.15. El cálculo de las poblaciones relativas utilizando los ángulos de torsión, las energías con corrección de punto cero vibracional (Hartree), la energía relativa con corrección de punto cero vibracional (Kcal/mol⁻¹), energías libres (Hartree), energías libres relativas (en Kcal/mol⁻¹) de las estructuras obtenidas a partir de la optimización, dan comprensiblemente una población del 50% para cada enantiómero gauche, a 25°C. Los espectros teóricos IR y Raman obtenidos de estos cálculos se muestran en la Figura 4.2.16 siendo lógicamente idénticos para cada uno de los enantiómeros A y B.

a)

b)

c)



Figura 4.2.15.: Confórmeros del CH₃OSO₂CF₃ calculados con la aproximación B3LYP/ 6-311++G (d, p). a) Enantiómero *gauche* b) Enantiómero *gauche* c) Estado de transición *trans.*



Figura 4.2.16: Espectros teóricos IR y Raman calculados con la aproximación B3LYP/ 6-311++G (d, p) para los enantiómeros *gauche* del CH₃OSO₂CF₃ hallados como mínimos en la hipersuperficie de energía potencial.

4.2.5.3. Conclusiones

En esta sección se llevó a cabo la medida de espectro de matrices de gases criogénicas del compuesto CH₃OSO₂CF₃, previamente obtenido mediante las reacciones heterogéneas gas-sólido y líquido-sólido ensayadas al comienzo de esta sección (sección 4.2) y su posterior fotoquímica. La especie resulta ser relativamente fotoestable. A fines prácticos, se volvieron a realizar los estudios teóricos computacionales, corroborando los datos previamente reportados. La molécula presenta dos enantiómeros con conformación *gauche*. Además, en esta Tesis se aportan los datos vibracionales y sus espectros FTIR en matrices criogénicas de gases inertes, como complemento a los datos FTIR de gas ya reportados.

4.3. Reacción entre CIC(O)SCI y AgOSO₂CF₃

4.3.1. Reacciones heterogéneas líquido-sólido

Para esta reacción se realizó de forma estratégica, un total de cuatro experiencias manteniendo las condiciones de reacción y variando el tiempo de detección y tiempo final de reacción. A modo de lograr interpretar y corroborar los resultados obtenidos en las mismas.

4.3.1.1. Productos determinados hasta las 48 horas de reacción

A continuación, se detalla la primera experiencia en la cual el cloruro de clorocarbonilsulfenilo. se pone en contacto con la sal triflato de plata a -20 °C en la celda especialmente diseñada que se detalla en el Capítulo 3, sección 3.9.2. En esta experiencia, pasados los 95 minutos de reacción, se observó que el espectro obtenido corresponde puramente al reactivo, CIC(O)SCI. A partir de las 24 horas de reacción, se logra observar productos de reacción. Los espectros obtenidos se muestran en la **Figura 4.3.1**



Figura 4.3.1: Espectro Raman del líquido obtenido a 48 horas de iniciarse la reacción heterogénea entre 3,3 mmoles CIC(O)SCI y 8 mmoles de la sal AgOSO₂CF₃ a temperatura ambiente en comparación con el espectro obtenido a los 95 minutos de avance de la misma, el cual pertenece a la especie CIC(O)SCI. El espectro fue tomado con un láser de 514,532 nm una exposición de 30 segundos y 4 acumulaciones.

en la misma

En la Figura 4.3.1 se observa que en las primeras aproximadamente 2 horas de reacción (95 minutos) el espectro obtenido corresponde sólo al reactivo CIC(O)SCI. Luego de un total de 48 horas de reacción, este se consume casi en su totalidad, evidenciando principalmente por la ausencia de la banda a 545 cm⁻¹ correspondiente a v S-Cl. En este tiempo, se puede observar la aparición de las bandas más intensas a 737, 1250 cm⁻¹ asignadas a los modos v_{as} y δ del grupo CF₃ correspondientes al compuesto CIC(O)OSO₂CF₃, entre otras bandas de menor intensidad. También se observó la aparición de bandas adicionales a 1871, 1508, 1146 y 1230 cm⁻¹. No obstante, a partir de los 3 minutos de reacción hasta avanzada la misma, no se observaron indicios de bandas nuevas, siendo los espectros obtenidos, no mostrados por simplicidad, iguales hasta las 8 horas de reacción. Recién en los espectros Raman medidos a las 24 y 48 horas se evidencia la formación de productos y bandas adicionales aún no asignadas. Para dar indicios de lo que sucede en los primeros minutos y horas de reacción. Intentar explicar la presencia de bandas adicionales y descartar posibles impurificaciones del sistema, se realizó un segundo ensayo de esta reacción, que se explica a continuación.

4.3.1.2. Productos determinados luego de 8 horas de reacción

Dado que en el primer ensayo a las 24 horas de reacción ya se encontraba formado el producto de la reacción, se intentó en esta oportunidad barrer los tiempos de reacción en el sentido de tomar medidas espectrales en tiempos que no habían sido tomadas en la reacción anterior. Se dispuso a tomar el primer espectro a las 8 horas de avanzada la reacción. En el espectro obtenido, se observó en esta ocasión la presencia del reactivo sin reaccionar, Igualmente se encuentran las bandas correspondientes al producto final CIC(O)OSO₂CF₃⁵, ya mencionado en la experiencia anterior. En esta segunda ocasión, la presencia de azufre sólido dada las señales vibracionales evidenciadas en el espectro Raman a 454 y 208 cm⁻¹ y que corresponden al S₈^{16 17 18 19} (ver **Figura 4.3.2**). De igual modo, se encuentran las

bandas adicionales de la experiencia anterior (se observó la aparición de bandas adicionales a 1871, 1508, 1146 1230 cm⁻¹). Dado que se encuentra aún presencia de reactivo transcurridas las 8 horas, se continúa realizando el seguimiento de la reacción a 2 y 6 horas para detectar si las bandas no asignadas aparecen antes o después de la formación del producto CIC(O)OSO₂CF_{3.} De esta forma, se intenta poder determinar si se trata de un producto intermediario, secundario y/o descomposición de la reacción.



Figura 4.3.2: Espectro Raman del líquido, en el rango de 2000 a 100 cm⁻¹, obtenido a 8 horas de iniciarse la reacción heterogénea entre 3,3 mmoles CIC(O)SCI y 8 mmoles de la sal AgOSO₂CF₃ a temperatura ambiente en comparación con el espectro del reactivo CIC(O)SCI. El espectro fue tomado con un láser de 514,532 nm, con una exposición de 60 segundos y 2 acumulaciones.

4.3.1.3. Productos determinados entre 2 y 6 horas de reacción

En esta oportunidad se tomaron las medidas Raman in-situ entre las 2 y 6 h de reacción, en lapsos de 1 hora de avance de la reacción. En la Figura 4.3.4. Se muestran los espectros obtenidos. En estos se observó que el reactivo no se consumió completamente como era de esperar. De forma semejante a los ensayos anteriores, se encuentran las bandas correspondientes al compuesto reportado $CIC(O)OSO_2CF_3$ indicadas en la Figura, así como también bandas adicionales a v 1110 y 805 cm⁻¹ que aparecen en los espectros obtenidos en las primeras 4 horas de reacción. Para conocer la evolución final de la reacción la misma se dejó reaccionando durante 2 días. El espectro Raman obtenido se muestra en la **Figura 4.3.3** a continuación. En el espectro obtenido se observó que el reactivo se consumió completamente, se encuentran las bandas correspondientes al compuesto reportado⁵ $CIC(O)OSO_2CF_3$.







Figura 4.3.4: Espectro Raman del líquido obtenido a los dos días de iniciarse la reacción heterogénea entre 3,3 mmoles CIC(O)SCI y 8 mmoles de la sal AgOSO₂CF₃ a temperatura ambiente. **A)** En la zona entre 2000 y 100 cm⁻¹ **B)** en la región ampliada entre 2000 y 600 cm⁻¹. El espectro fue tomado con un láser de 514,532 nm, con una exposición de 20 segundos y 2 acumulaciones.

Nuevamente en la **Figura 4.3.4** se puede ver que la experiencia nos llevó a la formación de los productos $CIC(O)OSO_2CF_3$ y formación de azufre. Las bandas adicionales no asignadas hasta el momento nos llevan a realizar nuevamente la reacción. No obstante, en la siguiente oportunidad se tomaron muestras y se midieron en un cromatógrafo de gases, acoplado a masas para su análisis.

4.3.1.4. Productos determinados entre las 2 y 3 horas de reacción, mediante seguimiento por CG-MS.

En esta oportunidad se realizó un último ensayo en las mismas condiciones de reacción, con el fin de obtener el espectro de masa, de una muestra de reacción aislada transcurrida aproximadamente 3 horas de esta. Para ello se llevó a cabo la reacción como se explicó antes, y las fracciones obtenidas in-situ a las 2 y 3 horas, se le volvieron a realizar medidas Raman. En el espectro diferencia (**Figura 4.3.5**) realizado a partir de restar mediante el uso del programa OMNIC dicho espectro el del reactivo CIC(O)SCI, se puede ver las bandas, correspondientes al CIC(O)OSO₂CF₃.



Figura 4.3.5: Espectro diferencia obtenido con el programa OMNIC del Raman del líquido obtenido a las 3 horas de iniciarse la reacción heterogénea entre 3,3 mmoles CIC(O)SCI y 8 mmoles de la sal AgOSO₂CF₃ a temperatura ambiente, en el rango de 2000 a 100 cm⁻¹ al que se le sustrajo el espectro del reactivo CIC(O)SCI. Las bandas asignadas y descritas en color negro corresponden al compuesto $CIC(O)OSO_2CF_3$.

Finalmente, para poder agregar información adicional y espectral a los resultados obtenidos, se realizó una medida en CG-MS. Para ello, a las 3 horas de reacción se tomó una muestra con pipeta Pasteur (lo que implico "romper" el vacío en la trampa de reacción). Se disolvió la muestra en diclorometano seco, (tratado previamente con zeolita) y se inyectó inicialmente 3 µL de diclometano como blanco y luego 3 µL de muestra de reacción disueltas en diclorometano en el cromatógrafo de gases. El cromatograma obtenido a las 3 horas de reacción se muestra en la **Figura 4.3.6.** En este se observaron varias señales, de las cuales sólo nos centraremos en el análisis de los picos cuyos tiempos de retención (tr) fueron 3,4 y 4,8 minutos. Debido a que los demás picos se hayan en los cromatogramas del blanco. Analizando el espectro de masa mostrado en la **Figura 4.3.7**, proveniente de la señal con tr= 3,4 minutos se pudo detectar la presencia del compuesto CIC(O)OSO₂CF₃. Mientras que a tr= 4,8 minutos se propone la presencia de CF₃SO₂OSO₂CF₃ (**Figura 4.3.8**). En este sentido,

en los **Esquemas 4.3.1 y 4.3.2** se muestran las posibles rupturas para cada uno de los compuestos planteados. Cabe mencionar, como ya habíamos planteado al comienzo de este apartado, que estos compuestos son sensibles a la luz y a la atmósfera ambiente de modo que al extraerlos de su condición de vacío y/o someterlos a altas temperaturas, como pueden ser las temperaturas de inyección del sistema de entrada al CG, pueden sufrir descomposiciones con posibles formaciones de clústeres de los fragmentos generados. La reacción es también impulsada por la presencia de azufre que tiende a formar largar cadenas poliméricas. En esta experiencia se vislumbra la obtención de picos con masas muchos más altas que las esperadas para alguno de los productos propuestos. Con masas del orden de 300 m/z o mayores. Teniendo en cuenta esto, es que se han podido asignar tentativamente los picos obtenidos.



Figura 4.3.6: Cromatograma correspondiente a 3 μ L de muestra de la reacción heterogénea entre 3,3 mmoles CIC(O)SCI y 8 mmoles de la sal AgOSO₂CF₃ tomados a las 3 horas de transcurrida la misma, a temperatura ambiente y disuelta en 3 μ L de diclorometano





Figura 4.3.7: Cromatograma y espectro de masa obtenido a tr= 3,5 minutos correspondiente a una muestra de 3 μ L de reacción heterogénea entre 3,3 mmoles CIC(O)SCI y 8 mmoles de la sal AgOSO₂CF₃ tomados a las 3 horas de transcurrida la reacción, a temperatura ambiente y disuelta en 3 μ L de diclorometano.



Esquema 4.3.1: Probables rupturas que dan lugar a los picos más importantes del espectro de masa del CIC(O)OSO₂CF₃

Mediante el análisis del espectro de masas obtenido, mostrado en la **Figura 4.3.7** se asigna la presencia del compuesto CIC(O)OSO₂CF₃. En la **Figura 4.3.7** A podemos ver la presencia del pico M⁺ a 212 correspondiente al ion molecular y en baja intensidad debido a la alta energía de ionización. Así como podemos ver los términos M+1 y M+2 debidos a unidades de masa mayores en 1 y 2 correspondientes a la combinación isotópica del azufre (³³S y ³⁴S cuyos porcentajes isotópicos son 0,78 y 4,4 respectivamente y con relación a ³²S). En la **Figura 4.3.7 B** se observó el pico base a m/z 177 correspondiente a la especie ⁺OCOSO₂CF₃. Mientras que en C y D se ve el m/z 149 y 63 correspondientes a las especies ⁺OSO₂CF₃ y CICO⁺ respectivamente.





Figura 4.3.8: Cromatograma y espectro de masa obtenido a tr= 4,8 minutos correspondiente a una muestra de 3 μ L de reacción heterogénea entre 3,3 mmoles CIC(O)SCI y 8 mmoles de la sal AgOSO₂CF₃ tomados a las 3 horas de transcurrida la misma, a temperatura ambiente y disuelta en 3 μ L de diclorometano



Esquema 4.3.2 Probables rupturas que dan lugar a los picos más importantes del espectro de masa del CF₃SO₂OSO₂CF₃

A través del análisis del espectro de masa obtenido, se sospecha la presencia de $CF_3SO_2OSO_2CF_3$. En la **Figura 4.3.8 A** podemos ver la presencia del pico M⁺ a 282 correspondiente al ion molecular y como era de esperar, se encuentra en baja intensidad debido a la alta energía de ionización. También en esta ocasión, podemos ver los términos M+1 y M+2 correspondientes a las combinaciones isotópicas del

azufre. En la **Figura 4.3.8 B y C** observamos a m/z 133 y 69 los picos correspondientes a las especies ${}^{+}SO_2CF_3$ y ${}^{+}CF_3$, respectivamente.

Mientras que en la **Figura 4.3.9** se muestra el espectro Raman diferencia obtenido. A partir de estas evidencias puede inferirse que el espectro obtenido corresponde a la especie CF₃SO₂OSO₂CF₃.



Figura 4.3.9: Espectro Raman sustracción realizado mediante el uso del programa OMNIC donde se restó el espectro obtenido a las 3 horas de la reacción (muestra tomada para su posterior medida en CG-MS) entre CIC(O)SCI y la sal AgOSO₂CF₃ respecto al espectro del reactivo CIC(O)SCI.

4.3.1.5. Conclusiones

Con los resultados obtenidos esta serie de ensayos, dejando como variable el factor tiempo, proponemos un posible mecanismo de reacción mediante el seguimiento Raman de la reacción heterogénea sólido-líquido entre las especies CIC(O)SCI y la sal AgOSO₂CF₃ utilizando la celda especialmente diseñada, ya descrita con anterioridad y aportando datos de medidas CG-MS a la misma reacción como complemento. Se logró esclarecer un posible mecanismo de reacción, en función de los productos detectados. En primera instancia proponemos la siguiente reacción general:

CIC(O)SCI + AgOSO ₂ CF _{3 exc.}	 $CIC(O)OSO_2CF_3 + CF_3SO_2OSO_2CF_3 + CISO_2OSO_2CI$
	+ AgCl $_{(s)}$ + S ₈ + CISO ₂ OSO ₂ CF ₃ +
	CIC(O)SOSO ₂ CF ₃

Ecuación 4.3.1

Siguiendo lo propuesto en la **Ecuación 4.3.1**, la síntesis de la especie $CIC(O)OSO_2CF_3$ lleva aparejada la formación de productos secundarios anhídridos, $CF_3SO_2OSO_2CF_3$ y $CISO_2OSO_2CI$ Lo cual se compara con la síntesis del compuesto $CF_3C(O)OSO_2CF_3$, en analogía a lo que se presentara en el Capítulo 6, sección 6.3 de este trabajo de Tesis. En dicho proceso de síntesis y purificación de $CF_3C(O)OSO_2CF_3$ en líneas de vacío, se formaban los anhídridos $CF_3SO_2OSO_2CF_3$ y $CF_3C(O)OC(O)CF_3$. Teniendo en cuenta esto, se propone el siguiente mecanismo de reacción para la reacción heterogénea sólido-líquido entre las especies CIC(O)SCI y $AgOSO_2CF_3$. Mediante un planteo semejante descrito en trabajos reportados con anterioridad para este tipo de compuestos^{20 21}.

En principio se sospecha la formación de una posible especie intermediaria, <<CIC(O)SOSO₂CF₃>>. Para dar lugar a la especie CIC(O)OSO₂CF₃ partiendo de CIC(O)SCI y AgOSO₂CF₃ como ya se ha reportado con anterioridad⁵ por autores pertenecientes al grupo de investigación, la fuerza impulsora de esta síntesis es la formación de la sal AgCl. En este trabajo no se han encontrado hasta el momento evidencias de la especie intermediaria, el <<CIC(O)SOSO₂CF₃>>. Seguidamente, se propone que la especie $CIC(O)OSO_2CF_3$ es el producto principal de esta reacción sintetizada en presencia de exceso del ion triflato. La misma evoluciona para formar la especie CIC(O)OSO₂OSO₂CF₃ que rápidamente da lugar a la formación de <<CISO₂OSO₂CF₃>> liberando dióxido de carbono, en similitud a lo planteado por otros autores²¹. Mediante el mecanismo de reacción arriba planteado, se generan los compuestos CF₃SO₂OSO₂CF₃ y CISO₂OSO₂CI donde el primero se logró detectar en este trabajo con una lógica de mecanismo similar a los reportados por Dean H. Johnston y Duward F. Shriver²⁰. El aumento de entropía del sistema podría ser, entre otros factores, el determinante del sentido de este mecanismo en la reacción. A partir de la hidrolisis de la especie <<CISO₂OSO₂CF₃>> cuya mínima presencia de agua hace que se hidrolice en las especies CISO-3 y CF3SO-3 (estabilizados por los contraiones Aq⁺ o bien H⁺). No obstante, dicha especie no logró ser detectada. Si bien, esto asume la presencia de agua en el medio, lo cual resulta en principio discordante

para el trabajo en líneas de vacío, como ya se discutirá con más detalle en el Capítulo 6, este tipo de compuestos presentan gran reactividad ante la ínfima presencia de trazas de agua, por ejemplo, la capa que puede estar formada en la superficie del vidrio de la línea. Más aún, un operador experimentado en líneas de vacío atiende al hecho de que vestigios de agua, pueden quedar presente en la estructura del vidrio con la que está construida la línea de vacío usada en estos trabajos. Algunas maneras simples para eliminar estas trazas de agua son calentando el vidrio con una pistola de aire caliente varias veces por varias horas durante el proceso de vacío y antes de comenzar a manipular las especies en la línea. Sin embargo, a veces este proceso minucioso no resulta suficiente. De forma tal, que otra alternativa mucho más agresiva para la eliminación de trazas de agua es realizar un lavado con soluciones ácidas o alguna sustancia que la remueva. De modo que es un compromiso, ya que tampoco sabemos cuál sería la reactividad de nuestro compuesto en presencia de estos nuevos iones presentes. En suma, y por todo lo expuesto se plantea un posible mecanismo de reacción que se muestra en el **Esquema 4.3.3**, a continuación.



Esquema 4.3.3: Mecanismo de reacción propuesto para la reacción heterogénea sólido-líquido entre las especies CIC(O)SCI_(I) y AgOSO₂CF_{3 (s)}, llevada a cabo en una celda especialmente diseñada para seguimiento Raman in-situ.

4.3.2. Reacciones heterogéneas gas-sólido in-situ

Para esta reacción se realizó de forma estratégica, un total de tres experiencias manteniendo las condiciones de reacción y variando el tiempo de detección y tiempo final de reacción. Con el objetivo de interpretar y corroborar los resultados que se iban obteniendo de las mismas.

4.3.2.1. Espectros tomados a 3 minutos y 4,5 horas de reacción

En la **Figura 4.3.10** se muestra los espectros tomados en la reacción heterogénea gas-sólido entre CIC(O)SCI y AgOSO₂CF₃. El espectro demarcado como de tiempo cero (t= inicial) corresponde a la medida realizada a los 5 minutos de iniciada la reacción. Dicho registro se comparó con los espectros tomados a las 1; 2,5 y 4,5 horas de reacción, así como también se comparó con el espectro de referencia del reactivo puro y del producto final obtenido.



Figura 4.3.10: Los espectros corresponden a la reacción heterogénea sólido-gas entre $CIC(O)SCI + AgOSO_2CF_3$ por seguimiento FTIR in-situ a distintos tiempos de reacción y a modo comparativo, el espectro del reactivo $CIC(O)SCI + groducto formado CIC(O)OSO_2CF_3$. Estos espectros fueron tomados con una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 16 acumulaciones.

En el espectro se observó la formación del compuesto CIC(O)OSO₂CF₃, en los primeros minutos de reacción, aún cuando había presencia del reactivo CIC(O)SCI. A la hora de reacción, ya no se encuentra evidencia de la presencia del reactivo volátil. También se observó la formación de CO₂. Y bandas adicionales a v 1522; 1420; 932; 667; 555 y 503 cm⁻¹. Se observó, que el producto final CIC(O)OSO₂CF₃ se formó casi de forma inmediata al mezclarse los reactivos. Nos planteamos la posibilidad de encontrar condiciones para que la formación de los productos de reacción sea más lenta, en este caso una opción fue nuevamente emplear argón para diluir a los reactivos, tal cual como se ensayó previamente para el caso de la reacción utilizando CH₃OC(O)SCI. La intención es poder disponer un buen registro de la reacción antes de la formación del producto final, a fin de conocer el mecanismo por el cual sucede la misma. Otra razón que nos lleva a este análisis es la presencia de bandas adicionales, aún no explicadas. De modo que se ensayará un duplicado de reacción, cuya única variable será el agregado de argón para diluir los reactivos procurando disminuir la velocidad de formación de los productos de reacción. y así intentaremos.

108
4.3.2.2. Productos de reacción obtenidos que van desde 3 minutos a20 horas de reacción, con agregado de argón

En la **Figura 4.3.11** se muestran los espectros obtenidos a distintos tiempos de reacción en comparación con el espectro del reactivo y del producto final formado, $CIC(O)OSO_2CF_3$. A los 5 minutos de reacción (primera medida) se observó aún la presencia de cloruro de clorocarbonilsulfenilo sin reaccionar. También se observó la aparición de nuevas bandas en las primeras 2,5 horas. Transcurridas las 20 horas de reacción se observó finalmente las bandas correspondientes al compuesto $CIC(O)OSO_2CF_3$ y bandas adicionales. Además, se observó la banda de mayor intensidad de OCS a 2055 cm⁻¹, cuya formación es creciente en el tiempo.





En el espectro obtenido a las 2,5 horas de reacción (azul) podemos observar la formación de bandas que, en principio, no corresponden al reactivo ni al producto final antes obtenido. En el espectro obtenido en esta experiencia a las 20 horas de reacción se observó que el reactivo CIC(O)SCI se consumió prácticamente en su totalidad. A este tiempo, el espectro obtenido corresponde al compuesto reportado CIC(O)OSO₂CF₃ el cual se evidencia principalmente por la aparición de sus bandas más características a 1463, 1241, 1019 y 1829 cm⁻¹ asignadas a vas SO₂, vas CF₃, v C-O y v C=O respectivamente. De modo que se realizó un espectro diferencia del obtenido restando el reactivo, que se observa en la Figura 4.3.12. También se compararon las bandas adicionales encontradas en esta experiencia, con las bandas de los espectros para distintas sustancias reportadas y sus relaciones de intensidades. Los compuestos empleados para la comparación fueron CIC(O)SSC(O)Cl²², CIC(O)SCF₃¹, CIC(O)OCF₃²³ donde sus espectros, relación de intensidades, número de bandas y bandas más intensas no coinciden con el espectro obtenido. Tampoco corresponde al compuesto CIC(O)SSCF3²⁴.



Figura 4.3.12: Espectro obtenido de la sustracción del espectro obtenido a las 20 horas de reacción menos el del tiempo inicial correspondiente al reactivo CIC(O)SCI mediante el programa OMNIC en comparación con el espectro referencia del CIC(O)OSO₂CF₃.

Para el espectro intermediario de 2,5 horas de reacción, en el cual se observaron bandas que no corresponden a ningún compuesto reportado, se realizaron para dichas bandas, gráficos de intensidad en función del tiempo para estudiar su comportamiento

y saber si corresponde a uno o más compuestos. Estos gráficos de muestran en la **Figura 4.3.13.** De estas tendencias sólo podremos concluir que se observan al menos, dos grupos de bandas con comportamientos diferentes entre ellas sin llegar a mayores conclusiones. De forma que, para disminuir la velocidad de la reacción, antes de la formación del producto final, $CIC(O)OSO_2CF_3$. Se realizará un triplicado de la experiencia ahora enfriando el dedo frío de la celda IR a una temperatura de –90 °C.



Figura 4.3.13: Gráficos de área en función del tiempo de reacción para las bandas que no han podido ser asignadas en el espectro obtenido a las 2 horas de reacción.

4.3.2.3. Estudio de la reacción desde los 3 minutos hasta las 50 horas de reacción a −90°C

En la **Figura 4.3.14 A** se muestran los espectros obtenidos a distintos tiempos de reacción a -90 ° C. Mientras que en la **Figura 4.3.14 B y C** se muestra las regiones de las bandas más intensas, para CO₂ y SO₂ obtenidos como productos secundarios de reacción.



Figura 4.3.14: Se muestran los espectros obtenidos a distintos tiempos de reacción a -90 ° C. **A**) Espectro en toda la región **B**) Región 3800 a 3500 cm⁻¹ banda más intensa (no suprimida por el software) para CO₂ **C**) Región 1500 a 1300 cm⁻¹ banda más intensa para SO₂ Los espectros fueron tomados a una resolución de 0.5 cm⁻¹ y 16 acumulaciones.

En los espectros obtenidos se puede ver que en las condiciones mencionadas todavía se observa presencia del reactivo CIC(O)SCI aún habiendo transcurrido 50 horas de

reacción. También se puede ver, que hay formación creciente en el tiempo de OCS que se evidencia por el crecimiento de su banda característica en v 2062 cm⁻¹. Por otra parte, se observa la formación, en baja proporción, de SO₂ libre y CO₂ que son productos de descomposición. Además, se evidencian bandas adicionales desde el tiempo inicial en v 1253, 1196, 1032, 640 y 609 cm⁻¹. Con estas variables ensayadas, no se observó la formación inicial del producto CIC(O)OSO₂CF₃.

4.3.2.4. Conclusiones

En las reacciones llevadas a cabo a temperatura ambiente, sin dilución con argón se puede observar que ya a los 3 minutos de iniciada la reacción, se advierte la aparición de las bandas correspondientes al compuesto $CIC(O)OSO_2CF_3$. A la hora de reacción, ya no se registra presencia de reactivo. A las 4,5 horas el producto final es el compuesto ya mencionado. En la misma reacción, pero diluida en argón, se logró de esta manera hacer más lenta a la reacción planteada, observándose recién a las 20 horas de reacción, la presencia de producto final estable CIC(O)OSO₂CF₃. Mientras que, a las 2,5 horas aún había presencia de reactivo sin reaccionar y se lograron ver pequeñas bandas intermedias que aún no han podido ser asignadas. De modo, que en principio podemos decir que la estrategia sirvió para encontrar las condiciones para disminuir la velocidad de la reacción. No obstante, en el tercer y último ensayo, bajando la temperatura de la reacción a −90°C, también con el fin de rentalizar la reacción y a fin de conocer su espectro a tiempos cortos, se observó que, a partir de los 3 minutos de reacción, se comenzó a observar la aparición de bandas nuevas, que no corresponden al producto final hasta ahora formado, CIC(O)OSO₂CF₃, que aún pasadas las 50 horas estas bandas persisten. De modo que se sospecha que el efecto de disminuir la temperatura además de disminuir la velocidad de la reacción modifica el mecanismo de esta, en la cual no se forma el producto final $CIC(O)OSO_2CF_3$ como en las condiciones ya descritas con antelación. Por lo tanto, para las dos primeras variables de reacción ensayadas de esta sección, proponemos una posible reacción final. Esta permitiría explicar el mecanismo de estas reacciones en las cuales mediante la intermediación del éster sulfénico, se llegue al producto final de acuerdo con el Esquema 4.3.4. A saber, en principio se infiere la formación de una posible especie intermediaria, el CIC(O)SOSO₂CF₃. En esta oportunidad no se han encontrado evidencias de la especie intermediaria, el CF₃SO₂OSSOSO₂CF₃ así como del compuesto CIC(O)SSC(O)CI, de los que sospechamos se podría estar generando en muy baja proporción.

$$CIC(O)SCI_{(I)} + AgOSO_2CF_{3(s, exc)} \rightarrow CIC(O)SOSO_2CF_3 + AgCI$$

 $CIC(O)OSO_2CF_3 + CIC(O)SSC(O)CI + CF_3SO_2OSSOSO_2CF_3 + S_8$

Esquema 4.3.4: Mecanismo de reacción propuesto para la reacción heterogénea sólido-gas entre las especies CIC(O)SCI_(g) y AgOSO₂CF_{3 (s)}, llevada a cabo en una celda de gases para seguimiento FTIR in-situ.

4.3.3. Reacciones en vuelo

Tal como se detalló en el Capítulo 3, sección 3.9.3 el procedimiento experimental seguido en esta sección, se muestra los resultados de la reacción entre el vapor de CIC(O)SCI y la sal AgSO₃CF₃ y posterior depósito en una matriz criogénica a 12 K. En esta experiencia se registraron un total de 15 depósitos, realizados tal como ya se explicó en la sección 4.2.3 de este Capítulo. Los espectros FTIR obtenidos, se analizaron por comparación con datos de bibliografía y en los cuales se registró la formación de la especie disulfuro de bis(clorocarbonilo) CIC(O)SSC(O)Cl²² cuya obtención a partir de los reactivos propuestos, resulta en principio una nueva vía para su síntesis. Los espectros obtenidos se muestran en la **Figura 4.3.15** y **Figura 4.3.16**



Figura 4.3.15: Espectros IR correspondientes a la reacción "en vuelo" en matrices de gases inertes, entre CIC(O)SCI + AgOSO₂CF₃ diluida en argón (1:1000 CIC(O)SCI:Ar) a 15 depósitos (arriba) y 1 depósitos (abajo). Los espectros fueron tomados con una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 32 acumulaciones.



Figura 4.3.16: Espectros IR correspondientes a la reacción "en vuelo" en matrices de gases inertes, entre CIC(O)SCI + AgOSO₂CF₃ diluida en argón 1:1000 CIC(O)SCI:Ar (rojo) en comparación con el espectro referencia para el CIC(O)SCI en matriz de argón mostrados en la zona de 1830 a 1770 cm⁻¹ (arriba) y desde 850 hasta 770 cm⁻¹ (abajo). Los espectros fueron tomados con una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 32 acumulaciones.

4.3.3.1. Conclusiones

Hasta el momento el disulfuro de bis- clorocarbonilo, CIC(O)SSC(O)CI, había sido sintetizado a partir de la reacción entre FC(O)SSC(O)F y BCl₃²². De igual manera, para el compuesto FC(O)SSC(O)F fue reportada su síntesis a partir de la reacción entre FC(O)SCI con CS_{2.}² En este trabajo, se lo obtuvo como ya hemos mencionado, a partir de la reacción entre CIC(O)SCI con AgOSO₂CF₃ en presencia de argón, dilución 1:1000, mediante la estrategia sintética de reacción "en vuelo". En paralelismo, con los resultados que se venían obteniendo para la reacción entre estos mismos reactivos, con seguimiento in-situ mediante seguimiento Raman y en celda para gases mediante seguimiento infrarrojo, cuyo producto final como ya se conocía era el compuesto CIC(O)OSO₂CF₃. No obstante, en la sección anterior (Sección 4.3.2) se había mencionado la posibilidad de formación de este compuesto, disulfuro de bisclorocarbonilo, mediante el mecanismo de reacción propuesto en el Esquema 4.3.4. Estos resultados sugieren la misma vía mecanística de síntesis para esta estrategia sintética mientras que, en esta oportunidad, el producto formado en mayor proporción es el CIC(O)SSC(O)CI. Por modificación de las estrategias anteriormente empleadas, sólido-líquido y sólido-gas. Esto nos sugiere, que el mecanismo seguido depende tanto del X en el reactivo XC(O)SCI como de la estrategia sintética llevada a cabo debido a que los disulfuros son precursores transcendentes de moléculas funcionalizadas para uso en diversas aplicaciones, como también discutiremos en el Capítulo 6 de esta Tesis. En los últimos años se ha estado buscando síntesis novedosas para múltiples disulfuros en condiciones suaves de reacción. Si bien en la bibliografía²⁵ hay diversos métodos de síntesis, aún siguen presentando un gran desafío debido a selectividad y eficiencia, entre otros. De modo que, con los resultados obtenidos, se propone un nuevo método para la síntesis de un disulfuro simétrico (CIC(O)SSC(O)CI) y se plantea como ya se bosquejó en la sección anterior, una posible reacción para su obtención (Ecuación 4.3.2). Si bien esta reacción propone la obtención de otras especies, además del disulfuro simétrico (CIC(O)SSC(O)CI) mediante este tipo de reacciones "en vuelo" se plantea que la especie principalmente formada, es el disulfuro de bisclorocarbonilo.

$$CIC(O)SCI_{(I)} + AgOSO_2CF_{3(s, exc)} \rightarrow CIC(O)SOSO_2CF_3 + AgCI$$

 $CIC(O)OSO_2CF_3 + CIC(O)SSC(O)CI + CF_3SO_2OSSOSO_2CF_3 + S_8$

Ecuación 4.3.2

4.3.4. Reacciones heterogéneas gas-sólido (balón)

Para conocer con mayor certeza el o los productos finales de una reacción, como ya se explicó con más detalle experimental en el Capítulo 3, se realizará la reacción a largos tiempos de reacción, en un balón previamente evacuado, se realizó la mezcla de reacción entre la sal, AgOSO₂CF₃ (2 g) y el vapor de ClC(O)SCI (13 mbar) mediante uso de línea de vacío, previo purificado y secado de los reactivos. El tiempo de reacción fue de 24 horas. Luego de este tiempo, se tomaron espectros FTIR. El espectro obtenido correspondía completamente al reactivo, ClC(O)SCI. Se volvió a tomar un espectro FTIR, transcurridos 2 días y medio de reacción, cuyo espectro se muestra en la **Figura 4.3.17** y corresponde como ya era de esperarse al compuesto $ClC(O)OSO_2CF_3^5$.



Figura 4.3.17: Espectro FTIR obtenido a los 2 días de reacción entre CIC(O)SCI con AgOSO₂CF₃ (rojo) en comparación con el espectro reportado para CIC(O)OSO₂CF₃. Los espectros fueron tomados con una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 32 acumulaciones.

4.4. Reacción entre FC(O)SCI y AgOSO₂CF₃

4.4.1. Reacciones heterogéneas líquido-sólido

A continuación, en la **Figura 4.4.1** se presenta el espectro Raman tomado para el reactivo FC(O)SCI, antes de iniciar la reacción (tiempo cero), y los espectros obtenidos in-situ luego de distintos tiempos de reacción.



Figura 4.4.1: Espectro Raman del líquido obtenido in-situ a -20 °C a 0; 25 min; 1,5 y 22 horas de iniciarse la reacción heterogénea entre 3,3 mmoles de FC(O)SCI y 8 mmoles de la sal AgOSO₂CF₃. Para el registro se empleó la línea de un láser de Kr⁺ que cae a 647,1 nm, con una exposición de 160 segundos y 2 acumulaciones.

En el espectro obtenido a las 22 horas de reacción se observó la formación del producto final reportado FC(O)OSO₂CF₃⁷, así como también se observó la presencia de reactivo FC(O)SCI, sin reaccionar. También se puede observar la formación en primera instancia del compuesto CIC(O)OSO₂CF₃ debido a la presencia del compuesto CIC(O)SCI, que proviene de la síntesis del FC(O)SCI. En la **Figura 4.4.2** se detalla las asignaciones correspondientes al compuesto FC(O)OSO₂CF₃, principal producto de la reacción. Las bandas señadas con asterisco (*) son asignadas tentativamente a la

especie FSO₂OSO₂F^{26 27} en la cual la banda a 737 cm ⁻¹ se encuentra intensificada debido al aporte de δ_s CF₃ correspondiente a la especie CIC(O)OSO₂CF_{3.}



Figura 4.4.2: Espectro Raman diferencia obtenido mediante el software OMNIC, en el cual se realizó la sustracción de los reactivos FC(O)SCI y CIC(O)SCI al espectro obtenido a 22 horas de reacción. En el mismo se detallan las bandas asignadas a la especie FC(O)OSO₂CF₃, principal producto de esta reacción. Las bandas señalas con asterisco (*) son asignadas a la especie FSO₂OSO₂F^{26 27}

4.4.1.1. Conclusiones

En esta experiencia observamos la formación en un primer momento del $CIC(O)OSO_2CF_3^5$ debido a la presencia del reactivo CIC(O)SCI impureza de la síntesis de obtención del FC(O)SCI. Luego de 22 horas de reacción se observó aún la presencia del reactivo FC(O)SCI sin reaccionar. Finalmente se observó la formación del FC(O)OSO_2CF_3^7 y azufre sólido. También se asigna las bandas, señaladas con asterisco (*) a la especie FSO_2OSO_2F encontrando sus señales más intensas a v_{sim} SO₂ 1255 cm⁻¹, v_{sim} S-F 859 y δ SO₂ 736 cm⁻¹. Sin otras bandas adicionales para asignar, la reacción procede al parecer de forma limpia hacia la formación de los productos finales mencionados. Al igual que observamos en las reacciones anteriormente presentadas, donde X=CI ahora para X= F y mediante esta estrategia

sintética, proponemos en función de los productos obtenidos, el siguiente mecanismo de reacción (**Esquema 4.4.1**).



Esquema 4.4.1: Mecanismo de reacción propuesto para la reacción heterogénea sólido-líquido entre las especies $FC(O)SCI_{(I)}$ y AgOSO₂CF_{3 (s)}, llevada a cabo en una celda especialmente diseñada para seguimiento Raman in-situ.

Este mecanismo se plantea en analogía para la reacción entre las especies CIC(O)SCI y la sal $AgOSO_2CF_3$ bajo la misma estrategia sintética planteada en la sección 4.3 de este Capítulo. De forma tal, que le mecanismo propuesto para la especie $CF_3SO_2OSO_2CF_3$ es el mismo. No obstante, esta especie no logró ser detectada en

los espectros Raman de líquido obtenidos de estas reacciones lo que suponemos se debe a que se ha formado en muy baja proporción.

4.4.2. Reacciones heterogéneas gas-sólido in-situ

Los espectros obtenidos para la reacción heterogénea gas-sólido entre $FC(O)SCI + AgOSO_2CF_3$. Se muestran en la Figura 4.4.3 a distintos tiempos de reacción, entre los 3 minutos y las 2 horas transcurridas de la misma, tomados en lapsos de 5 minutos. En la misma se detalla las principales bandas correspondientes a las especies formadas. Mientras que en la Figura 4.4.4 se muestra estos mismos espectros, pero ahora detallando las diferentes regiones donde se puede apreciar con mayor detalle las bandas. El espectro a tiempo cero corresponde a la medida realizada a los 3 minutos de iniciada la reacción y cada 5 minutos durante un total de 2 horas aproximadamente. En los espectros obtenidos se observó que el reactivo FC(O)SCI no se consumió en su totalidad. También se observan trazas correspondientes a CIC(O)SCI (que recordemos es reactivo de la síntesis de FC(O)SCI) y formación en los primeros minutos de los compuestos $FC(O)OSO_2CF_3$ y $CIC(O)OSO_2CF_3$.



Figura 4.4.3: Los espectros corresponden a la reacción heterogénea sólido-gas entre $FC(O)SCI + AgOSO_2CF_3$ por seguimiento FTIR in-situ a distintos tiempos de reacción desde los 3 minutos iniciales hasta las 2 horas aproximadamente (25 espectros). Los espectros fueron tomados a una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 16 acumulaciones.



FC(O)SCI + AgOSO₂CF₃ por seguimiento FTIR in-situ a distintos tiempos de reacción desde los 3 minutos iniciales hasta las 2 horas aproximadamente (25 espectros). Se muestran en distintas regiones **A**) zona comprendida entre 1900 y 1885 cm⁻¹ correspondiente a v C=O para FC(O)OSO₂CF₃. **B**) zona comprendida entre 1300 y 1220 cm⁻¹ correspondiente a v_{as} CF₃ para FC(O)OSO₂CF₃ y ClC(O)OSO₂CF₃. **C**) zona comprendida entre 1880 y 1790 cm⁻¹ correspondiente a v C=O para FC(O)SCI, ClC(O)SCI y ClC(O)OSO₂CF₃.

Como se puede observar, a los primeros minutos de iniciada la reacción ya comienza a observarse bandas nuevas correspondientes a la formación de FC(O)OSO2CF3.en 1264 cm⁻¹ y a muy baja intensidad en la zona carbonílica, en 1889 y 1885 cm⁻¹. Mientras que, a los 15 minutos de reacción aproximadamente, comienzan a aparecer bandas correspondientes a CIC(O)OSO₂CF₃, evidenciada a través de la presencia de la banda que se observa a 1828 cm⁻¹. Como ya se mencionó, este compuesto se forma debido a la presencia de trazas de CIC(O)SCI. A las 2 horas de reacción, se observa aún la presencia de reactivo FC(O)SCI. En esta experiencia aparece una banda carbonílica (v C=O 1835 cm⁻¹) la cual se observa con una intensidad que crece con el tiempo de reacción y que se sitúa en el espectro vibracional a números de ondas más bajos en comparación con el compuesto FC(O)OSO₂CF₃ (v C=O 1895 cm⁻¹). El hecho de que esta banda se encuentre entre los dos confórmeros del FC(0)SCI, da idea de que esta unión FC(0)S- se mantiene en esta especie formada. La aparición y el sucesivo crecimiento en el tiempo de la banda a 910 cm⁻¹es otra evidencia de la formación de otro producto. Una banda a 1095 cm⁻¹ también creciente con el tiempo de reacción es observada. También la formación de OCS a v 2062 cm⁻¹creciente en el tiempo (Figura 4.4.5). El hecho de que se hava formado un producto estable nos hace pensar que no corresponde a la especie FC(O)SOSO₂CF₃. Dado los resultados que venimos obteniendo con el compuesto CIC(O)SCI, asignamos estas bandas de forma tentativa a la especie FC(O)SSC(O)F.^{28.} Transcurridas las 20 horas de reacción ya no se observó presencia de reactivo y la reacción procede formando un producto sólido muy estable (Figura 4.4.6 A y B) en la que se compara el espectro obtenido a las 20 horas con los espectros tomados a las 2 y 40 horas de reacción, con el espectro de referencia del reactivo puro y sin presencia de especies volátiles. Este espectro denominado genéricamente "sin volátil", es un espectro tomado de forma experimental. El mismo es obtenido luego de evacuar toda sustancia volátil de la celda de gases. Posteriormente en esas condiciones de vacío tomamos un espectro IR lo cual nos permite evidenciar las bandas correspondientes a alguna sustancia sólida que pueda haberse formado en las ventanas de la celda de medida. Por comparación con los espectros obtenidos a 20 y 40 horas de reacción, podemos deducir las bandas que corresponden a algún producto sólido pegado a la ventana de la celda. Se deduce entonces que las bandas asignadas de forma tentativa al compuesto FC(O)SSC(O)F, formadas durante las 2 primeras horas de reacción (a saber, 910, 1095 y 1835 cm⁻¹) corresponden a una sustancia gaseosa dado que en el

espectro denominado "sin volátil", dichas bandas no aparecen. Desde las 20 a las 40 horas estas bandas se mantienen presentes en el espectro, al igual que la atribuida al OCS.



Figura 4.4.5: Los espectros corresponden a la reacción heterogénea sólido-gas entre $FC(O)SCI + AgOSO_2CF_3$ por seguimiento FTIR in-situ a distintos tiempos de reacción desde los 3 minutos iniciales hasta las 2 horas aproximadamente (25 espectros). Se muestran en distintas regiones A) banda a v 2062 cm⁻¹ correspondiente a OCS B) banda nueva a 1095 cm⁻¹ C) banda nueva a 910 cm⁻¹.

A)







Figura 4.4.6: Los espectros corresponden a la reacción heterogénea sólido-gas entre $FC(O)SCI + AgOSO_2CF_3$ por seguimiento FTIR in-situ a distintos tiempos de reacción **A**) a modo comparativo, el espectro del reactivo FC(O)SCI y el espectro obtenido denominado "sin volátil" de las ventanas de la celda. **B**) a las 2, 20 y 40 horas de reacción y a modo comparativo, el espectro obtenido denominado "sin volátil" de las ventanas de la celda. **B**) a las 2, 20 y 40 horas de reacción y a modo comparativo, el espectro obtenido denominado "sin volátil" de las ventanas de la celda. **B**) a las 2, 20 y 40 horas de reacción y a modo comparativo, el espectro obtenido denominado "sin volátil" de las ventanas de la celda. **B**) a las 2, 20 y 40 horas de reacción y a modo comparativo, el espectro obtenido denominado "sin volátil" de las ventanas de la celda. **B**) a las 2, 20 y 40 horas de reacción y a modo comparativo, el espectro obtenido denominado "sin volátil" de las ventanas de la celda. **B**) a las 2, 20 y 40 horas de reacción y a modo comparativo, el espectro obtenido denominado "sin volátil" de las ventanas de la celda. **B**) a las 2, 20 y 40 horas de reacción y a modo comparativo, el espectro obtenido denominado "sin volátil" de las ventanas de la celda. En la región entre 1450 y 1100 cm⁻¹.

Como puede observarse en la **Figura 4.4.6 B** las principales bandas que aparecen pasadas las 20 y 40 horas de reacción se encuentran en el espectro denominado "sin volátil" lo que conduce a sospechar, que estas bandas corresponden a sub-productos de descomposición.

4.4.2.1. Conclusiones

Al observar esta experiencia, nos da idea que la misma presenta una cinética lenta de reacción. En paralelismo con esto observaremos en la siguiente sección como al realizar la reacción en vuelo entre estos reactivos la misma no presenta reacción dado que, como se venía observando con antelación, las reacciones en vuelo son en las que menor tiempo de contacto ocurre entre los reactivos.

4.4.3. Reacciones en vuelo

Estas experiencias son llevadas a cabo como se detalló en el Capítulo 3, sección 3.9.3 el procedimiento experimental seguido en esta sección, se muestra los resultados de la reacción entre el vapor de FC(O)SCI y la sal AgSO₃CF₃ y posterior depósito en una matriz criogénica a 12 K. En esta experiencia se registraron un total de 15 depósitos, realizados tal como ya se explicó en la sección 4.2.3 de este Capítulo. Los espectros FTIR obtenidos de esta reacción corresponden principalmente al reactivo. De modo que no se muestran por simplicidad.

4.4.4. Reacciones heterogéneas gas-sólido (balón)

De igual modo en que se viene realizando en las secciones anteriores, se realizó la reacción en balón para FC(O)SCI y AgOSO₂CF₃, procediendo como se detalla en el Capítulo 3. Luego de cuatro días de reacción y luego aislada la misma, mediante destilación trampa a trampa, utilizando baños a las temperaturas de-196, -80 y -40° C. Los espectros obtenidos se muestran en la **Figura 4.4.7**



Figura 4.4.7: Espectro FTIR obtenido a los 4 días de reacción entre FC(O)SCI con $AgOSO_2CF_3$ para las fracciones destiladas a -40° C. Los espectros fueron tomados a una resolución de 0,5 cm⁻¹ y 32 acumulaciones.

El espectro a las 24 horas de reacción corresponde solamente a la especie FC(O)SCI. De modo que a ese tiempo no hay formación de productos. Al realizar la comparación entre los espectros obtenidos luego de 4 días de reacción, podemos notar en principio que el espectro correspondiente a la fracción de destilado a -40° C contiene la presencia del reactivo FC(0)SCI en muy baja proporción y de la especie. CIC(0)SCI (reactivo precursor en la obtención de FC(O)SCI). El espectro sugiere que las bandas pueden deberse a una molécula con mayor número de átomos que sus reactivos de origen. O bien podría deberse a una molécula pequeña que está formando dímeros y/o trímeros de modo de dar un espectro similar al de un compuesto "más pesado". Este espectro contiene una banda pequeña en la zona carbonílica a 1840 cm⁻¹. También da idea de esto, el hecho de que esta sustancia haya sido retenida en la trampa "más caliente". En primer lugar, podemos observar la formación de sulfuro de carbonilo²⁹, que se evidencia con la banda a v 2062 cm⁻¹. El espectro se comparó, a modo de analogía, con los compuesto CIC(O)OSO2CF3 y FC(O)OSO2CF3 y se descartó la formación de este compuesto. En la trampa de la fracción de -80° C, obtenida de la medida luego del aislamiento de la reacción por destilación trampa a trampa, se puede observar también la presencia de CIC(O)SCI y de FC(O)SCI. Si bien, este último compuesto fue purificado, el seguimiento de pureza fue realizado mediante el espectro

IR en fase gaseosa, por lo cual dicho vapor podría estar enriquecido en FC(O)SCI. De modo que sospechamos que dicho reactivo en mayor proporción reacciono en primer lugar y a mayor velocidad durante la reacción, dejando finalmente en evidencia la presencia de su reactivo de obtención, el CIC(O)SCI, cuya síntesis se estudia en el Capítulo 3, sección 3.4.1. Se descartó que la especie corresponda a los productos siguientes: FC(O)SSC(O)F, FC(O)SSSC(O)F, CF₃OF y FSO₂OSO₂F.

4.5. Conclusiones Generales

En el caso de las reacciones entre compuestos XC(O)SCI, con X = -F, -CI, -OCH₃ y las sal AgOSO₂CF₃, las estrategias sintéticas, permitieron monitorear la evolución de la reacción mediante medidas IR y Raman según corresponda. El estudio de las reacciones heterogéneas gas-sólido llevadas a cabo en balón, nos permitió conocer directamente los productos finales y secundarios a largos tiempos de reacción. Algunos de los productos finales de estas reacciones fueron determinados con anterioridad por nuestro grupo de investigación. Se encontró que tanto los productos como las velocidades de reacción dependen de la forma en que se llevó a cabo la reacción (estrategia de síntesis para las reacciones "en vuelo", heterogéneas gassólido y heterogéneas líquido-sólido). El mecanismo depende además del compuesto. Por ejemplo, para el CH₃OC(O)SCI la reacción ocurre con la eliminación de CO₂. Para dar un único producto de reacción detectado en la fase líquida fue el CH₃OSO₂CF₃. Otro ejemplo, es el caso de CIC(O)SCI cuyo producto principal en las reacciones es el compuesto CIC(O)OSO₂CF₃. Mientras que, para las reacciones en vuelo, la vía mecanística lleva a la formación del compuesto CIC(O)SSC(O)CI.

4.6. Referencias

(1) Ulic, S. E.; Hermann, A.; Della Védova, C. O. Matrix Photochemical Study of XC(O)SY Compounds (X: F, Cl; Y: NCO, CF₃). *J. Mol. Struct.* **2002**, *641* (2–3), 233–242. https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00356-3.

(2) Mack, H.-G.; Della Védova, C. O. Geometric Structure and Conformation of Bis(Fiuorocarbonyl)Disulfane, FC(O)S-SC(O)F.

(3) Cozzarín, M. V.; Romano, R. M.; Willner, H.; Della Védova, C. O. Matrix Isolation of the Elusive Fluorocarbonylsulfenyl Fluoride Molecule FC(O)SF. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (5), 855–862. https://doi.org/10.1021/jp309310n.

(4) Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Greene, T. M. Matrix Photochemistry of *s Yn* -(Chlorocarbonyl)Sulfenyl Bromide, *syn* -CIC(O)SBr: Precursor to the Novel Species *anti* -CIC(O)SBr, *syn* -BrC(O)SCI, and BrSCI. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (24), 5794–5801. https://doi.org/10.1021/ja010252f.

(5) Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Moschione, E.; Parsons, S.; Romano, R. M.
 Chlorocarbonyl Trifluoromethanesulfonate, CIC(O)OSO₂CF₃: Structure and
 Conformational Properties in the Gaseous and Condensed Phases. *Inorg. Chem.* 2004, 43 (25), 8143–8149. https://doi.org/10.1021/ic0489488.

(6) Trautner, F.; Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Oberhammer, H. Gas Phase Structure and Conformational Properties of Chlorocarbonyl Trifluoromethanesulfonate, CIC(O)OSO₂CF₃. *J. Mol. Struct.* **2006**, 784 (1–3), 272–275. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.09.015.

(7) Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Novikov, V. P.; Oberhammer, H.; Parsons,
S.; Romano, R. M.; Zawadski, A. Fluorocarbonyl Trifluoromethanesulfonate,
FC(O)OSO₂CF₃: Structure and Conformational Properties in the Gaseous and
Condensed Phases. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (13), 4064–4071.
https://doi.org/10.1021/ic049865u.

(8) Bernhardt P.V.; Trifluoromethan Sulfonato Complexes. *Polyhedron*.**1987**, *6 (10)*, 1875-1878.

(9) Fernández, L. E.; Ben Altabef, A.; Varetti, E. L. The Infrared and Raman Spectra of Normal and Deuterated Methyl Trifluoromethanesulphonate. *Spectrochim. Acta. A.*

Mol. Biomol. Spectrosc. **1996**, *52* (3), 287–296. https://doi.org/10.1016/0584-8539(95)01570-1.

(10) Martin, P. E.; Barker, E. F. The Infrared Absorption Spectrum of Carbon Dioxide. *Phys. Rev.* **1932**, *41* (3), 291–303. https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.291.

(11) Verderame, F. D.; Nixon, E. R. Infrared Spectra of Crystalline and MatrixIsolated Carbonyl Sulfide. *J. Chem. Phys.***1966**, *44(43)*, 43-48.

(12) Tobón Correa, Y. A. Estudio vibracional, conformacional y teórico de moléculas sulfenilcarbonílicas, sulfeniltiocarbonílicas y relacionadas. Doctor en Ciencias Exactas, área Química, Universidad Nacional de La Plata, 2008. https://doi.org/10.35537/10915/2247.

(13) Perutz, R. N.; Turner, J. J. Pulsed Matrix Isolation. A Comparative Study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2 **1973**, 69, 452. https://doi.org/10.1039/f29736900452.

(14) Noftle, R. E. On the Preparation of Trifluoromethyl Trifluoromethanesulfonate. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, *16* (4), 195–200. https://doi.org/10.1016/0020-1650(80)80120-6.

(15) Trautner, F.; Altabef, A. B.; Fernandez, L. E.; Varetti, E. L.; Oberhammer, H. Gas Phase Structure of Methyl Trifluoromethanesulfonate, CH₃OSO₂CF₃ , and Conformational Properties of Covalent Sulfonates. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (13), 3051– 3055. https://doi.org/10.1021/ic9901766.

(16) Tobon, Y. A.; Seng, S.; Picone, L. A.; Bava, Y. B.; Juncal, L. C.; Moreau, M.; Romano, R. M.; Barbillat, J.; Sobanska, S. Photochemistry of Single Particles Using Acoustic Levitation Coupled with Raman Microspectrometry. *J. Raman Spectrosc.* **2017**, *48* (8), 1135–1137. https://doi.org/10.1002/jrs.5181.

(17) Harvey, P. D.; Butler, I. S. Raman Spectra of Orthorhombic Sulfur at 40 K. *J. Raman Spectrosc.* **1986**, *17* (4), 329–334. https://doi.org/10.1002/jrs.1250170407.

(18) Ward, A. T. Raman Spectroscopy of Sulfur, Sulfur-Selenium, and Sulfur-Arsenic Mixtures. J. Phys. Chem. 1968, 72 (12), 4133–4139. https://doi.org/10.1021/j100858a031.

(19) Nims, C.; Cron, B.; Wetherington, M.; Macalady, J.; Cosmidis, J. Low Frequency Raman Spectroscopy for Micron-Scale and in Vivo Characterization of Elemental Sulfur

in Microbial Samples. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 7971. https://doi.org/10.1038/s41598-019-44353-6.

(20) Johnston, D. H.; Shriver, D. F. Vibrational Study of the Trifluoromethanesulfonate Anion: Unambiguous Assignment of the Asymmetric 1993, 1045-1047. Stretching Modes. Inorg. Chem. 32 (6), https://doi.org/10.1021/ic00058a050.

(21) Krespan, C. G.; England, D. C. Addition of Sulfur Trioxide to Acid Halides and Esters. *J. Org. Chem.* **1975**, *40* (20), 2937–2940. https://doi.org/10.1021/jo00908a018.

(22) Ulic, S. E.; Aymonino, P. J.; Della Védova, C. O. Conformational Properties of Carbonylsulphenyl Compounds: Vibrational Study of Bis(Chlorocarbonyl) Disulphide, CIC(O)SSC(O)Cl. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, *22* (11), 675–678. https://doi.org/10.1002/jrs.1250221113.

(23) Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Boese, R.; Willner, H.; Oberhammer, H. Trifluoromethyl Chloroformate, CIC(O)OCF₃: Structure, Conformation, and Vibrational Analysis Studied by Experimental and Theoretical Methods. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (4), 699–706. https://doi.org/10.1021/jp036966p.

(24) Hermann, A.; Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Mack, H.-G.; Oberhammer, H. Vibrational Spectra and Structures of Halogencarbonyl Alkyldisulfanes XC(O)SSR with X=F, Cl and R=CF₃, CH₃. *J. Fluor. Chem.* **2001**, *112* (2), 297–305. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00515-2.

(25) Wang, M.; Jiang, X. Sulfur–Sulfur Bond Construction. *Top. Curr. Chem.* 2018, 376 (2), 14. https://doi.org/10.1007/s41061-018-0192-5.

(26) Gillespie, R. J.; Robinson, E. A. The raman spectra of some polysulphuryl chlorides and fluorides. *Can. J. Chem.* **1961**, *39* (11), 2179–2188. https://doi.org/10.1139/v61-290.

(27) Gillespie, R. J.; Robinson, E. A. Characteristic Vibrational Frequencies of the SOS Group. *Spectrochim. Acta* **1963**, *19* (4), 741–746. https://doi.org/10.1016/0371-1951(63)80139-3.

(28) Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Aymonino, P. J. Infrared and Raman Spectra of Bis(Fluorocarbonyl) Disulphide, [FC(O)]₂S₂. *J. Raman Spectrosc.* **1989**, *20* (10), 655–662. https://doi.org/10.1002/jrs.1250201005.

(29) Lang, V. I.; Winn, J. S. Matrix-isolated OCS: The High Resolution Infrared Spectra of a Cryogenically Solvated Linear Molecule. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (8), 5270–5274. https://doi.org/10.1063/1.460510.

CAPÍTULO 5

ESTUDIO DE MECANISMOS DE REACCIÓN

ENTRE LOS COMPUESTOS CIC(O)SSCI y AgNCO

5. Estudio de mecanismos de reacción entre los compuestos CIC(O)SSCI y AgNCO

5.1. Introducción

Los compuestos disulfuros del tipo XC(O)SSR, donde X= Cl; F y R= CF₃, CH₃, fueron sintetizados y estudiados a través de sus espectros vibracionales y sus características conformacionales por medio de técnicas espectroscópicas IR y Raman, así como también por difracción electrónica de gases, GED (gas electron diffraction)¹. Este tipo de compuestos, que contienen el enlace S-S, son de gran importancia en muchas moléculas biológicas, debido a que se busca que dicha función esté presente en compuestos farmacéuticos y antibióticos. También el interés radica dada su presencia en la estructura de proteínas y hormonas cumpliendo una función química particular en cada caso. Cabe resaltar que los compuestos del tipo XC(O)SSR, pueden existir fundamentalmente como dos tipos de confórmeros: syn o anti, dependiendo si el enlace C=O esta syn o antiperiplanar al enlace S-S, como se muestra en la **Figura 5.1.1.**





Por otra parte, podríamos mencionar la importancia del grupo isocianato -NCO en la química industrial, en gran medida en polímeros² y en muchas aplicaciones orgánicas, bio-inorgánicas, etc. Para entender las reacciones y la reactividad del grupo isocianato, debemos detenernos en su estructura electrónica y sus híbridos de resonancia (**Figura 5.1.2**). En estas estructuras se pueden distinguir las densidades de carga o electrónicas para cada uno de los átomos en la molécula de isocianato, con una mayor densidad de carga positiva en el átomo de carbono y una mayor densidad

de carga negativa en el oxígeno, resultando con carga intermedia negativa el átomo de nitrógeno.



Figura 5.1.2: Representación de los híbridos de resonancia en el grupo NCO.

Debido a la naturaleza ambivalente de estos nucleófilos, el isocianato o cianato reacciona con halogenuros de alquilo para producir el correspondiente isocianato de alguilo, con mecanismos de reacciones comparables al tipo SN₂. Se han estudiado también experimental y teóricamente las sales monoméricas de isocianato de plata, y de litio y sodio respectivamente, encontrándose que los isómeros con mayor orden de enlace metal-nitrógeno son más estables que aquellos con enlaces metal-oxígeno^{3,4,5} Este repaso estructural y de reactividad de las sales de isocianato, nos acerca la idea de la posible reactividad de este tipo de moléculas, cuando se llevan a cabo reacciones de síntesis. De esta manera, se han estudiado reacciones de sales de isocianato con compuestos que contienen el grupo XC(O)S-. Mediante una reacción de metátesis se ha reportado la síntesis de la molécula XC(O)SNCO⁶ partiendo del halógenuro correspondiente, XC(O)SCI y la sal AgNCO, donde el grupo isocianato queda unido directamente al átomo de azufre. Los isómeros y la estabilidad conformacional que puede presentar este tipo de moléculas que contienen el grupo -NCO es variable y puede depender del estado de agregación, pudiendo así también presentar dímeros cíclicos, trímeros, etc.6,7

En este trabajo de tesis se estudiaron las reacciones heterogéneas líquido- sólido entre CIC(O)SSCI y la sal AgNCO mediante técnicas espectroscópicas IR y Raman, con el fin de ampliar el conocimiento en esta familia de compuestos, de gran interés en diversas áreas. Cabe recordar que la sal AgNCO fue sintetizada como parte de este trabajo (Capítulo 3, sección 3.5). Asimismo la espectroscopia Raman parece ser una técnica adecuada para estudiar las reacciones de este tipo de compuestos, principalmente debido a la presencia de los enlaces disulfuro y de los modos de estiramiento C-S y S-S que suelen dar bandas identificables con este tipo de espectroscopia⁸. Dentro de este marco se propondrán posibles mecanismos de

reacción que permitan entender como siguen su curso este tipo de reacciones partiendo desde reactivos hasta llegar a los productos de reacción. Por último, se realizará el análisis computacional buscando conocer los espectros teóricos de infrarrojo y Raman para los posibles productos de reacción.

5.2. Síntesis de CIC(O)SSCI

En esta sección se detallará la síntesis del clorodisulfuro de clorocarbonilo, CIC(O)SSCI, que será utilizado como reactivo para las reacciones con la sal AgNCO. Como se detalló en el Capítulo 3, sección 3.8.4, el CIC(O)SSCI se obtiene a partir de una sucesión de cuatro reacciones, que se explican en detalle en la tesis de referencia^{9,10} realizada en nuestro grupo. La obtención del compuesto es seguida mediante la técnica CG-MS. Dado que una de las técnicas principales utilizadas en este trabajo es la espectroscopia vibracional, en este trabajo de Tesis doctoral se indagará el seguimiento de la última etapa de reacción para la obtención de CIC(O)SSCI (**Ecuación 5.2.1**) mediante el seguimiento a través de la espectroscopia Raman. Para ello, se ensayarán alternativas de síntesis modificando el tiempo de reacción (sección 5.3.1). Además, se probará variar el reactivo de partida, por ejemplo, reemplazar al cloruro de sulfurilo SO₂Cl₂ por su análogo clorante, el cloruro de tionilo, SOCl₂. Asimismo, otra variante que se utilizará con el fin de obtener CIC(O)SSCI será a partir de CIC(O)SSSC(O)CI (sección 5.3.2).

 $[(CH_3)_2CHOC(S)]_2S + 2 SO_2Cl_2 \xrightarrow[70^{\circ}C]{} CIC(O)SSCI + OCS + 2 (CH_3)_2CHCI + 2 SO_2 (CH_3)_2CHCI + 2 S$

Ecuación 5.2.1

5.3. Optimización por seguimiento Raman para la síntesis de CIC(O)SSCI

Se disolvieron en un balón de 2 bocas, 2 g de $[(CH_3)_2CHOC(S)]_2S$ (cuya obtención se detalla en el Capítulo 3, sección 3.8.3) en 14 mL de hexano anhidro (tratado previamente con zeolita A4) y se agregaron 0,1 g de CaCO₃. Se adaptó un refrigerante y se colocó el balón en un baño a $-15^{\circ}C$ y mediante agitación constante se adiciono rápidamente 2 mL de SO₂Cl₂. A continuación se colocó el balón en un baño de

glicerina, se adaptó una bochita de CaCl₂ al refrigerante, como se observa en la **Figura 5.3.1** y se esperó a que llegue a reflujo (70 °C).



B)



Figura 5.3.1: **A)** Balón de dos bocas, con refrigerante y bochita de CaCl₂ adaptada, en un baño de glicerina a aproximadamente 80 ° C para la síntesis de CIC(O)SSCI. **B)** Equipo de destilación trampa a trampa.

Pasadas 3 horas de reflujo, se tomó un espectro infrarrojo de líquido al producto de reacción obtenido. Debido a que en la reacción ocurre la formación de un intermediario de reacción (CH₃)₂CHOC(S)SSC(O)Cl, y la formación de un producto secundario de reacción CIC(O)SSSC(O)Cl, cuyo espectro IR es similar al producto buscado CIC(O)SSCI según se estudió previamente en nuestro grupo^{9,10}, no podemos diferenciarlos por espectroscopia FTIR. No obstante, esta medida de todos modos nos dará rápidamente una primera idea de si hubo formación de productos o no. El espectro obtenido se muestra en la **Figura 5.3.2.** El mismo coincide con el reportado para las especies CIC(O)SSCI y CIC(O)SSC(O)Cl⁹. Además, contiene bandas adicionales que corresponden al reactivo SO₂Cl₂.



Figura 5.3.2: Espectro FTIR en la región entre 3500 y 500 cm⁻¹ de los productos de reacción que se pueden formar (CIC(O)SSCI y/o CIC(O)SSSC(O)CI en fase líquida, cuando reaccionan [(CH₃)₂CHOC(S)]₂S y SO₂Cl₂. Los espectros fueron tomados con una resolución de 2 cm⁻¹ y el número de acumulaciones fue de 32.

El líquido fue purificado mediante sucesivas destilaciones trampa a trampa, con baños iniciales de -196° , -80° y -30° y finalmente se disminuyó la temperatura del baño de mayor temperatura a -40° . Se tomó el espectro infrarrojo de líquido al finalizar la purificación que se muestran en la **Figura 5.3.3**. Para distinguir si el producto obtenido corresponde a CIC(O)SSCI o CIC(O)SSSC(O)CI, se registró un espectro de Raman del líquido (**Figura 5.3.4**). También se tomaron espectros en fase gaseosa de cada una de las trampas. En esta fase no se espera la presencia de CICOSSCI, debido a la baja presión de vapor que presenta este compuesto. Los espectros obtenidos se muestran en la **Figura 5.3.5** A y B para la fracción de -80 y -40° C, respectivamente.



Figura 5.3.3: Espectro FTIR de CIC(O)SSCI y/o CIC(O)SSSC(O)CI en fase líquida para la fracción de -40° C de la cuarta destilación tomados en la región entre 3500 y 400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm⁻¹ y un número de acumulaciones de 32.



Figura 5.3.4: Espectro Raman correspondiente a CIC(O)SSCI en fase líquida para la fracción a -40° C de la cuarta destilación, tomados en la región entre 2000 y 100 cm⁻¹ empleando la radiación de 514,5 nm procedente de un láser de Ar⁺, con una exposición de 20 segundos y 2 acumulaciones.



Figura 5.3.5: Espectros FTIR en fase gaseosa tomados en la región entre 2500 y 500 cm⁻¹ correspondiente a la fracción -80° C (verde) y -40° C (gris). El espectro corresponde al compuesto CIC(O)SCI. La resolución de la medida es de 0,5 cm⁻¹ y el número de acumulaciones de 32.

Como se puede ver en la **Figura 5.3.5**, el producto obtenido en fase gaseosa corresponde al CIC(O)SCI, por comparación con los valores reportados (ver sección 3.3.1 del capítulo 3). De modo que sugerimos que este compuesto, corresponde a un producto secundario en la síntesis de CIC(O)SSCI y obtenido en muy baja proporción. El espectro mostrado en la **Figura 5.3.4** corresponde al producto de interés CIC(O)SSCI; los números de ondas reportados, intensidades y asignaciones se encuentra en la tesis de referencia utilizada⁹. El líquido obtenido correspondiente a CIC(O)SSCI es un líquido amarillo traslucido, y el volumen obtenido alcanza a unos 5 mL aproximadamente.

5.3.1. Cambios en el tiempo de reacción

Cuando se decide hacer seguimiento de reacción de la síntesis de CIC(O)SSCI por espectrocopia Raman, el principal desafío fue encontrar el tiempo óptimo de reacción en el cual el producto secundario que se obtiene de esta reacción, CIC(O)SSSC(O)CI, esté presente en muy baja proporción. Para concebir el seguimiento mediante espectroscopia Raman se requiere, a diferencia del seguimiento CG-MS, que la reacción se detenga y sea aislada mediante destilaciones trampa a trampa en línea de

vacío. Esto parecería ser más engorroso que el seguimiento mediante CG-MS, sin embargo, para este trabajo de investigación fue de rutina el empleó de la espectroscopia Raman. Esta variante presenta además la ventaja de no requerir la utilización de solvente para la disolución de la mezcla de reacción y posterior medida, como ocurre en el uso de CG-MS. Otra ventaja es que esta separación mediante destilaciones nos permite separar y colectar los productos obtenidos, manteniendo las temperaturas por debajo de 0°C. Nuestro interés se centró en lograr conocer el tiempo óptimo de esta síntesis con seguimiento Raman, para luego ser replicado y utilizado en las numerosas síntesis de CIC(O)SSCI que se han requerido en este trabajo, ya que como ya se mencionó, este es utilizado como reactivo en las experiencias presentadas en la siguiente sección de este Capítulo. De modo que, a continuación, se mostrarán los resultados a los distintos tiempos de reacción ensayados, a saber: tiempo de reacción de 3, 2 y 1,5 horas. Este último tiempo ensayado resultó ser el tiempo óptimo de reacción con esta técnica de seguimiento.

5.3.1.1. Tiempo de reacción de 2 horas

En este ensayo la reacción se llevó a cabo como se explica en la sección 5.3 de este capítulo, se dejó reaccionando durante 2 horas y luego se procedió al aislamiento mediante destilación trampa a trampa en línea de vacío a las temperaturas de los baños de -196, -50 y -20 °C. También se observó un residuo líquido color anaranjado en el balón. La composición de todas las fracciones obtenidas en las trampas de destilación se determinó mediante espectroscopia Raman. Los espectros se observan en la **Figura 5.3.6**.



Figura 5.3.6: Espectros Raman en fase líquida correspondientes a las fracciones obtenidas luego de 2 horas de reacción en la síntesis de CIC(O)SSCI para las fracciones a -20, -50 y la fracción remanente en el balón de reacción, tomados en la región entre 950 y 100 cm⁻¹ empleando la radiación de 647,1 nm de un láser de Kr⁺ con un tiempo de exposición de 10 segundos y 4 acumulaciones.

La comparación de los espectros Raman obtenidos con los de bibliografía⁹ demuestra que se obtuvo una mezcla de CIC(O)SSCI y CIC(O)SSSC(O)CI. En las fracciones de -50 predomina el primer compuesto, mientras que el CIC(O)SSSC(O)CI quedó en mayor proporción contenido en el residuo del balón de reacción. La fracción a -20° C contiene una mezcla de ambos. Las cantidades obtenidas de cada uno se estimaron a partir del volumen observado. Por otra parte, se puede percibir que el mayor volumen obtenido de líquido se halla en el balón de reacción, mientras que en las trampas a -50 y -20° C se obtuvo muy poco líquido destilado. Para mejorar este rendimiento, se vuelve a ensayar la reacción empleando otro tiempo de reacción, esta vez de 3 horas.

5.3.1.2. Tiempo de reacción de 3 horas

En esta oportunidad la reacción se aisla transcurridas las 3 horas de reflujo, obteniéndose los espectros mostrados en la **Figura 5.3.7**. En esta ocasión se observó principalmente la formación de CIC(O)SSSC(O)CI en ambas fracciones luego de la destilación, por lo cual este tiempo de reacción fue descartado.



Figura 5.3.7: Espectros Raman correspondientes a las fracciones obtenidas luego de 3 horas de reacción en la síntesis de CIC(O)SSCI en fase líquida para las fracciones a $-20 \text{ y} -50^{\circ}\text{C}$, entre 1000 y 100 cm⁻¹. El espectro fue tomado con un láser de Kr⁺ empleando la radiación de 647,1 nm, con un tiempo de exposición de 40 segundos y 8 acumulaciones.

5.3.1.3. Tiempo de reacción 1,5 horas

Se realizaron varios ensayos con un tiempo de reacción de 1,5 horas, obteniendo en esta ocasión mejores resultados. Luego de finalizar la reacción, y llevada a cabo la destilación de los productos trampa a trampa a las temperaturas de -20, -50, -196° C, se observó la presencia de un volumen mucho menor en el balón de reacción. Este volumen nos da indicio de que el producto secundario formado, CIC(O)SSSC(O)CI, el cual quedaba mayoritariamente retenido en el balón debido a su baja volatilidad, se formó en principio en menor proporción respecto a las fracciones destiladas obtenidas en las trampas a -20, -50° C. De modo que se procedió a medir espectros Raman de las fracciones destiladas, las cuales se muestran en la **Figura 5.3.8**


Figura 5.3.8: Espectros Raman correspondientes a las fracciones obtenidas luego de 1,5 horas de reacción en la síntesis de CIC(O)SSCI en fase líquida para las fracciones a -20 y -50°C, en la región registrada entre 2000 y 50 cm⁻¹, empleando la radiación de 647,1 nm de un láser de Kr⁺ con un tiempo de exposición de 10 segundos y 4 acumulaciones.

Como se puede observar en los espectros obtenidos para 1,5 horas de reacción, en la fracción a -20° C de la destilación, se obtuvo principalmente el compuesto CIC(O)SSCI. Como se mencionó anteriormente, en el balón de reacción se observó muy poco volumen luego de la destilación. Casi el total de volumen de líquido se encontraba en las trampas de destilación. De modo que esta reacción se repitió sucesivas veces siendo este tiempo de reacción el mejor encontrado para la obtención con mejor rendimiento obtenido de CIC(O)SSCI mediante seguimiento Raman. Por lo tanto, estas condiciones de reacción fueron utilizadas en las síntesis de este reactivo para llevar a cabo las reacciones con AgNCO, presentadas en la sección 5.4 de este Capítulo.

5.3.2. Cambio en el reactivo de partida

A modo de prueba, en esta sección se referirá brevemente acerca de los resultados obtenidos al realizar cambios en el reactivo de partida para la síntesis de CIC(O)SSCI. En primer lugar, se describirá acerca de la reacción química ensayada utilizando cloruro de tionilo SOCI₂, en lugar de cloruro de sulfurilo SO₂CI₂. En segundo lugar, se mencionará la reacción partiendo de CIC(O)SSSC(O)CI como único reactivo para la síntesis de CIC(O)SSCI¹¹.

5.3.2.1. Cloración de [(CH₃)₂CHOC(S)]₂S con SOCl₂

Como se detalló en la sección anterior, se encontró mediante seguimiento Raman que el tiempo óptimo de reacción para obtener el CIC(O)SSCI es de 1,5 horas. En esta oportunidad se ensayó el mismo tiempo final de reacción, de modo que la variable sea solo cambiar el agente clorante. El uso de cloruro de sulfurilo y cloruro de tionilo son en principio dos opciones posibles para clorar sulfuros¹². Dado la disponibilidad y la diferencia en el costo comercial entre ambos (el precio de SO₂Cl₂ es alrededor de tres veces mayor que el de SOCl₂) se intentó ensayar la síntesis de CIC(O)SSCI a partir de este último. Se observa que el SO₂Cl₂ reacciona vigorosamente a 0°C con el sulfuro ([(CH₃)₂CHOC(S)]₂S). No obstante, se espera que la reacción transcurra más suavemente con el SOCl₂, ya que se conoce que el cloruro de sulfurilo es más reactivo que su análogo clorante, SOCl₂. De forma que, teniendo presente estas diferencias, se lleva a cabo la reacción tal como se detalla en la **Ecuación 5.3.1**. Habiendo concluido la reacción, se procedió a medir espectros FT-Raman del líquido. Estos espectros, junto con el del reactivo SOCl₂ puro, se muestran en la **Figura 5.3.9**.

 $[(CH_3)_2 CHOC(S)]_2 S+2 \text{ SOCl}_2 \xrightarrow[70^{\circ}C]{70^{\circ}C} ClC(O)SSCl + OCS + 2 (CH_3)_2 CHCl + 2 SO_2$

Ecuación 5.3.1



Figura 5.3.9: Espectro FT-Raman correspondiente a la reacción entre $[(CH_3)_2CHOC(S)]_2S$ y SOCl₂ pasadas las 1,5 horas de reacción. Los espectros fueron tomados con una resolución de 4 cm⁻¹ y 16 acumulaciones.

En el espectro podemos observar que aún hay presencia de SOCl₂ sin reaccionar, pero también hay bandas nuevas que no corresponden a los reactivos de partida⁹. Tampoco se obtuvo una cantidad detectable de CIC(O)SSCI. Se observa que se formaron, en pequeña proporción, productos secundarios como monocloruro de azufre $(S_2Cl_2)^{13,14}$, SO₂ y S ^{12,15}. Resulta claro, a raíz de estos resultados, que deberá realizarse un ajuste de variables más riguroso para obtener el CIC(O)SSCI a partir de SOCl₂. De allí que a los fines nuestros este trabajo, no se continuó estudiando esta variable en el sistema. Cabe resaltar que podría resultar interesante a futuro continuar con este análisis y así encontrar los valores de las variables óptimas para, por ejemplo, moles de reactivo, relación estequiometria, tiempo de reacción y en efecto lograr clorar el [(CH₃)₂CHOC(S)]₂S, utilizando el SOCl₂ como agente clorante, cuyas ventajas ya fueron mencionadas.

5.3.2.2. Descomposición térmica de CIC(0)SSSC(0)CI

Como se ha reportado en casos anteriores, la especie CIC(O)SSCI puede obtenerse por descomposición térmica de CIC(O)SSSC(O)CI¹⁶. En esta tesis, debido a que disponíamos de cantidad suficiente del CIC(O)SSSC(O)CI debido a las numerosas síntesis mencionadas en las secciones anteriores de este capítulo donde este compuesto se obtiene como producto secundario de reacción, se decidió realizar el

calentamiento de aproximadamente 10 mL de ClC(O)SSSC(O)Cl a 100°C durante 8 horas de reacción. Al finalizar este tiempo, los productos de reacción se separaron mediante destilación trampa a trampa en línea de vacío, en fracciones recogidas a temperaturas de -20, -50 y -196 °C, obteniéndose un líquido solo en la trampa en U que se encontraba a -50°C. Para esta última fracción se midió un espectro Raman de líquido que se muestra en la **Figura 5.3.10**.



Figura 5.3.10: Espectro Raman correspondiente a la descomposición térmica a 100°C de CIC(O)SSSC(O)CI medido con la radiación de 647,1 nm procedente de un láser de Kr⁺. El tiempo de exposición es de 10 segundos y 2 el número de acumulaciones.

Del análisis del espectro Raman de líquido obtenido de la descomposición térmica de CIC(O)SSSC(O)CI a 100°C se propone la formación de la especie dicloruro de di azufre, S₂Cl₂. En el espectro correspondiente se pueden reconocer^{14,13} las bandas más intensas en 205 y 446 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones δ (S-S-Cl) y a v (S-S), respectivamente. Mientras que las bandas menos intensas en 240 y 540 cm⁻¹ son originadas por las vibraciones v_{as} (S-S-Cl) y v (S-Cl) respectivamente. En este trabajo de tesis, dado los fines de nuestro trabajo, esta reacción no se continúo en estudio. De forma tentativa interpretamos los resultados según la reacción química mostrada en la **Ecuación 5.3.2.**

CIC(O)SSSC(O)CI $\xrightarrow{100^{\circ}C}$ CISSCI + productos gaseosos

Ecuación 5.3.2

5.4. Reacción entre CIC(O)SSCI y AgNCO.

Esta reacción se realizó siguiendo el procedimiento previamente expuesto en el Capítulo 3, sección 3.9.2 para reacciones heterogéneas líquido-sólido con seguimiento Raman. Además, se realizaron cálculos computacionales con el programa Gaussian 5.0 usando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT para determinar los mínimos de energía potencial y su optimización y cálculo de frecuencias.

Como ya se mencionó, los estudios previos de compuestos XC(O)SSR predicen que las especies existen como una mezcla de confórmeros syn y anti (en los que el enlace C=O resulta syn o antiperiplanar con respecto al enlace S-S). Así mismo, se ha reportado^{1,17,18,19} que las moléculas que contienen enlaces disulfuro adoptan una conformación de libro abierto como en el agua oxigenada (gauche). En este trabajo se realizó el análisis computacional del compuesto CIC(O)SSNCO dado que se espera como principal producto de la reacción entre CIC(O)SSCI y AgNCO. Además, mediante este análisis se identificaron diferentes isómeros conformacionales para el compuesto CIC(O)SSNCO.

5.4.1. Cálculos computacionales

Se calculó para la molécula CIC(O)SSNCO, una superficie de energía potencial en función de dos ángulos diédros, $\tau 1 = CI-C-S-S$ y $\tau 2 = C-S-S-N$, como se muestra en la **Figura 5.4.1.** $\tau 1$ y $\tau 2$ se variaron desde 0 a 360°, en pasos de 10°. La energía en cada punto de datos se determinó utilizando la aproximación HF, 6-311++G(d), mientras que todos los parámetros geométricos fueron simultáneamente optimizados excepto los ángulos de torsión $\tau 1$ y $\tau 2$.



Figura 5.4.1: Definición de los ángulos diédros $\tau 1 = CI-C-S-S$ y $\tau 2 = C-S-S-N$ del CIC(O)SSNCO.

La **Figura 5.4.2** muestra la superficie de energía potencial calculada (a) y el mapa de contorno (b). Los mínimos globales son evidentes, correspondientes a $\tau 1 = 170^{\circ}$ y $\tau 2 = 270^{\circ}$ y $\tau 1 = 180^{\circ}$ y $\tau 2 = 80^{\circ}$. Además, la superficie revela dos mínimos locales adicionales, $\tau 1 = 10^{\circ}$ y $\tau 2 = 270^{\circ}$ y $\tau 1 = 330^{\circ}$ y $\tau 2 = 90^{\circ}$. Posteriormente, cada uno de estos mínimos se optimizó utilizando el método B3LYP/6-311++g (d), por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. El mínimo de energía global se denota como uno de los confórmeros syn-(+)gauche, en el cual el doble enlace C=O es syn con respecto al enlace simple S-S y el enlace simple C-S es gauche con respecto al enlace Simple S-N y se diferencia de su confórmero en la conformación del grupo N=C=O es syn respecto al enlace C-S. En este confórmero el plano formado por el grupo N=C=O es syn respecto al enlace C-S, mientras que en el confórmero syn-(-)gauche el grupo N=C=O es anti respecto del enlace C-S. Las estructuras optimizadas con la aproximación B3LYP/6-311++g (d) presentan valores de $\tau = -175.6$ y $\tau 2 = -83.7^{\circ}$ para el mínimo global syn-(+)gauche.



Figura 5.4.2: (a) Superficie de energía potencial y (b) mapa de contorno calculado con la aproximación HF 6-311++G(d) en función de los ángulos diédros $\tau 1 = CI-C-S-S$ y $\tau 2 = C-S-S-N$ del CIC(O)SSNCO, variados de 0 a 360° en intervalos de 10°.

b)

La **Figura 5.4.3** muestra los modelos moleculares de las estructuras optimizadas para los confórmeros del CIC(O)SSNCO, calculados utilizando la aproximación B3LYP/6-311++g (d). En todos los casos se alcanzaron mínimos de energía desprovistos de frecuencias imaginarias. Además, en la **Tabla 5.4.2** se presenta una compilación completa de números de onda calculados, intensidades IR y Raman, junto con una asignación tentativa de modos vibracionales para los confórmeros más estables de acuerdo con la aproximación B3LYP/6-311++g (d). En la **Figura 5.4.4** se presentan los espectros teóricos simulados para los confórmeros más estables del CIC(O)SSNCO.





d)



anti-(-)gauche

anti-(+)gauche

Figura 5.4.3: Modelos moleculares de los confórmeros de CIC(O)SSNCO calculados con la aproximación B3LYP/6-311++g (d): **(a)** syn-(+)gauche en el cual el doble enlace C=O es syn con respecto al enlace simple S-S y el enlace simple C-S es gauche con respecto al enlace S-N. Además, el grupo N=C=O es syn respecto al enlace C-S **(b)** en el confórmero syn-(–)gauche el doble enlace C=O es syn con respecto al enlace simple S-S y el enlace simple C-S enlace es gauche con respecto al enlace S-N. Mientras que el grupo N=C=O es anti respecto al enlace C-S. **(c)** en el confórmero anti-gauche (II) el doble enlace C=O anti con respecto al enlace simple S-S y el enlace simple C-S gauche con respecto al enlace S-N. El grupo N=C=O es anti respecto al enlace S-N en el confórmero anti-(+)gauche el doble enlace C=O anti con respecto al enlace C=O anti con respecto al enlace C=O anti con respecto al enlace C=O anti respecto al enlace S-N. El grupo N=C=O es anti respecto al enlace C=O anti con respecto al enlace C=O anti con respecto al enlace C=O anti con respecto al enlace S-N. El grupo N=C=O es anti respecto al enlace C=O anti con respecto al enlace C=O anti con respecto al enlace C=O anti con respecto al enlace S-N. El grupo N=C=O es anti respecto al enlace C=O anti con respecto al enlace C=O es anti respecto al enlace C=O es anti respecto al enlace C=O es syn respecto al enlace S-N. El grupo N=C=O es syn respecto al enlace C-S gauche con respecto al enlace S-N. El grupo N=C=O es syn respecto al enlace C-S es gauche con respecto al enlace S-N. El grupo N=C=O es syn respecto al enlace C-S.

Los confórmeros más estables son el syn-(+)gauche y syn-(-)gauche, predominando con una población relativa de 57% del primero y 42% del segundo, a 25°C. Mientras que los confórmeros anti-(+)gauche y anti-(-)gauche presentan entre ellos una diferencia de energía del orden de 0,17 Kcal/mol y una población muy baja. En la **Tabla 5.4.1**.se muestra el cálculo de Energías y el porcentaje de poblaciones para los confórmeros de mínima energía obtenidos para CICOSSNCO. Los espectros teóricos vibracionales, se muestran en la **Figura 5.4.4** (A y B) para IR y Raman respectivamente. Un dato interesante para agregar, que deriva de la superficie de energía potencial (**Figura 5.4.2**), es la barrera rotacional obtenida que conecta a los dos confórmeros más estables obtenidos. La barrera de energía calculada (Ea) para la rotación interna syn-(+)gauche \rightarrow syn-(-)gauche se derivó de una estructura propuesta como estado de transición (ET) completamente optimizada con la

aproximación teórica HF/6-311++G(d). Las estructuras ET (**Figura 5.4.5**) se verificaron mediante un cálculo de optimización y frecuencia presentando la misma, una frecuencia imaginaria.

Tabla 5.4.1: Ángulos de torsión, energías del punto cero vibracional (Hartree), Energía relativa del punto cero vibracional (Kcal/mol⁻¹), energías libres (Hartree), energías libres relativas (en Kcal/mol⁻¹) de las estructuras obtenidas a partir de la optimización de los confórmeros de CICOSSNCO empleando el modelo B3LYP/6-311++G (d) partiendo de la aproximación de HF.

Confórmero	τ1	τ2	Energía del	ΔE°	G°	Δ G °	Poblaciones
			punto cero	(Kcal/	(Hartree)	(Kcal/mo	%
			(Hartree)	Mol)		I)	
syn-	-175.6	-83.7	-1538.111063	0,00	-	0,00	57ª
(+)gauche					1538.148556		
syn-	177.9	86.6	-1538.110407	0,41	-	0,17	42 ^b
(−)gauche					1538.148285		
anti-	6.1	-86.8	-	2,38	-	2,44	<1
(+)gauche			1538.107270		1538.144662		
anti-	-2.6	86.5	-	2,55	-	2,32	<1
(−)gauche			1538.106993		1538.144851		

^a syn-(+)gauche ^b syn-(-)gauche calculado mediante la Distribución de Boltzmann

τ1 (CI-C-S-S) τ2 (C-S-S-N)



Figura 5.4.4: Espectros vibracionales para los confórmeros más estables de CIC(O)SSNCO calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G (d) **A**) espectros infrarrojos en la región entre 2500 y 500 cm⁻¹ y **B**) espectros Raman en la región entre 2500 y 50 cm⁻¹

Tabla 5.4.2: Número de ondas experimentales (FTIR gaseoso y Raman del líquido) en cm^{-1} de CIC(O)SSNCO, en comparación con los números de ondas calculados utilizando la aproximación B3LYP/6-311++G (d) para los confórmeros syn-(+)gauche y syn-(-)gauche, y sus asignaciones tentativas.

		Asignación				
			Tentativa			
syn-(+)gauche			syn-(−)gauche			
ν	I IR	I	ν	I IR	I	
(cm ⁻¹)		Raman	(cm⁻¹)		Raman	
			2308	1739	6	v_{as} NCO
2301	1435	9				
			1866	294	22	v C=O
1850	230	15				
			1400	40	40	v _s NCO
1396	47	28				
793	437	5				v_{as} CI-C-S
			784	475	5	
662	39	3				ν S-N

			657	24	2	
610	31	<1				δ ΝCΟ
			604	32	2	
575	6	4				v _s (CIC(O)S)
			572	49	3	
554	60	4				v CI-C
			553	18	34	
			469	4	3	v S-S
465	5	27				
414	2	3				δ CI-C(O); v _{as} CI-C-S
			411	17	13	
292	18	13				δ CI-C-S; δ S-N-C;
			291	13	3	δS-S-N
216	15	3	216	2	9	ρ CI-C(O)
181	2	9				δS-S-C
			175	4	1	
125	4	4				δ C-S-S
			123	2	4	
68	5	3				δ S-N-C
			65	1	<1	
			49	1	3	τ CI-C(O)S
47	<1	<1				
26	<1	1				τ S-N; δ _{o.o.p} (NCO)
			18	<1	5	

v = stretching; δ= deformación; ρ = rocking.

s= simétrico; as= antisimétrico



Figura 5.4.5: Estructuras optimizadas, energías de los confórmeros syn-(+)gauche, syn-(-)gauche y estado de transición propuesto para la molécula CIC(O)SSNCO calculados mediante la aproximación HF/6-311++G(d).

5.4.2. Reacciones heterogéneas líquido-sólido

En esta sección se presentarán los resultados experimentales obtenidos para las reacciones heterogéneas líquido-sólido llevadas a cabo en trampa y los resultados de los espectros vibracionales medidos con Raman para las distintas experiencias realizadas entre el compuesto CIC(O)SSCI y la sal AgNCO.

5.4.2.1. Productos obtenidos que van desde 1 hora a 22 horas de reacción

En una trampa en forma de Y se pesó aproximadamente 2 g de la sal AgNCO (anteriormente sintetizada) que fue previamente secada en vacío a 60°C durante 2 horas. A la misma se le condensó aproximadamente 0,3 mL de CIC(O)SSCI. La reacción se siguió mediante espectroscopia Raman de modo de aislar para medir y condensar cada 1 hora. A la mezcla de reacción se la dejó reaccionar por 22 horas. Los espectros obtenidos se muestran en la **Figura 5.4.6.** Por otra parte, en la **Figura 5.4.7** A se muestran las regiones ampliadas en las zonas de 650 a 150 cm⁻¹ y 1900 a

1250 cm⁻¹ donde se pueden ver principalmente los modos vibracionales correspondientes a los enlaces S-S, CIC(O)S, CIC(O), C=O y NCO respectivamente.



Figura 5.4.6. Espectro Raman tomados en fase líquida correspondiente a la reacción entre CIC(O)SSCI y AgNCO a distintos tiempos de reacción en la región entre 2000 y 50 cm⁻¹. Los espectros fueron tomados con la línea de 647,1 nm de un láser de Kr⁺, con una exposición de 20 segundos y un número de acumulaciones de 2.



Figura 5.4.7: Espectro Raman tomados en fase líquida correspondiente a la reacción entre CIC(O)SSCI y AgNCO a distintos tiempos de reacción tomados en la región entre A) 650 a 150 cm⁻¹ y B) 1900 a 1250 cm⁻¹. Los espectros fueron obtenidos con la

radiación de 647,1 nm provisto por un láser de Kr⁺, con una exposición de 20 segundos y un número de acumulaciones de 2.

Como se puede ver, en esta experiencia de un total de 22 horas de reacción, se observó aún la presencia del reactivo CIC(O)SSCI. Mientras que también se observaron cambios en la relación de intensidades de las bandas más intensas del reactivo y bandas adicionales. Se observó la aparición de bandas en la zona de 1390 cm⁻¹ aproximadamente, asignadas tentativamente al modo vibracional v_s NCO, y luego con intensidades altas y medias para v CIC(O)S, v S-S y δ CIC(O) cuyos valores se encuentran en 566, 483 y 422 cm⁻¹ en comparación con los valores reportados^{20 6 21} para moléculas que contienen grupos NCO. Además del grupo XC(O)S, dado que se sospecha la formación de un producto con la presencia de ese grupo, se asigna tentativamente las bandas a la especie CIC(O)SSNCO. De modo que la mayoría de los valores vibracionales reportados para especies similares, son medidos con espectroscopia infrarroja, se procede a aislar la reacción mediante destilación trampa a trampa, en baños de –196, –40 y –10° C. Y se toman espectros FTIR en fase líquida para cada fracción (**Figura 5.4.8**).



Figura 5.4.8: Espectro infrarrojo tomado en fase líquida correspondiente a la reacción entre CIC(O)SSCI y AgNCO, luego de su aislamiento a las 22 horas de reacción para las fracciones destiladas trampa a trampa a las temperaturas de -10 (rosa) y -40° C (rojo). Los espectros fueron tomados en la región entre 3000 y 500 cm⁻¹con un número de barridos de 32 y una resolución de 2 cm⁻¹.

Observando los espectros obtenidos de las fracciones de la destilación trampa a trampa a las temperaturas de -40 y -10° C. Podemos advertir que la fracción a -40 °C (color rojo) corresponde principalmente al reactivo de partida CIC(O)SSCI. Mientras que si observamos el espectro de la fracción a -10° C (color rosa) se puede distinguir la aparición de bandas a 2249 y 2209 cm⁻¹ que se atribuyen en principio al modo vibracional correspondiente al v_{as} NCO. El análisis del espectro revela que aún habiéndose destilado no se consiguió separar con éxito los reactivos de los productos de reacción. Esta dificultad puede deberse a que ambas especies presentan baja presión de vapor. De modo que concluimos que, debido a que el reactivo no se consumió en su totalidad, la reacción requiera más tiempo para ser desplazada hacia la formación de productos. De modo que se realiza un siguiente ensayo, cuyo tiempo final de reacción se duplica respecto al anterior.

5.4.2.2. Productos de reacción que van desde 2 a 40 horas de reacción

El procedimiento experimental será el mismo que el que se llevó a cabo tal como se explica en el Capítulo 3, sección 3.9.2. En esta oportunidad, en una trampa en forma de Y invertida, se mezcló aproximadamente 2 g de la sal AgNCO que fue previamente secada en vacío a 60°C durante un tiempo de 4 horas. A la misma se le condensó aprox. 0,5 mL de CIC(O)SSCI. La reacción se siguió mediante espectroscopia Raman de modo de aislar dentro de las ramas de la trama en Y para medir y condensar de 1 a 2 veces en el día, durante 3 días. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 5.4.9 (A y B). Mientras que en la Figura 5.4.10 se muestra el espectro diferencia obtenido mediante la aplicación del software OMNIC en el cual se sustrajo el espectro inicial del reactivo al espectro obtenido a las 2 horas de reacción. En la Figura 5.4.9 B se muestra de forma ampliada la región de 2500 a 700 cm⁻¹ donde podemos percibir, al igual que en la experiencia anterior, la aparición de bandas asignadas al estiramiento simétrico del grupo NCO en 1360 cm⁻¹ y la banda del reactivo a aproximadamente 1790 cm⁻¹ perteneciente al v C=O. Si observamos la zona más baja del espectro (Figura 5.4.9 A) entre 700 a 50 cm⁻¹ nuevamente distinguimos que los números de ondas de las bandas con intensidades altas y medias para vClC(O)S, vS-S y δ ClC(O) con valores de 566, 483 y 422 cm⁻¹ coinciden con los valores de las bandas del reactivo, pero se encuentran con una relación de intensidades diferente respecto a este. No obstante, en esta experiencia, luego de 40 horas de reacción, se observó la presencia del reactivo CIC(O)SSCI, pero además se puede ver como a

partir de las 17 horas de reacción las relaciones de intensidades cambian en la zona de 600 a 100 cm⁻¹, observándose finalmente que el espectro final a las 40 horas procede hacia la formación de un producto secundario.

En la **Figura 5.4.11** se muestran los espectros de Raman del líquido para la especie sospechada CIC(O)SSNCO (obtenido de la sustracción del espectro del reactivo puro al tiempo inicial) en comparación con el espectro Raman obtenido con la utilizando la aproximación B3LYP/6-311++G (d). Además, en la **Tabla 5.4.3** se muestran los números de ondas experimentales para Raman del líquido, en comparación con los números de onda calculados utilizando la aproximación B3LYP/6-311++G (d) para los confórmeros syn-(+)gauche y syn-(-)gauche, y sus asignaciones tentativas para la especie CIC(O)SSNCO.



Figura 5.4.9: Espectros Raman tomados en fase líquida correspondiente a la reacción entre CIC(O)SSCI y AgNCO a distintos tiempos de reacción: tiempo cero (reactivo), 2, 17, 22 y 40 horas de reacción. Tomados en la región entre A) 700 a 50 cm⁻¹ y B) 2500 a 700 cm⁻¹ Los espectros fueron tomados con la radiación de un láser de Kr⁺ de 647,1 nm, con una exposición de 10 segundos y un número de acumulaciones de 4.

Tabla 5.4.3: Número de ondas experimental para Raman del líquido en cm⁻¹, en comparación con los números de onda calculados utilizando la aproximación B3LYP/6-311++G (d) para los confórmeros syn-(+)gauche y syn-(-)gauche y sus asignaciones tentativas para el compuesto CIC(O)SSNCO.

Experimental	B3LYP/6-311++G (d) ^{a, b}		Asignación
			Tentativa
Raman	syn-	syn-	
(líquido)	(+)gauche	(-)gauche	
ν (cm ⁻¹)			
2303	2301 (9)	2308 (6)	v_{as} NCO
1890	1850 (15)	1866 (22)	v C=O
1390	1396 (28)	1400 (40)	v _s NCO
853	793 (5)	784 (5)	vas CI-C-S
680	662 (3)	657 (2)	ν S-N
	610 (<1)	604 (2)	δ ΝΟΟ
570	575 (4)	572 (3)	v _s (CIC(O)S)
590	554 (4)	553 (34)	v CI-C
483	465 (27)	469 (3)	v S-S
422	414 (3)	411 (13)	δ CI-C(O); v _{as} CI-C-S
300	292 (13)	291 (3)	δ CI-C-S; δ S-N-C;
			δS-S-N
230	216 (3)	216 (9)	ρ CI-C(O)
	181 (9)	175 (1)	δS-S-C
199	125 (4)	123 (4)	δC-S-S
	68 (3)	65 (<1)	δ S-N-C
	47 (<1)	49 (3)	τ CI-C(O)S
	26 (1)	18 (5)	τ S-N; δ _{0.0.p} (NCO)

^a valores sin escala; ^b intensidades relativas de Raman entre paréntesis.



Figura 5.4.10: Espectro sustracción obtenido de la diferencia entre el espectro Raman obtenido a las 2 horas de reacción del espectro Raman tomado a tiempo inicial correspondiente al reactivo CIC(O)SSCI. Realizados con el programa OMNIC. Mostrado en la región entre 2000 y 100 cm⁻¹.



Figura 5.4.11: Arriba: Espectro Raman sustracción obtenido de la resta entre el espectro líquido de la reacción entre CIC(O)SSCI y AgNCO y el espectro del CIC(O)SSCI. **Abajo:** Espectro Raman de la especie CIC(O)SSNCO calculado con la aproximación B3LYP/6-311++G(d). Los valores fueron corregidos en el eje de las x, por un factor de 0,967 por modelado teórico.

5.4.3. Reacciones heterogéneas gas-sólido (trampa)

En esta sección se realizaron los procedimientos experimentales como se explican en el Capítulo 3, sección 3.9.1.1. Para ello se mezclaron 2,0 g de AgNCO previamente secados en líneas de vacío con 0,3 mL de CIC(O)SSCI. Se mantuvo la agitación magnética a una temperatura de -80°C durante 17 horas aproximadamente. Luego de ese tiempo se aisló el producto de reacción mediante una destilación trampa a trampa en una línea de vacío con tres temperaturas: -10, -50, -196°C. Se midieron los espectros de la fase vapor. En las trampas no se observó líquido. Los espectros obtenidos se muestran el **Figura 5.4.12.** Las presiones en cada carga fueron muy bajas debido al bajo rendimiento observado.



Figura 5.4.12: Espectros IR del vapor correspondiente a la reacción entre CIC(O)SSCI y AgNCO luego de su aislamiento a las 17 horas de reacción a -80° C. Las fracciones fueron destiladas trampa a trampa a las temperaturas de -10, -50 y -196 °C. Los registros fueron tomados en la región entre 3500 y 500 cm⁻¹ con una resolución de 0,5 cm⁻¹ y un número de acumulaciones de 32.

Tal como es de esperar en los espectros de la experiencia obtenida no se observó presencia del reactivo CIC(O)SSCI, debido a su baja volatilidad. No obstante, se evidencia la formación en baja proporción de las especies OCS, CO₂ y HNCO.

5.4.3.1. Cambio de la temperatura en la reacción

En esta experiencia se duplicó la reacción arriba explicada, empleando iguales cantidades de reactivos, pero esta vez se dejó con agitación magnética a temperatura ambiente durante 17 horas aproximadamente. Luego de este tiempo, se intentó la

separación de los componentes de la mezcla en una línea de vacío mediante destilación trampa a trampa ensayando diferentes temperaturas: la primera combinación de temperaturas fue -10, -40 y -196° C. Debido a la dificultad de aislar líquido en las trampas en U se varió la temperatura de los baños a -20, -50 y -196° C y finalmente -30, -70 y -196° C. El sólido que permaneció en la trampa de reacción tenía aspecto de barro húmedo color marrón claro, del cual no se logró rescatar fase líquida. Por lo tanto, se midieron nuevamente los espectros de gases de las tres trampas y también el de la trampa de reacción. Los espectros obtenidos se muestran en la **Figura 5.4.13.** Nuevamente las presiones obtenidas para cada carga en celda de gases fueron muy bajas debido a que las presiones de vapor son evidentemente muy bajas.



Figura 5.4.13: Espectro IR de gas correspondiente a la reacción entre CIC(O)SSCI y AgNCO, luego de su aislamiento a las 17 horas de reacción a temperatura ambiente, para las fracciones destiladas trampa a trampa a las temperaturas de -30, -70° C y -196° C. Tomados en la región entre 4000 y 500 cm⁻¹, tomados a una resolución de 0,5 cm⁻¹ y un número de acumulaciones de 32.

En los espectros obtenidos se observó la formación nuevamente de OCS; CO₂ y HNCO. También sólo a modo de confirmar o descartar especies obtenidas, se comparó con el espectro de CIC(O)SCI y de SO₂Cl₂ que no corresponden al producto de reacción medido. Por comparación espectral se deduce que los compuestos obtenidos arriba mencionados, no resultan ser los productos principales de reacción.

5.4.3.2. Cambio en el tiempo de reacción

En esta ocasión se probó la reacción ya mencionada, empleando iguales cantidades de reactivos, pero esta vez las condiciones empleadas fueron el empleo de agitación magnética a temperatura ambiente durante 20 horas aproximadamente. Luego de este tiempo, se aislaron los productos de reacción en una línea de vacío mediante destilación trampa a trampa a las temperaturas -30, -60 y -196°C. Subsecuentemente se midieron los espectros infrarrojos de gases. En la trampa de -60 °C se observó un volumen proporcional a una gota de líquido, este se intentó aislar en vacío y se consiguió su medida en Raman, debido a que su volumen era pequeño y se calentaba y evaporaba durante la medida, el espectro obtenido no fue muy bueno, pero se pueden observar bandas aproximadamente a 450, 1060, 1350, 1460 y 1740 cm⁻¹. El espectro Raman del líquido se muestra en la **Figura 5.4.14**. Los espectros obtenidos de las medidas IR gas son similares a los obtenidos en las experiencias anteriores obteniéndose nuevamente productos secundarios en la fase gaseosa.



Figura 5.4.14: Espectros Raman tomados en fase líquida correspondiente al pequeño volumen de líquido, obtenido luego de aislar el producto de reacción entre CIC(O)SSCI y AgNCO. La temperatura correspondiente fue de -60° C. Los espectros fueron tomados con un láser de Ar⁺, radiación de 514,5 nm, con una exposición de 10 segundos y número de acumulaciones de 4. Se muestra la región entre 2000 y 100 cm⁻¹.

Dados los resultados presentados proponemos de forma tentativa el siguiente mecanismo de reacción:

 $CIC(O)SSCI_{(I)} + AgNCO_{(s)} \longrightarrow CIC(O)SSNCO_{(I)} + AgCI_{(s)}$

+ Productos secundarios

5.5. Conclusiones

En este Capítulo, para el estudio de la reacción entre CIC(O)SSCI y la sal AgNCO, se sintetizó la sal AgNCO, mediante un procedimiento de referencia²² obteniéndosela exitosamente. Por otra parte, se sintetizó el compuesto CIC(O)SSCI con los pasos descriptos en trabajos de tesis anteriores realizados por el grupo de investigación^{9 10}. En esta ocasión el seguimiento del último paso de la obtención del CIC(O)SSCI fue optimizado por seguimiento Raman.

La reacción entre CIC(O)SSCI y la sal AgNCO fue ensayada probando el seguimiento de reacción mediante espectroscopia infrarroja y Raman. Se sospecha y asigna tentativamente como producto principal, la formación de la especie CIC(O)SSNCO evidenciada en las experiencias con detección por espectroscopia Raman del líquido.

El estudio teórico mostró que el CIC(O)SSNCO presenta 4 mínimos de energía potencial en función de los ángulos diedros $\tau 1 = CI-C-S-S$ y $\tau 2 = C-S-S-N$; los mínimos de mayor energía (anti-(+)gauche y anti-(-)gauche se encuentran doblemente degenerados. Los confórmeros de mínima energía son syn-(-)gauche y syn-(+)gauche, siendo este último el mínimo global. Presentado un porcentaje de poblaciones de 42 y 57, respectivamente.

Para el compuesto CIC(O)SSNCO se midió el espectro Raman del líquido y sus asignaciones tentativas propuestas por primera vez, se basaron principalmente en la predicción realizada mediante cálculos teóricos y moléculas similares^{23 1} De modo que, a partir de este trabajo, se proporcionan elementos experimentales y teóricos para continuar con un estudio aún más profundo de la misma.

5.6. Referencias

(1) Hermann, A.; Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Mack, H.-G.; Oberhammer, H. Vibrational Spectra and Structures of Halogencarbonyl Alkyldisulfanes XC(O)SSR with X=F, CI and R=CF₃, CH₃. *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *112* (2), 297–305. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00515-2.

(2) Arnold, R. G.; Nelson, J. A.; Verbanc, J. J. Recent Advances In Isocyanate Chemistry.**1956**.

(3) Schmidt, C. L.; Dinnebier, R. E.; Jansen, M. Phase Transition and Thermal Decomposition of Silver Isocyanate (AgNCO). *Solid State Sciences* **2009**, *11* (6), 1107–1113. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.03.004.

(4) Williams, D. J.; Vogel, S. C.; Daemen, L. L. Neutron Diffraction Study of Cyanate Ligand Order/Disorder in AgNCO at 300–50K. *Physica B: Condensed Matter* **2006**, *385*–*386*, 228–230. https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.197.

Leung, S. S.-W.; Streitwieser, A. Theoretical Study of Structure of Alkali Metal Cyanates and Isocyanates and Their Related Ion Pair SN₂ Reactions. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19* (12), 1325–1336. https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199809)19:12<1325::AID-JCC1>3.0.CO;2-K.

(6) Torrico Vallejos, S.; Erben, M. F.; Willner, H.; Boese, R.; Della Védova, C. O.
Preparation and Properties of Methoxycarbonylsulfenyl Isocyanate, CH₃ OC(O)SNCO. *J. Org. Chem.* 2007, *72* (24), 9074–9080. https://doi.org/10.1021/jo701543g.

(7) Chun-Hong, Z.; Sheng-Rui, T.; Mao-Fa, G.; Zheng, S.; Electronic Structure and Photoionization Dissociation Process of FC(O)SNCO. *Acta Physico-Chimica Sinica* 2015, *31* (1), 23–31. https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201410311.

(8) Van Wart, H. E.; Lewis, A.; Scheraga, H. A.; Saeva, F. D. Disulfide Bond Dihedral Angles from Raman Spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1973, 70 (9), 2619–2623. https://doi.org/10.1073/pnas.70.9.2619.

(9) Tobón Correa, Y. A. Estudio vibracional, conformacional y teórico de moléculas sulfenilcarbonílicas, sulfeniltiocarbonílicas y relacionadas. Doctor en Ciencias Exactas, área Química, Universidad Nacional de La Plata, **2008**. https://doi.org/10.35537/10915/2247.

(10) Cozzarín, M. V. Obtención y propiedades de compuestos calcogenilcarbonílicos con sustituyentes halógenos y alquílicos. Doctor en Ciencias Exactas, área Química, Universidad Nacional de La Plata, **2014**. https://doi.org/10.35537/10915/46334.

 (11) Lopez, S.; Restrepo, J.; Salazar, J. Trifluoroacetylation in Organic Synthesis: Reagents, Developments and Applications in the Construction of Trifluoromethylated Compounds. COS 2010, 7 (5), 414–432. https://doi.org/10.2174/157017910792246126.

(12) Truce, W. E.; Birum, G. H.; McBee, E. T. Chlorination of Dimethyl Sulfide and Some of Its Derivatives with Sulfuryl Chloride and Thionyl Chloride ¹. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (14), 3594–3599. https://doi.org/10.1021/ja01134a037.

Bernstein, H. J.; Powling, J. The Vibrational Spectra and Structure of Inorganic Molecules. II. Sulfur S₈, Sulfur Chloride S₂Cl₂, Phosphorous P₄. *The Journal of Chemical Physics* **1950**, *18* (8), 1018–1023. https://doi.org/10.1063/1.1747846.

(14) Chang, H. Observation of Photodissociation of S_2Cl_2 and Resonance Raman and Fluorescence Spectra of S_2Cl_2 under 514.5 nm radiation. *Spectrochimica Acta* **1994**, 50(13), 2239-2248.

(15) Hopkins, A. G.; Tang, S.-Yuh.; Brown, C. W. Infrared and Raman Spectra of the Low-Temperature Products from Discharged Sulfur Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (11), 3486–3490. https://doi.org/10.1021/ja00792a007.

(16) Schroll, A. L.; Barany, G. Novel Symmetrical and Mixed Carbamoyl and Aminopolysulfanes by Reactions of (Alkoxydichloromethyl)Polysulfanyl Substrates with N-Methylaniline. *J. Org. Chem.* **1986**, *51* (10), 1866–1881. https://doi.org/10.1021/jo00360a039.

(17) Ulic, S. E.; Aymonino, P. J.; Della Védova, C. O. Conformational Properties of Carbonylsulphenyl Compounds: Vibrational Study of Bis(Chlorocarbonyl) Disulphide, CIC(O)SSC(O)CI. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, *22* (11), 675–678. https://doi.org/10.1002/jrs.1250221113.

(18) Mack, H. G.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H. Geometric Structure and Conformation of Bis(Fluorocarbonyl) Disulfide, FC(O)SSC(O)F. *J. Phys. Chem.* 1992, 96 (23), 9215–9217. https://doi.org/10.1021/j100202a028.

(19) Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Aymonino, P. J. Infrared and Raman Spectra of Bis(Fluorocarbonyl) Disulphide, [FC(O)]₂S₂. *J Raman Spectroscopy* **1989**, *20* (10), 655–662. https://doi.org/10.1002/jrs.1250201005.

Hirschmann, R. P.; Kniseley, R. N.; Fassel, V. A. The Infrared Spectra of Alkyl Isocyanates. *Spectrochimica Acta* **1965**, *21* (12), 2125–2133. https://doi.org/10.1016/0371-1951(65)80228-4.

(21) Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Aymonino, P. J. Infrared, Raman and Ultraviolet Spectra and Normal Coordinate Analysis of Chlorocarbonyl Isocyanate. *J Raman Spectroscopy* **1990**, *21* (5), 283–290. https://doi.org/10.1002/jrs.1250210502.

(22) Fan, S.; Chen, G.; Li, C.; Lv, C.; Han, Z.; Rao, J.; Hu, Y.; Zhang, C. A Novel Visible Light-Driven Silver Isocyanate Photocatalyst: Superior Stability Enhanced by Intrinsic Resonance Effect. *RSC Adv.* **2015**, *5* (117), 96265–96271. https://doi.org/10.1039/C5RA19379F.

(23) Ulic, S. E.; Hermann, A.; Della Védova, C. O. Matrix Photochemical Study of XC(O)SY Compounds (X: F, Cl; Y: NCO, CF₃). *Journal of Molecular Structure* **2002**, *641* (2–3), 233–242. https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00356-3.

CAPÍTULO 6

SÍNTESIS, PURIFICACIÓN Y ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL CF₃C(O)OSO₂CF₃

6. Síntesis, purificación y análisis conformacional del CF₃C(O)OSO₂CF₃

En este Capítulo se presentarán la síntesis y purificación del triflato de trifluoro acétilo, CF₃C(O)OSO₂CF₃. Se estudiaron algunos cambios de variables, con el fin de mejorar su rendimiento y pureza. Las conformaciones del triflato de trifluoro acétilo, se investigaron experimentalmente mediante métodos vibracionales (FTIR en fase gaseosa, Raman en fase líquida y espectroscopia FTIR de matriz de Ar) y cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT). Se calculó una superficie de energía potencial usando la aproximación B3P86/6-31+g(d) en función de los ángulos diédricos τ 1 = CC-OS y $\tau 2$ = CO-SC. La superficie revela tres mínimos, que se optimizaron aún más utilizando el método B3LYP con varios conjuntos de bases (6-31++G(d), 6-311++G(d), tzvp y cc-pvtz). El mínimo global corresponde a un confórmero syn-anti (donde el doble enlace C=Oes syn con respecto al enlace simple O-S y el enlace simple C-O es anti con respecto al enlace simple S-C). Los otros dos mínimos representan formas syn-gauche enantioméricas. El espectro FTIR de matriz de Ar mostró una clara evidencia de la presencia de dos confórmeros. Además, el proceso de randomización observado después de la irradiación UV-visible de banda ancha, facilitó la identificación de la absorción IR de cada confórmero. Según los experimentos FTIR con matriz de Ar, la fase de vapor del triflato de trifluoroacetilo a temperatura ambiente estaba compuesta por aproximadamente un 60-70% del confórmero syn-anti y un 30-40% de la forma syn-gauche.

Todos los cálculos químicos cuánticos se realizaron utilizando el sistema de programa Gaussian 09¹⁷. Se calculó una superficie de energía potencial relajada utilizando el funcional B3P86 (funcional híbrido de tres parámetros de Becke con la correlación no local proporcionada por Perdew 86¹⁸ junto con el conjunto de bases 6-31+G(d). Se buscaron optimizaciones geométricas de los mínimos de energía empleando el método B3LYP (funcional híbrido de tres parámetros de Becke con la correlación no local proporcionada por Lee, Yang y Parr^{19,20} y varias funciones de conjuntos de bases utilizando técnicas de gradiente estándar. permitiendo la relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. Para fines de comparación, la optimización también se realizó utilizando el método de la teoría de perturbaciones (MP2) de Møller-Plesset de segundo orden en combinación con el conjunto de bases 6-31++G(d).

CF₃C(O)OSO₂CF₃

Posteriormente, estas estructuras optimizadas se caracterizaron por sus propiedades vibracionales. Se realizó un análisis de orbitales de enlace natural (NBO) para cada estructura y se calcularon las energías de estabilización orbital ^{21,22}. Los espectros electrónicos para las estructuras previamente optimizadas de ambos conformadores se simularon utilizando formalismos de la teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT). Las simulaciones se realizaron con un máximo de 100 estados y una multiplicidad de espín S = 1 ^{23,24}.

6.1. Síntesis de CF₃C(O)OSO₂CF₃

El triflato de trifluoroacetilo (CF₃C(O)OSO₂CF₃, TTFA) es un reactivo conveniente para reacciones de trifluoroacetilación en síntesis orgánica ¹. Se ha informado de su eficacia en reacciones de trifluoroacilación con diversas moléculas nucleofílicas, incluidos alcoholes ², aminas ², sustratos aromáticos activados ³, fluoruros covalentes ⁴ y haluros⁵, entre otros. Sin embargo, la alta reactividad del TTFA impone limitaciones en la elección de solventes para estas reacciones, siendo el benceno, los hidrocarburos saturados y los solventes halogenados comunes entre las pocas opciones compatibles¹. A pesar de su uso generalizado como reactivo y su disponibilidad en fuentes comerciales, hasta donde sabemos, las propiedades estructurales y vibracionales del triflato de trifluoroacetilo permanecen inexploradas.

Como ya se mencionó en Capítulos anteriores, nuestro grupo ha preparado con éxito moléculas con la fórmula general XC(O)OSO₂CF₃, donde X = F⁶ o Cl^{7,8}, haciendo reaccionar cloruro de halocarbonilsulfenilo, XC(O)SCI, con sal de triflato de plata, AqSO₃CF₃. Estas moléculas exhiben un interesante equilibrio conformacional. En la fase gaseosa, FC(O)OSO₂CF₃ existe como una mezcla de la forma anti (el enlace simple C-O es anti con respecto al enlace simple S-C) y gauche (el doble enlace C=O es gauche con respecto al enlace simple S-C). En ambos confórmeros el doble enlace C=O es syn-periplanar con respecto al enlace simple O-S. Las mediciones de difracción de electrones de gases (GED) revelaron que el confórmero syn-anti predomina a temperatura ambiente, y comprende el 67 (8)% de la composición de la fase gaseosa, mientras que la matriz FTIR estimó su presencia en el 59 (5)% 6. Se obtuvieron resultados similares para CIC(O)OSO2CF3, con el confórmero syn-anti constituyendo el 66 (8)% según las mediciones de matriz FTIR 7 y el 67 (11)% según los experimentos de GED⁸. En particular, FC(O)OSO₂CF₃ y CIC(O)OSO₂CF₃ son únicos en exhibir predominantemente una conformación anti alrededor del enlace simple S-O, a diferencia de otras especies de XOSO₂CF₃, que típicamente adoptan

Síntesis, purificación y análisis conformacional del CF₃C(O)OSO₂CF₃

una conformación gauche 6,8 . En este sentido, un ejemplo cercano y conocido es la molécula CIC(O)OSO₂CI, donde predomina la conformación gauche sobre la anti ⁹.

La espectroscopia IR de matrices surgió como una técnica valiosa para investigar el equilibrio conformacional. En tales condiciones, las absorciones de IR son reducidas en comparación con las observadas en las fases gaseosa y condensada. Este fenómeno surge principalmente de la inhibición de la rotación y de las interacciones intermoleculares en el entorno aislado. En consecuencia, este método permite discernir bandas con pequeñas diferencias en el número de onda, siendo particularmente útil para distinguir características espectrales entre confórmeros.

La configuración experimental empleada en la formación de la matriz garantiza la preservación de la composición conformacional existente a la temperatura de la mezcla antes de la deposición. Sin embargo, irradiar un compuesto aislado dentro de una matriz puede inducir la interconversión entre confórmeros, lo que lleva a un proceso de randomización. Esto da como resultado un estado final donde la proporción de cada confórmero se aproxima al 50%. Este fenómeno se observó en FC(O)SBr aislado en matrices ¹⁰. Esto se explica por una transición a un estado excitado, en el que el mínimo de la curva de potencial en función del ángulo de torsión coincide con el máximo de la superficie de energía en el estado fundamental. En consecuencia, esto conduce a un decaimiento al estado electrónico fundamental con igual probabilidad para los dos confórmeros. Este proceso se ha observado para varias otras moléculas ^{11,13}. Este comportamiento constituye una herramienta muy importante para una asignación clara de las absorciones IR en cada confórmero.

En este trabajo, exploramos dos rutas distintas para sintetizar triflato de trifluoroacetilo. La primera ruta implicó la reacción de cloruro de trifluoroacetilo con triflato de plata, mientras que la segunda ruta implicó la reacción entre ácidos trifluoroacético y tríflico. Para este último método, que se ha informado en varios trabajos en la literatura ^{2,14-16}, buscamos optimizar las condiciones para producir una muestra altamente pura. Realizamos un análisis exhaustivo utilizando diversas técnicas espectroscópicas. Específicamente, medimos los espectros FTIR de la fase de vapor, el espectro Raman de la fase líquida y los espectros FTIR de la muestra aislada en argón sólido inmediatamente después de la deposición y en diferentes intervalos después de la irradiación UV-visible de banda ancha. Para proporcionar conocimientos teóricos, empleamos métodos de la teoría funcional de la densidad (DFT) para calcular una superficie de energía potencial. Posteriormente, optimizamos los mínimos sobre esta

Síntesis, purificación y análisis conformacional del

$CF_3C(O)OSO_2CF_3$

superficie. La asignación de espectros vibratorios y la estimación experimental de la proporción de confórmeros en la fase de vapor a temperatura ambiente se llevaron a cabo con base en los espectros FTIR de matriz de Ar antes y después de la irradiación, ayudados por predicciones de cálculos teóricos.

6.1.1. Síntesis y purificación de triflato de trifluoro acétilo (TTFA)

El triflato de trifluoroacetilo es un líquido incoloro a temperatura ambiente y se sintetizó mediante la reacción entre el ácido trifluoroacético y el ácido tríflico, como se ilustra en la **Esquema 6.1.1.** En un balón de 100 mL se coloca P_2O_5 y arena. El pentóxido de fósforo sirvió como agente deshidratante. Se agrega luego la mezcla de los reactivos, al cabo de 3 horas a temperatura ambiente, bajo una atmósfera inerte utilizando nitrógeno o argón. Luego mediante calentamiento con baño de glicerina, se separa un líquido entre 40-44°C por destilación. Este se lleva a la línea de vacío, realizándose una destilación trampa-trampa a las temperaturas de -57°C, -87°C y -196°C. El compuesto de interés se aísla en la trampa a -57°C. Mientras que, en la trampa a -87°C se obtiene como sub-producto, el anhídrido trifluoroacético, $CF_3C(O)OC(O)CF_3$. El material utilizado se muestra en la **Figura 6.1.1**.

 $\begin{array}{rcl} CF_{3}C(O)OH & + & CF_{3}SO_{3}H & \xrightarrow{P_{2}O_{5}} & CF_{3}C(O)OSO_{2}CF_{3} + H_{2}O \\ \hline Acido & Acido tríflico & Aci$

Esquema 6.1.1: Síntesis de triflato de trifluoro acétilo, CF₃C(O)OSO₂CF₃

Síntesis, purificación y análisis conformacional del CF₃C(O)OSO₂CF₃



Figura 6.1.1: Material para la síntesis de TTFA, compuesto por un balón de reacción de dos bocas: una salida a un globo o manguera (en otra ocasión) de entrada de gas inerte (Argón o nitrógeno gaseoso); otra salida del balón conectado a una columna de destilación fraccionada, seguido de un refrigerante y dos balones colectores. Salida a la atmosfera con conector relleno de CaCl₂ para minimizar el ingreso de humedad al sistema.

La reacción de formación de TTFA por esta vía de síntesis, compite con la deshidratación de los ácidos trifluoroacético y tríflico provocada por el pentóxido de fósforo, según las reacciones descritas en el **Esquema 6.1.2.** Teniendo en cuenta que, para los estudios espectroscópicos realizados en este trabajo, particularmente el aislamiento de matriz, se requiere muestras de alta pureza, se exploraron varias relaciones estequiométricas de los reactivos. Esta optimización tenía como objetivo minimizar las reacciones secundarias y garantizar condiciones óptimas para las reacciones deseadas.

$$2 \operatorname{CF}_{3}C(O)OH \xrightarrow{P_{2}O_{5}} \operatorname{CF}_{3}C(O)OC(O)CF_{3}$$
$$2 \operatorname{HOSO}_{2}CF_{3} \xrightarrow{P_{2}O_{5}} \operatorname{CF}_{3}SO_{2}OSO_{2}CF_{3}$$

Esquema 6.1.2: Reacciones secundarias en la síntesis de triflato de trifluoro acetilo.

El TTFA se hidroliza a temperatura ambiente, produciendo ácido trifluoroacético y ácido tríflico ¹, así como también los dos anhídridos representados en el **Esquema 6.1.2**. Debido a su hidrofilicidad, la purificación debe realizarse en un ambiente libre de humedad. Inicialmente, la reacción entre el ácido trifluoroacético y el ácido tríflico

Síntesis, purificación y análisis conformacional del CF₃C(O)OSO₂CF₃

se llevó a cabo con una proporción equimolar de ambos ácidos, siguiendo las condiciones previamente reportadas ^{1,14}. En estas condiciones de reacción, se obtuvo una alta proporción de anhídrido CF₃C(O)OC(O)CF₃ en relación con TTFA. Posteriormente, se realizaron experimentos utilizando una proporción de 2:1 entre los ácidos trifluoroacético y tríflico, respectivamente, como se describe en la literatura existente^{2,15}. Sin embargo, estas pruebas arrojaron resultados aún peores que las anteriores, ya que la proporción de anhídrido trifluoroacético con respecto a TTFA era aún mayor en estas condiciones. Esto conlleva, como se ha mencionado anteriormente, mayores esfuerzos en el proceso de purificación y en consecuencia una disminución del rendimiento.

Para minimizar la formación del anhídrido $CF_3C(O)OC(O)CF_3$, la reacción se llevó a cabo con una proporción de 1:2 entre los ácidos trifluoroacético y tríflico. Esta relación se eligió deliberadamente para favorecer la formación del anhídrido $CF_3SO_2OSO_2CF_3$ sobre el anhídrido $CF_3C(O)OC(O)CF_3$, que presenta una menor volatilidad (aproximadamente 8 mbar a temperatura ambiente) y facilita su posterior separación del TTFA. La síntesis del TTFA utilizado para los estudios espectroscópicos presentados en este trabajo se realizó en estas condiciones, utilizando una atmósfera de Ar para mitigar posibles reacciones de hidrólisis.

Los esfuerzos para sintetizar triflato de tricloroacetilo haciendo reaccionar triflato de plata con cloruro de trifluoroacetilo, con el objetivo de eliminar la presencia de agua, no tuvieron éxito. Inicialmente, se hizo reaccionar ácido trifluoroacético (CF₃C(O)OH) con un exceso de aproximadamente 50% de pentacloruro de fósforo (PCI₅) para producir cloruro de trifluoroacetilo (CF₃C(O)Cl)¹. La reacción se llevó a cabo en un matraz con forma de pera de dos bocas, añadiendo CF₃C(O)OH desde un embudo de goteo gota a gota a PCI₅ a temperatura ambiente (25 °C) con agitación magnética. Se colocó un condensador Liebig en una boca del matraz de reacción y se conectó a dos trampas consecutivas enfriadas con baños refrigerados para su posterior destilación. Se aisló CF₃C(O)Cl en la trampa a -60°C. Posteriormente, se hizo reaccionar cloruro de trifluoroacetilo con 50% de exceso de triflato de plata a -20 °C. Antes de su utilización, la sal se secó en un horno a 120 °C. El progreso de la reacción no dio resultados favorables y, después de numerosos intentos, se decidió postergar este camino.

6.1.2. Cálculos teóricos

Síntesis, purificación y análisis conformacional del

CF₃C(O)OSO₂CF₃

Para identificar diferentes isómeros conformacionales, calculamos una superficie de energía potencial en función de dos ángulos diédros, $\tau 1 = O=C-O-S$ y $\tau 2 = C-O-S-C$, como se muestra en la **Figura 6.1.2.** $\tau 1$ se varió de -180 a 180° en pasos de 10° , mientras que $\tau 2$ se varió de 0 a 360° , también en pasos de 10° . La energía en cada punto de datos se determinó utilizando la aproximación B3P86/6-31+g(d), mientras que todos los parámetros geométricos se optimizaron simultáneamente, excepto los ángulos de torsión $\tau 1$ y $\tau 2$.



Figura 6.1.2: Definición de los ángulos diedros: $\tau 1$ (CC-OS) y $\tau 2$ (CO-SC), considerados para el estudio estructural.

La **Figura 6.1.3** muestra la superficie de energía potencial calculada (panel izquierdo) y el mapa de contorno (panel derecho). El mínimo global es evidente, correspondiente a $\tau 1 = 0^{\circ}$ y $\tau 2 = 180^{\circ}$. Además, la superficie revela dos mínimos locales adicionales, donde $\tau 1$ es aproximadamente 0°, mientras que $\tau 2$ es alrededor de 70 y 290°, respectivamente. Posteriormente, cada uno de estos mínimos se optimizó utilizando el método B3LYP con varias funciones base, implicando la relajación simultánea de todos los parámetros geométricos. El mínimo de energía global se denota como el confórmero syn-anti, caracterizado por que el doble enlace C=O es syn con respecto al enlace simple O-S y el enlace simple C-O es anti con respecto al enlace simple S-C. El segundo se denomina syn-gauche, donde el doble enlace C=O es syn con respecto al enlace simple O-S y el enlace simple C-O es gauche con respecto al enlace simple S-C. Las estructuras optimizadas con la aproximación B3LYP/cc-pvtz presentan valores de $\tau 1 = 0.0$ y $\tau 2 = 180.0^{\circ}$ para el mínimo global. Para las dos formas enantioméricas más energéticas, los valores son $\tau 1 = -15,7$ y $\tau 2 = 83,4^{\circ}$, y $\tau 1 = 15,7$ y $\tau 2 = 276,6^{\circ}$.

Síntesis, purificación y análisis conformacional del CF₃C(O)OSO₂CF₃



Figura 6.1.3: (a) Superficie de energía potencial y (b) mapa de contorno calculado con la aproximación B3P86/6-31+g(d) en función de los ángulos diedros $\tau 1 = O=C-O-S$ y $\tau 2 = C-O-S-C$ del triflato de trifluoroacetilo se varió de -180 a 180° y de 0 a 360°, respectivamente, en pasos de 10°.

La Figura 6.1.4 muestra los modelos moleculares de las estructuras optimizadas para ambos confórmeros del triflato de trifluoroacetilo, calculados utilizando la aproximación B3LYP/cc-pvtz. Los parámetros geométricos se detallan en la Tabla 6.1.1, mientras que las coordenadas cartesianas para los conformeros syn-anti y syn-gauche se proporcionan en las Tablas 6.1.2 y 6.1.3, respectivamente. En todos los casos se alcanzaron mínimos de energía desprovistos de frecuencias imaginarias. Además, la Tabla 6.1.4 presenta una recopilación completa de números de onda calculados, intensidades IR y Raman, junto con una asignación tentativa de modos vibratorios para cada confórmero de acuerdo con la aproximación B3LYP/cc-pvtz.

Síntesis, purificación y análisis conformacional del



Figura 6.1.4: Modelos moleculares de los confórmeros del triflato de trifluoroacetilo calculados con la aproximación B3LYP/cc-pvtz: (a) syn–anti (el doble enlace C=O es syn con respecto al enlace simple O-S y el enlace simple C-O es anti con respecto del bono S-C); (b) syn–gauche (el doble enlace C=O es syn con respecto al enlace simple O-S y el enlace simple C-O es gauche con respecto al enlace S-C).

Tabla 6.1.1: Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para los confórmeros syn-anti y syn-gauche de $CF_3C(O)OSO_2CF_3$ calculados con la aproximación B3LYP/cc-pvtz.

Paramétros geométricos	syn-anti	syn-gauche
C1–C2	1,5525	1,5534
C2=O8	1,1836	1,1814
C2–O6	1,3681	1,3768
O6–S7	1,6834	1,6763
S7=O4	1,4335	1,4325
S7=O5	1,4335	1,4316
S7–C3	1,8918	1,8944
C1–F9	1,3259	1,3267
C1–F10	1,3385	1,3384
C1–F11	1,3385	1,3372
C3–F12	1,3264	1,3252
C3–F13	1,3226	1,3214
C3–F14	1,3226	1,3245
F9-C1-F10	109,0	108,9
F9–C1–F11	109,0	109,0
F12–C3–F13	110,1	110,1
F12-C3-F14	110,1	110,1
C1-C2=O8	125,0	124,8
O8=C2-O6	126,7	127,5
C2-O6-S7	119,5	123,7
O6–S7=O4	109,1	110,0
O4=S7=O5	109,1	103,5
O4=S7-C3	108,6	109,4
F9-C1-C2=O8	0,0	-0,2
08=C2-O6-S7	0,0	-15,7
CF₃C(O)OSO₂CF₃

Paramétros geométricos	syn-anti	syn-gauche
C2-O6-S7-C3	180,0	83,4
O6-S7-C3-F12	180,0	174,1

Tabla 6.1.2: Coordenadas cartesianas (en Å) del confórmero syn-anti de $CF_3C(O)OSO_2CF_3$ calculadas con la aproximación B3LYP/cc-pvtz.

Átomo	x	У	Z
C1	-2,6201	-0,4100	0,0000
C2	-1,4731	0,6362	0,0000
C3	2,2175	-0,7310	0,0000
O4	1,3116	1,4920	1,2665
O5	1,3116	1,4919	-1,2665
O6	-0,2802	-0,0336	0,0000
S7	1,1602	0,8377	0,0000
O8	-1,6256	1,8099	0,0000
F9	-3,7925	0,2091	0,0000
F10	-2,5362	-1,1865	1,0869
F11	-2,5361	-1,1866	-1,0869
F12	3,4825	-0,3323	0,0000
F13	1,9663	-1,4439	1,08540
F14	1,9663	-1,4440	-1,0853

Tabla 6.1.3: Coordenadas cartesianas (en Å) del confórmero syn-gauche de $CF_3C(O)OSO_2CF_3$ calculadas con la aproximación B3LYP/cc-pvtz.

Átomo	x	У	Z
C1	-2,6496	-0,0928	0,1781
C2	-1,2429	-0,2058	0,4710
C3	2,1070	-0,7068	-0,2007
O4	1,2072	1,1770	1,5552
O5	1,5946	1,8556	-0,8509
O6	-0,3551	0,4714	-0,3344
S7	1,1886	0,9132	0,1473
O8	-1,0066	-0,7913	1,4696
F9	-3,5353	-0,7552	0,5547
F10	-2,6317	-0,6104	-1,4122
F11	-3,0196	1,1899	-0,2559
F12	3,3932	-0,4717	0,0158
F13	1,6775	-1,6635	0,6033
F14	1,9130	-1,0535	-1,4642

CF₃C(O)OSO₂CF₃

Tabla 6.1.4: Números de ondas, intensidades IR y Raman (I), y asignación tentativa, calculadas con la aproximación B3LYP/cc-pvtz para los confórmeros syn-anti y syn-gauche de $CF_3C(O)OSO_2CF_3$.

	syn-anti		syn-gauche			Acianoción
(om-1)	l IR	l Raman	(am-1)	I IR	l Raman	Asignacion
v (cm·)	(Km.mol ^{−1})	(Å⁴.amu⁻¹)	V (CIII Y)	(Km.mol ^{−1})	(Å⁴.amu ^{−1})	lentativa
1882	241	9	1892	220	8	ν C=O
1426	220	5	1434	195	6	$v_{as} SO_2$
1301	47	3	1293	52	3	v C-C
1242	224	<1	1242	381	1	vas CF3 (-SO2)
1236	262	3	1234	216	5	$v_{as} CF_3 (-SO_2)$
1231	198	3	1231	174	1	v _{as} CF₃ (−C=O)
1225	170	9	1225	36	11	v _s SO ₂
1179	223	1	1182	260	1	v _{as} CF₃ (−C=O)
1106	231	6	1106	251	5	$v_s CF_3 (-C=0)$
1061	637	<1	1043	592	1	v C-O
852	97	7	843	38	3	δΟΟΟ
770	3	2	770	7	2	v _s CF ₃ (−SO ₂)
765	15	<1	774	41	2	$\delta_{o,o,p}$ (C=O)
741	55	<1	734	45	<1	$\delta_s CF_3 (-C=0)$
686	291	19	686	271	19	v S-0
587	62	1	594	120	1	ω SO ₂
566	52	3	575	40	2	v C-S
556	<1	2	554	<1	2	δ CF ₃ (-SO ₂)
544	5	3	547	3	3	$\delta CF_3 (-SO_2)$
519	8	1	517	3	1	δ CF ₃ (-C=O)
489	43	1	487	48	1	δSO2
432	8	2	428	<1	1	δ O=S=O
415	1	3	381	3	2	δ C-C=O
325	1	3	335	0	2	δF-C-C
320	<1	2	314	1	2	ω CF ₃ (-SO ₂)
300	1	4	284	1	4	δF-C-C
257	5	4	277	2	4	δF-C-S
236	1	1	243	3	2	ω CF₃ (−C=O)
186	2	4	200	8	2	δ C-O-S
183	3	<1	180	2	<1	ρ SO ₂
159	3	1	149	1	1	δ O-S-C
67	<1	<1	121	<1	<1	τ
64	<1	<1	73	<1	<1	τ
57	<1	<1	34	<1	<1	τ
35	<1	<1	29	<1	<1	τ
19	<1	<1	20	<1	<1	τ

La **Tabla 6.1.5** se presentan las diferencias de energía y las diferencias de energía libre de Gibbs entre los confórmeros syn-gauche y syn-anti, calculadas con la

$CF_3C(O)OSO_2CF_3$

aproximación teórica B3LYP con varios conjuntos de bases, y también con el MP2/6-31++G(d) aproximación. Además, la población relativa de los confórmeros a 25 °C se determinó mediante la ecuación de Boltzmann, considerando una degeneración de dos para la forma syn-gauche. La tabla revela que, en todos los casos, la forma synanti corresponde al confórmero de menor energía. Sin embargo, el porcentaje calculado a temperatura ambiente fluctúa según el conjunto de bases utilizado, oscilando entre el 96 y el 69 %. Los cálculos del MP2 predijeron estabilidades relativas dentro de este rango de energía. Estos resultados se discutirán más a fondo junto con el análisis de los resultados experimentales.

Tabla 6.1.5: Diferencias de energía y diferencias de energía libre de Gibbs entre los confórmeros syn-gauche y syn-anti de triflato de trifluoroacetilo y porcentaje del confórmero syn-anti calculado con la aproximación teórica B3LYP y diferentes conjuntos de bases.

ΔE (Kcal·mol ⁻¹) ¹	ΔG° (Kcal·mol ⁻¹) ²	% syn–anti ³
1,26	2,22	96
1,23	2,02	94
1,11	1,34	83
0,87	0,88	69
0,70	0,98	72
	ΔE (Kcal·mol⁻¹) ¹ 1,26 1,23 1,11 0,87 0,70	ΔE (Kcal·mol ⁻¹) ¹ ΔG° (Kcal·mol ⁻¹) ² 1,26 2,22 1,23 2,02 1,11 1,34 0,87 0,88 0,70 0,98

 ${}^{1}\Delta E = E(syn-gauche) - E(syn-anti); {}^{2}\Delta G^{\circ} = G^{\circ}(syn-gauche) - G^{\circ}(syn-anti); {}^{3}Calculado a temperatura ambiente (25 °C) y considerando la degeneración dos para el confórmero syn-gauche.$

Para comprender integralmente las preferencias conformacionales de TTFA, realizamos análisis de interacción orbital utilizando el formalismo de orbital de enlace natural (NBO)²¹. La **Tabla 6.1.6** resume las energías clave de estabilización de NBO calculadas, que abarcan efectos tanto hiperconjugativos como anoméricos. El efecto hiperconjugativo implica la interacción entre un orbital no enlazante de carácter π , conocido como n $\pi(O)$, situado en el átomo de oxígeno (-O-), y el orbital π antienlazante del doble enlace C=O, denominado $\pi^*(C=O)$. Por otro lado, la conformación syn se estabiliza por el efecto anomérico correspondiente a la interacción lp σ O $\rightarrow \sigma^*$ C=O. El confórmero syn-anti se estabiliza adicionalmente mediante dos interacciones lp σ O $\rightarrow \sigma^*$ S=O, mientras que para la forma syn-gauche la interacción lp σ O $\rightarrow \sigma^*$ S=C emerge como el factor más significativo que contribuye a su estabilización. Las **Figuras 6.1.5 y 6.1.6** muestran una representación esquemática de estas interacciones orbitales. Tras el análisis de los valores presentados en la

$CF_3C(O)OSO_2CF_3$

Tabla 6.1.6, se hace evidente que tanto los efectos hiperconjugativos como los anoméricos desempeñan papeles importantes en la estabilización del syn-anti sobre el confórmero syn-gauche.



Figura 6.1.5: Representación esquemática de las interacciones hiperconjugativas y anoméricas en el confórmero syn-anti de triflato de trifluoroacetilo calculadas con el formalismo NBO utilizando la aproximación B3LYP/cc-pvtz: (a) $Ip\pi O \rightarrow \pi^* C=O$; (b) $Ip\sigma O \rightarrow \sigma^* C=O$; (c) $Ip\sigma O \rightarrow \sigma^* S=O$.



Figura 6.1.6: Representación esquemática de las interacciones hiperconjugativas y anoméricas en el confórmero syn-gauche del triflato de trifluoroacetilo calculado con el formalismo NBO usando la aproximación B3LYP/cc-pvtz: (a) $lp\pi O \rightarrow \pi^* C=O$; (b) $lp\sigma O \rightarrow \sigma^* C=O$; (c) $lp\sigma O \rightarrow \sigma^* S=C$.

Síntesis, purificación y análisis conformacional del CF₃C(O)OSO₂CF₃

Tabla 6.1.6: Principales energías de interacción orbital (Kcal.mol⁻¹) involucradas en la estabilización de los confórmeros syn-anti y syn-gauche del triflato de trifluoroacetilo, calculadas con el formalismo NBO utilizando la aproximación B3LYP/cc-pvtz.

Interacción orbital ¹	syn–anti	syn–gauche
$lp\pi O6 \rightarrow \pi^*C2{=}O8$	39,20	35,65
$lp\sigma O6 \rightarrow \sigma^* C2 \!\!=\!\! O8$	7,20	7,48
$lp\sigma O6 \rightarrow \sigma^*S{=}O4$	5,42	_
$lp\sigma O6 \rightarrow \sigma^*S{=}O5$	5,42	-
$lp\sigma O6 \rightarrow \sigma^* S - C3$	_	5,93
Efecto anomérico total	18,04	13,41
Efecto hiperconjugativo total	39,20	35,65
Total	57,24	49,06

¹La numeración de átomos se refiere a la **Figura 6.1.4**.

Los espectros vibracionales (IR y Raman) de cada confórmero TTFA se simularon utilizando la aproximación teórica B3LYP junto con varios conjuntos de bases. Los resultados se discutirán en la siguiente sección, junto con los resultados experimentales.

Los espectros electrónicos de los conformeros syn-anti y syn-gauche se simularon con la aproximación TD-B3LYP/cc-pvtz. La **Figura 6.1.7** presenta los espectros individuales calculados para cada confórmero, junto con la suma ponderada de ambos espectros. Sólo se predice una transición muy débil para cada confórmero en el rango de trabajo experimental, que está por encima de 200 nm. La **Tabla 6.1.7** lista las longitudes de onda de estas transiciones, la intensidad de sus osciladores y su asignación. Las **Figuras 6.1.8** y **6.1.9** proporcionan representaciones esquemáticas de los orbitales HOMO y LUMO para las formas syn-anti y syn-gauche, respectivamente.

Síntesis, purificación y análisis conformacional del CF₃C(O)OSO₂CF₃



Figura 6.1.7: a) Espectro UV-visible experimental del triflato de trifluoroacetilo en fase gaseosa y b) espectros electrónicos simulados del confórmero syn-anti (traza azul) y syn-gauche (traza verde) del triflato de trifluoroacetilo y suma ponderada de los espectros del dos conformadores (traza roja) calculados con la aproximación TD-B3LYP/cc-pvtz.

Tabla 6.1.7: Longitud de onda calculada (nm), fuerza del oscilador y asignación de las transiciones electrónicas de los confórmeros syn-anti y syn-gauche del triflato de trifluoroacetilo por encima de 200 nm, calculados con la aproximación TD-B3LYP/cc-pvtz.

	syn–anti	syn–gauche
Longitud de Onda (nm)	226	229
Fuerza del oscilador	0,0013	0,0014
Acimación	$\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$	$\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$
Asignacion	$lp_pO \to \pi^*C\text{=}O$	$lp_pO \to \pi^*C\text{=}O$

Síntesis, purificación y análisis conformacional del CF₃C(O)OSO₂CF₃



Figura 6.1.8: Representación esquemática de los orbitales HOMO y LUMO del confórmero syn-anti del triflato de trifluoroacetilo calculados con la aproximación TD-B3LYP/cc-pvtz.



Figura 6.1.9: Representación esquemática de los orbitales HOMO y LUMO del confórmero syn-gauche del triflato de trifluoroacetilo calculados con la aproximación TD-B3LYP/cc-pvtz.

6.1.3. Estudio Vibracional

Como se indicó en la introducción, hasta donde sabemos, no se han reportado en la literatura estudios vibracionales previos realizados con triflato de trifluoroacetilo. En este estudio, realizamos mediciones y análisis de los espectros FTIR en la fase gaseosa, el espectro Raman en la fase líquida y los espectros FTIR de CF₃C(O)OSO₂CF₃ aislado en matriz. Nos centramos particularmente en identificar señales que podrían atribuirse a diferentes conformeros. La Figura 6.1.10 ilustra los

$CF_3C(O)OSO_2CF_3$

espectros experimentales, mientras que la **Tabla 6.1.8** presenta los números de onda experimentales junto con los valores predichos para los conformeros syn-anti y syngauche, calculados utilizando la aproximación B3LYP / cc-pvtz y asignaciones tentativas. Para la asignación de bandas, consideramos los siguientes criterios: (i) predicciones teóricas, especialmente diferencias en los números de onda para los modos vibracionales de cada confórmero; (ii) el comportamiento de las absorciones IR de TTFA aislado en una matriz de argón después de la irradiación UV-visible; y (iii) comparación con valores informados para moléculas similares a TTFA.



Figura 6.1.10: Espectro FTIR en fase gaseosa (traza azul, presión de 1,7 mbar, resolución de 0,5 cm⁻¹, 64 espectros), espectro FTIR de matriz de Ar (trazo rojo, 1:1000, resolución de 0,5 cm⁻¹, 256 espectros) y líquido Espectro Raman de fase (traza verde, λ exc. 514,5 nm) de triflato de trifluoroacetilo.

Las diferencias esperadas entre los espectros IR de ambos confórmeros se examinaron meticulosamente basándose en los espectros simulados computacionalmente. Como se muestra en la **Tabla 6.1.8**, se espera que ciertos

$CF_3C(O)OSO_2CF_3$

modos de vibración exhiban número de ondas casi idénticos para ambas formas. Por el contrario, varios modos de vibración muestran importantes disparidades en el número de ondas, lo que permite su detección distintiva. Particularmente en los espectros FTIR de matriz de Ar, que presentan bandas más estrechas en comparación con los espectros de las fases gaseosa y líquida. La Figura 6.1.11 ilustra el gráfico de los espectros IR simulados usando la aproximación B3LYP/cc-pvtz para los confórmeros syn-anti y syn-gauche, cada uno multiplicado por la abundancia relativa calculada usando la misma aproximación teórica, así como la suma ponderada de los espectros individuales. Este gráfico resalta regiones seleccionadas donde se observaron diferencias apreciables en el número de ondas. Luego, estos espectros simulados se compararon con los espectros experimentales, con especial énfasis en el espectro FTIR de matriz de Ar, que sirvió como una herramienta valiosa para fines de asignación. La Figura 6.1.12 compara los espectros IR simulados de ambos confórmeros del TTFA con el espectro FTIR aislado en una matriz de Ar. La comparación se centra en regiones espectrales seleccionadas donde las diferencias en el número de ondas entre las bandas asignadas a cada confórmero son lo suficientemente significativas como para permitir una identificación clara. Las señales IR que se originan en diferentes sitios de la matriz se pueden observar en el espectro experimental representado en la Figura 6.1.13.

Tabla 6.1.8: Número de ondas experimental (FTIR gaseoso, FTIR de matriz de Ar y Raman líquido) en cm⁻¹ de triflato de trifluoroacetilo, en comparación con los números de ondas calculados utilizando la aproximación B3LYP/cc-pvtz para los confórmeros syn–anti y syn–gauche y su asignación tentativa.

	Experimental ^a		B3LYP/c	c-pvtz ^{c,d}	Asignación tentativa
FTIR gas v (cm⁻¹)	FTIR matriz Ar v (cm ⁻¹) ^b	Raman líquido v (cm⁻¹)	syn–anti	syn– gauche	
1050 m	1860 w	1880		1892 (37)	v C=O _{syn-gauche}
1002 111	1845 w	1851	1882 (38)		v C=O _{syn-anti}
1465 m	1475 m	1455		1434 (33)	v _{as} SO ₂ syn–anti
1405 11	1453 m	1455	1426 (35)		V _{as} SO ₂ syn-gauche
1214	1319 vw	1217	1301 (7)		v C−CF₃ <i>syn–anti</i>
1314 W	1315 vw	1317		1293 (9)	v C-CF ₃ syn-gauche
	1249 s		1242 (35)		Vas CF3 (-SO2) syn-anti
1252 s	1248 s			1241 (64)	V _{as} CF ₃ (−SO ₂) _{syn-} gauche
	1243 s		1236 (41)		Vas CF3 (-C=O) syn-anti
1241 s	1241 s	1266	() 	1234 (36)	Vas CF3 (-C=O) syn-
1024 ob	1026 m		1001 (01)	1021 (20)	gauche
1234 511	1230 III 1228 m	1254	1231 (31)	1231 (29)	v_{as} CF3 (-302)
	1220 111	1234	1225 (27)	1225 (0)	$V_s 30_{2 syn-anti}$
1204 m	1200 w			1182 (44)	V _{as} CF ₃ (-C=O) syn-
-	1196 m		1179 (35)		$V_{as} CF_3 (-C=O) syn-anti$
1142 m	1136 s	1133	1106 (36)	1106(42)	V _s CF ₃ (-SO ₂)
1010 a	1047 m		1061 (100)		v C-O syn-anti
1040 S	1018 m			1043 (100)	∨ C−O syn-gauche
842 w	847 w	840	852 (15)		δ OCO syn–anti
042 W	836 w	040		843 (6)	δ OCO syn-gauche
788 ₩	788 w	780		774 (7)	$\delta_{o.o.p.} (C=O)$ syn-gauche
700 W	786 m	780	765 (2)		δ _{o.o.p.} (C=O) syn-anti
779 sh	780 vw		770 (<1)	770 (1)	$v_s CF_3 (-SO_2)$
751 w	746 m		741 (9)		δ _s CF ₃ (-C=O) syn-anti
733 m	730 w	759		734 (8)	δ _s CF ₃ (−C=O) <i>syn</i> -
					gauche

	Experimental ^a		B3LYP/c	c-pvtz ^{c,d}	Asignación tentativa
FTIR gas v (cm⁻¹)	FTIR matriz Ar v (cm ⁻¹) ^b	Raman líquido v (cm⁻¹)	syn–anti	syn– gauche	
704 sh	705 vw	733	686 (46)	686 (46)	v S-O
611 m	611 m 609 m		587 (10)	594 (20)	ω SO ₂ syn–gauche ω SO ₂ syn–anti
600 w	601 w 598 w	585	566 (8)	575 (7)	v C−S syn–gauche v C−S _{syn–anti}
585 sh	580 vw		556 (<1)	554 (<1)	δ CF ₃ (-SO ₂)
566 vw	566 w	559	544 (1)	547 (<1)	δ CF ₃ (-SO ₂)
522 vw	521 vw		519 (1)	517 (<1)	δ CF₃ (−C=O)
498 w	496 m 492 w		489 (7)	487 (10)	δ SO _{2 syn–anti} δ SO _{2 syn–gauche}
		438	432	428	δ O=S=O
		421	415	381	δ C-C=O
		330	325	335	δF-C-C
		302	300	284	δF-C-C
		276	257	277	δ F-C-S
		242	236	243	ω CF₃ (−C=O)
		202	186	200	δ C-O-S
		170	159	149	δΟ□Ѕ□Ϲ

^a sh: shoulder; s: strong; m: medium; w: weak; vw: very weak;

^b Sólo se enumeran los sitios de matriz más intensos.; ^c valores sin escala; ^d

intensidades relativas de IR con respecto al modo normal más intenso de cada

confórmero entre paréntesis.

Síntesis, purificación y análisis conformacional del CF₃C(O)OSO₂CF₃



Figura 6.1.12: Espectros IR simulados en regiones seleccionadas para los confórmeros de TTFA, escalados por sus abundancias relativas a 25 °C, calculados con la aproximación B3LYP/cc-pvtz: el confórmero syn-anti, espectro azul escalado por un factor de 0,69; syn–gauche, espectro verde escalado por un factor de 0,31; suma ponderada de los espectros de los dos confórmeros, espectro rojo, desplazado en el eje vertical solo para fines de claridad.

Síntesis, purificación y análisis conformacional del CF₃C(O)OSO₂CF₃



Figura 6.1.13: Comparación de los espectros IR simulados en regiones seleccionadas para los confórmeros de TTFA, escalados por sus abundancias relativas a 25 °C, calculados con la aproximación B3LYP/cc-pvtz: confórmero syn-anti, espectro azul escalado por un factor de 0,69; syn–gauche, espectro verde escalado por un factor de 0,31; suma ponderada de los espectros de los dos confórmeros, espectro rojo, desplazado en el eje vertical solo para fines de claridad y el espectro FTR de matriz Ar de TTFA (traza negra, 1:1000, resolución de 0,5 cm⁻¹, 256 espectros).

Estos procedimientos se realizaron para cada uno de los modos normales representados en la **Figura 6.1.14** (v(C=O), v(C-O) y $\delta(OCO)$). Se obtuvieron estimaciones entre aproximadamente el 60% y el 70% para la forma syn-anti. El porcentaje determinado para cada modo normal utilizando ambos métodos descritos se presenta en la **Tabla 6.1.9.** Teniendo en cuenta los diversos factores que influyen en estas mediciones, particularmente la presencia de sitios de matriz que afectan la intensidad relativa de algunas bandas, cuyos cambios también pueden verse influenciados por la irradiación, la dispersión de estos valores puede considerarse aceptable. Además, se alinean bien con las predicciones de población relativa obtenidas utilizando el método B3LYP/cc-pvtz.

Síntesis, purificación y análisis conformacional del CF₃C(O)OSO₂CF₃



Figura 6.1.14: Regiones seleccionadas de espectros FTIR de una matriz de Ar que contiene TTFA en una proporción de 1:1000: después de la deposición (trazo negro) y 12 (trazo rojo) y 50 minutos (trazo azul) de irradiación con luz visible UV de banda ancha. Con fines de claridad los espectros están normalizados a las intensidades de absorción asignadas al confórmero syn-anti.

Tabla 6.1.9: Porcentaje del confórmero syn-anti de CF₃C(O)OSO₂CF₃ estimado a partir de las intensidades relativas de bandas IR seleccionadas del espectro FTIR de matriz Ar de TTFA. I) utilizando la relación de los coeficientes de absorción de las bandas involucradas cuando las concentraciones de los dos confórmeros se vuelven iguales después del proceso de randomización (en este caso, irradiación UV-visible de banda ancha de la matriz durante 50 min); II) mediante el uso de los coeficientes de absorción obtenidos de la aproximación B3LYP/cc-pvtz.

Modo Normal	(% syn-anti) _l	(% syn-anti)⊫
vC=O	59	58
v C-O	71	76
δ ΟΟΟ	63	57

El espectro experimental de fase gaseosa UV-visible se registró en el rango de longitud de onda de 190 a 900 nm (ver **Figura 6.1.7**). Como lo predijeron los cálculos de TD-DFT, la única transición electrónica dentro de este rango, asignada a $lp_pO \rightarrow \pi^*C=O$, exhibe una intensidad tan baja que permanece indetectable.

6.1.4. Conclusiones

En este trabajo, investigamos los confórmeros del triflato de trifluoroacetilo $(CF_3C(O)OSO_2CF_3, TTFA)$ utilizando una combinación experimental de espectroscopias vibracionales (espectroscopia FTIR en fase gaseosa, Raman en fase

$CF_3C(O)OSO_2CF_3$

líquida y FTIR de matriz de Ar) y cálculos de la teoría funcional de densidad. (DFT). Los cálculos de DFT predicen un equilibrio entre dos formas a temperatura ambiente, con el confórmero syn-anti (donde el doble enlace C=O es syn con respecto al enlace simple O-S y el enlace simple C-O es anti con respecto al enlace simple S-C) siendo la forma preferida, seguida por el confórmeros syn-gauche, que tiene una multiplicidad de dos.

TTFA se sintetizó haciendo reaccionar ácido trifluoroacético con ácido tríflico, utilizando pentóxido de fósforo como agente deshidratante. Las condiciones óptimas para evitar productos secundarios se lograron utilizando una proporción de 1:2 entre ácido trifluoroacético y ácido tríflico.

La presencia de los dos confórmeros se detectó experimentalmente en los espectros FTIR de matriz de Ar. La asignación de las bandas FTIR a cada forma se confirmó después de la irradiación UV-visible de banda ancha, ya que se observó un proceso de fotorotamerización. Después de la irradiación, las bandas de la forma más energética aumentaron en intensidad a expensas de las del confórmero más abundante. Se estimó aproximadamente entre el 60% y el 70% del confórmero synanti a temperatura ambiente a partir del espectro de la matriz Ar del TTFA, utilizando dos enfoques diferentes para calcular los coeficientes de absortividad de cada banda del confórmero. En un caso, se supuso que aproximadamente el 50% de cada forma estaba presente una vez que las intensidades relativas alcanzaron un valor constante después de la irradiación de la matriz. Alternativamente, se utilizaron los coeficientes de absortividad calculados con la aproximación B3LYP/cc-pvtz. Demostramos que ambos enfoques conducen a resultados cualitativamente similares y que la espectroscopía FTIR de aislamiento de matriz combinada con irradiación UV-visible es una técnica valiosa para explorar el equilibrio conformacional en triflato de trifluoroacetilo.

6.2. Referencias

- López, S.E.; Restrepo, J.; Salazar, J. Trifluoroacetylation in Organic Synthesis: Reagents, Developments and Applications in the Construction of Trifluoromethylated Compounds. *Curr. Org. Synth.* **2010**, *7*, 414–432.
- Forbus, T.R.; Taylor, S.L.; Martin, J.C. Reactions of the Readily Accessible Electrophile, Trifluoroacetyl Triflate: A Very Reactive Agent for Trifluoroacetylations at Oxygen, Nitrogen, Carbon, or Halogen Centers. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4156– 4159.
- 3. Kiselyov, A.S.; Harvey, R.G. Acylation of Activated Aromatic Substrates under Mild Conditions with (RCO)₂O/Me₂S/BF₃. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *23*, 4005–4008.
- 4. Maas, G.; Stang, P.J. Dication disulfides by reaction of thioureas and related compounds with trifluoromethanesulfonic anhydride. The role of triflic anhydride as an oxidizing agent. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1606–1610.
- 5. Michalak, R.S.; Martin, J.C. Persulfonium salts: The reaction of a difluoropersulfurane with Lewis acids. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5921–5923.
- Della Védova, C.O.; Downs, A.J.; Novikov, V.P.; Oberhammer, H.; Parsons, S.; Romano, R.M.; Zawadski, A. Fluorocarbonyl Trifluoromethanesulfonate, FC(O)OSO₂CF₃: Structure and Conformational Properties in the Gaseous and Condensed Phases. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4064–4071.
- Della Védova, C.O.; Downs, A.J.; Moschione, E.; Parsons, S.; Romano, R.M. Chlorocarbonyl Trifluoromethanesulfonate, CIC(O)OSO₂CF₃: Structure and Conformational Properties in the Gaseous and Condensed Phases. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 8143–8149.
- Trautner, F.; Della Védova, C.O.; Romano, R.M.; Oberhammer, H. Gas phase structure and conformational properties of chlorocarbonyl trifluoromethanesulfonate, CIC(O)OSO₂CF₃. *J. Mol. Struct.* **2006**, 784, 272–275.
- Romano, R.M.; Moreno Betancourt, A.; Della Vedova, C.O.; Zeng, X.; Beckers, H.; Willner, H.; Schwabedissen, J.; Mitzel, N.W. Preparation and properties of chlorosulfuryl chloroformate, CIC(O)OSO₂Cl. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 14834–14842.
- Della Védova, C.O.; Mack, H.G. A matrix photochemistry study on (fluorocarbonyl) sulfenyl bromide: The precursor of sulfur bromide fluoride. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 948–950.
- Tamone, L.M.; Picone, A.L.; Romano, R.M. New insights into the Ar-matrixisolation FTIR spectroscopy and photochemistry of dichloroacetyl chloride, CIC(O)CHCl₂: Influence of O₂ and comparison with gas-phase photochemistry. *J. Photochem. Photobiol.* **2021**, 6, 100019.
- Bava, Y.B.; Cozzarín, M.V.; Della Védova, C.O.; Willner, H.; Romano, R.M. Preparation of FC(S)SF, FC(S) SeF and FC(Se)SeF through matrix photochemical reactions of F₂ with CS₂, SCSe, and CSe₂. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2021**, 23, 20892–20900.
- 13. Romano, R.M.; Della Vedova, C.O.; Downs, A.J.; Greene, T.M. Matrix Photochemistry of *syn*-(Chlorocarbonyl) sulfenyl Bromide, *syn*-CIC(O) SBr:

CF₃C(O)OSO₂CF₃

Precursor to the Novel Species *anti*-CIC(O)SBr, *syn*-BrC(O)SCI, and BrSCI. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5794–5801.

- 14. Forbus, T.R.; Martin, J.C. Trifluoroacetyl Triflate: An Easily Accessible, Highly Electrophilic Trifluoroacetylating Agent. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 313–314.
- Taylor, S.L.; Forbus, T.R.; Martin, J.C. Trifloroacetyl Triflate: Acetic Acid, Trifluoro-, Anhydride with Trifluoromethanesulfonic Acid. *Organic Syntheses*; Kende, A.S., Freeman, J.P., Eds.; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2003; p. 217.
- 16. Taylor, S.L.; Forbus, T.R., Jr.; Martin, J.C. Trifluoroacetyl Triflate. Org. Synth. **1986**, 64, 217.
- Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; et al. *Gaussian 09, Revision A.02*; Gaussian, Inc., Wallingford, UK, 2016.
- 18. Perdew, J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- 19. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- 20. Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- 21. Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- Glendening, E.D.; Devin, M.H.; Weinhold, F. Natural Bond Orbital Analysis of chemical structure, spectroscopy, and reactivity: How it works. In *Comprehensive Computational Chemistry*, 1st ed.; Yáñez, M., Boyd, R.J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2024; pp. 406–421.
- 23. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464.
- 24. Scuseria, G.E.; Frisch, M.J. An efficient implementation of time-dependent densityfunctional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 8218–8224.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

7. Conclusiones generales

En este trabajo de Tesis doctoral se utilizaron principalmente técnicas espectroscópicas, FTIR en fase gaseosa y Raman en fase líquida, para el seguimiento de reacciones in-situ incluyéndose la técnica de aislación de las especies en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas (FTIR en matriz de Ar). Los estudios de fotoquímica para algunos de los compuestos estudiados se realizaron mediante el aislamiento de las especies en matrices y su posterior irradiación. Además, como técnica de rutina, fue indispensable para la manipulación de las sustancias utilizadas el manejo de líneas de vacío. Para la interpretación de los resultados experimentales, fue necesario en gran medida el aprendizaje de la realización de cálculos computacionales. Los reportes bibliográficos también fueron una alternativa confiable para la interpretaciones y asignación de los resultados. Idear y optimizar las estrategias de síntesis presentadas en el Capítulo 3, fue clave para poder interpretar y proponer los distintos mecanismos de las reacciones estudiadas, principalmente en el Capítulo 4.

Habiendo adquirido la experiencia anteriormente mencionada como la base de este trabajo, se llevaron a cabo un estudio in-situ de la reacción entre compuestos del tipo XC(O)SY donde X = -F, -Cl, -OCH₃ e Y= -Cl, -SCl y sales inorgánicas mediante reacciones heterogéneas gas-sólido, líquido-sólido y reacciones denominadas "en vuelo". Del análisis de los resultados experimentales obtenidos, se encontró que la implementación de una reacción y los productos formados son aspectos fundamentales que se ven afectados tanto por la forma en que se sintetizan (estrategias de síntesis: reacciones "en vuelo", heterogéneas gas-sólido y heterogéneas líquido-sólido) así como también, de la naturaleza del grupo X e Y en el reactivo de partida. Es decir, como resulta esperado, el mecanismo depende además de la naturaleza del compuesto XC(O)SCI. Por ejemplo, la reacción del reactivo $CH_3OC(O)SCI$ con la sal AgOSO₂CF₃ forma el compuesto $CH_3OSO_2CF_3$ y ocurre con eliminación de CO₂ y OCS. Mientras que cuando se utiliza el reactivo CIC(O)SCI, el producto principal obtenido mediante las estrategias de síntesis: heterogéneas gassólido y heterogéneas líquido-sólido, es el compuesto CIC(O)OSO2CF3 con detección de la especie S₈ mediante seguimiento en Raman. No obstante, cuando la misma reacción es ensayada siguiendo la estrategia de síntesis "en vuelo" el principal producto obtenido es el disulfuro, CIC(O)SSC(O)CI. De modo que, las técnicas utilizadas y las estrategias de síntesis propuestas permitieron el estudio y seguimiento de reacción para plantear los posibles mecanismos de reacción.

Conclusiones generales

Las reacciones pudieron seguirse a partir de tiempos superiores a los 3 minutos hasta largos tiempos de reacción, gracias a que las condiciones de vacío se mantenían en los sistemas aún pasados días de reacción. Esta certeza nos indica que productos secundarios debido al aire y humedad ambiente eran evitados. Debe señalarse que no sé logro la detección de intermediarios de reacción y proponemos, dada las condiciones experimentales que este hecho se debe a que existe un intermediario de reacción que se consume dentro de los 3 minutos en los que no nos resultó posible, mediante nuestros sistemas, medir la evolución de los reactivos en su pasaje a productos de reacción. En este trabajo se plantearon posibles mecanismos de reacción y se realizaron los cálculos teóricos correspondientes a los posibles intermediarios formados a fin de comparar con los datos vibracionales obtenidos experimentalmente. (Capítulo 4).

Así mismo, la especie CH₃OSO₂CF₃ fue en efecto, y de forma inesperada sintetizada a partir de la reacción entre CH₃OC(O)SCI y AgOSO₂CF₃(Capítulo 4). Se realizaron cálculos teóricos de la misma y mediante la implementación de la técnica de matrices y posterior fotoquímica para la evaluación experimental de la especie CH₃OSO₂CF₃. Es así como se pudo aportar datos vibracionales complementarios a los ya conocidos para esta especie.

Por otra parte, se sintetizó y optimizó el compuesto CIC(O)SSCI mediante el seguimiento de reacción por espectroscopia Raman. La síntesis de este compuesto fue necesaria para su utilización como reactivo en las reacciones estudiadas en el Capítulo 5. Con el mismo fin, se sintetizó la sal AgNCO mediante un protocolo de síntesis reportado.

En el caso de detección de productos finales desconocidos para las reacciones entre CIC(O)SSCI y AgNCO (Capítulo 5) se realizó la síntesis, llevada a cabo mediante distintas estrategias y cambios en las variables de tiempo de reacción y temperatura. Se confirmó así la aparición de productos secundarios de reacción en fase gaseosa: CO₂, HNCO y OCS. Se infiere la formación de la especie CIC(O)SSNCO como producto principal, encontrado en baja proporción en la fase líquida mediante seguimiento Raman. Se realizaron cálculos teóricos para esta especie y se presenta su análisis teórico mediante cálculos computacionales. Además, se propone un posible mecanismo de reacción.

De igual manera, siguiendo con la familia de los compuestos $XC(O)OSO_2CF_3$, se sintetizó la especie $CF_3C(O)OSO_2CF_3$ (Capítulo 6), partiendo de $CF_3C(O)OH$ y CF_3SO_3H . El principal desafío fue su purificación a fin de separar el compuesto de los

Conclusiones generales

productos secundarios de reacción, las especies CF₃C(O)OC(O)CF₃ y CF₃SO₂OSO₂CF₃. Se encontraron las condiciones óptimas para evitar productos secundarios y se lograron utilizando una proporción de 1:2 entre ácido trifluoroacético y ácido tríflico. Se realizó de forma exhaustiva el estudio teórico (cálculos de la teoría funcional de densidad (DFT) y análisis NBO) que se utilizó como complemento para el análisis conformacional a partir de los datos obtenidos experimentalmente utilizando una combinación de espectroscopias vibratorias experimentales (espectroscopia FTIR en fase gaseosa, Raman en fase líquida y FTIR de matriz de Ar).

7.1. Perspectivas a futuro

A raíz de este trabajo de Tesis doctoral, surge un grupo de moléculas, cuyo interés por ser estudiadas aparece como derivación de este trabajo.

Una puede ser la continuación del estudio de la especie CIC(O)SSNCO cuya ruta de síntesis fue planteada a lo largo del Capítulo 5 y cuyo principal desafío a futuro constituye en lograr su aislamiento y posteriores medidas como complemento a los estudios de este trabajo: IR en fase líquida, ¹H-RMN, etc.

Otra molécula para profundizar su estudio es la especie anhídrida CF₃SO₂OSO₂CF₃ la cual aparece a lo largo de esta Tesis como producto secundario de reacción y de la cual no hay reportes confiables de sus espectros vibracionales, mucho menos aún un estudio teórico y completo de sus conformaciones. Se infiere que el estudio sugerido sería muy bien acompañado por experiencias con la técnica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas y posterior fotoquímica.

Y finalmente, como ya se mencionó brevemente en el Capítulo 4, los compuestos que contienen enlaces di-sulfuros constituyen un campo muy amplio e interesante para estudiar, desde sus obtenciones hasta sus aplicaciones en la química sintética.

La química del flúor y sus compuestos fluorados continúa siendo un amplio y rico campo de estudio a explorar.

7.2. Artículos publicados en revistas y trabajos en eventos C-T publicados

 Título del trabajo: Conformational Analysis of Trifluoroacetyl Triflate, CF₃C(O)OSO₂CF₃: Experimental Vibrational and DFT Investigation

Autor: Spaltro Agustín, Melina G. Peluas, Carlos O. Della Védova, Rosana M. Romano

Enviado: Abril de 2024

Publicado: Junio de 2024

Nombre de la revista: Spectroscopy Journal

Volumen: 2 (2)

Referato: Sí

DOI: 10.3390/spectroscj2020005

Sitio: https://www.mdpi.com/2813-446X/2/2/5

• Nombre del evento: "Jornada de becarias y becarios 2023"

Título del trabajo: "Estrategias sintéticas y seguimiento de reacciones entre compuestos que contienen el grupo XC(O)S- y sales inorgánicas"

Autor: Melina Peluas, Rosana Romano y Della Védova Carlos

Año de realización del mismo: **30 y 31 de Octubre de 2023**

Lugar: CEQUINOR, La Plata (Argentina)

Responsable: Comisión de Eventos, Prensa y Difusión de CEQUINOR Dra. Rosana M. Romano, Directora de CEQUINOR

Indicar si es Resumen o Trabajo completo publicado en Actas del Congreso: **Trabajo** y **Poster**

• Nombre y lugar del evento: Jornada de Química Inorgánica "Prof. Dr. Pedro J. Aymonino".

Título del trabajo: "ALTERNATIVAS SINTÉTICAS PARA EL ESTUDIO DE MECANISMOS DE REACCIÓN"

Autor: **Melina Peluas, Agustín Spaltro, Rosana Romano y Della Védova Carlos** Año de realización del mismo: **17 y 18 de Noviembre de 2022**

Lugar: CCT- CONICET La Plata

Indicar si es Resumen o Trabajo completo publicado en Actas del Congreso: Trabajo y Póster

• Nombre del evento: "Jornada de becarias y becarios 2021"

Título del trabajo: "Nuevas estrategias experimentales para el estudio de mecanismos de reacción"

Autor: Melina Peluas, Rosana Romano y Della Védova Carlos

Año de realización del mismo: 29 y 30 de Noviembre de 2021

Lugar: Encuentro virtual, La Plata (Argentina)

Responsable: Dr. Lucas S. Rodríguez Pirani, Comisión de Eventos, Prensa y Difusión de CEQUINOR

Dra. Rosana M. Romano, Directora de CEQUINOR

Indicar si es Resumen o Trabajo completo publicado en Actas del Congreso: **Trabajo** y **Poster**

 Nombre del evento: "EBEC" Encuentro virtual de Becaries UNLP 2020
Título del trabajo: Estudio de mecanismos de reacciones sólido-líquido y sólidovapor mediante métodos espectroscópicos *in-situ* Autor: Melina Pelúas, Rosana Romano y Della Védova Carlos
Año de realización del mismo: 12 de noviembre de 2020
Lugar: Encuentro virtual, La Plata (Argentina)
Responsable: Secretaría de Ciencia y Técnica, UNLP
Indicar si es Resumen o Trabajo completo publicado en Actas del Congreso:
Resumen (e-Póster) y video de 3 minutos de duración

• Nombre y lugar del evento: Jornada de Química Inorgánica "Prof. Dr. Pedro J. Aymonino".

Año de realización del mismo: 20 de Noviembre de 2019 Lugar: CEQUINOR (UNLP-CONICET-asociado con la CIC) Asistido

• Nombre del evento: Encuentro Becarios 2018

Título del trabajo: **Reacciones de compuestos sulfenilcarbonílicos con triflato de plata en diferentes condiciones**

Autor: Melina Pelúas, Rosana Romano

Año de realización del mismo: 27 de noviembre de 2018

Lugar: Edificio de Presidencia y Sede Karakachoff, UNLP (Av. 7 Nº 776 e/ 47 y 48) - La Plata

Responsable: Secretaría de Ciencia y Técnica UNLP

Indicar si es Resumen o Trabajo completo publicado en Actas del Congreso: **Resumen**

7.3. Cursos de posgrado realizados en el marco del presente trabajo doctoral

Nombre: Taller Vitroplastía

"Taller básico teórico y práctico de Vitroplastía"

Fecha de dictado: septiembre de 2023

Asistido o aprobado: Asistido

Institución: Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas, CEQUINOR

Responsable: Dra. Rosana Romano, Vitroplasta Noelia Boran CONICET -UNLP -CEQUINOR

Carga horaria: 8 horas totales

Nombre: Curso de Posgrado

"Método de Rietveld aplicado a Difracción de Rayos X de Polvos"

Fecha de dictado: 12 al 16 de Septiembre de 2022

Fecha de aprobación: **10 de Marzo de 2023**

Asistido o aprobado: Asistido Calificación: 9 (nueve)

Institución: Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas, CETMIC

Responsable: Lic. María Susana Conconi, Lic. Matias R. Gauna – CONICET-UNLP, Dr. Ing. Matias Stabile- CONICET -UNLP , Dr. Diego Richard -. CONICET -UNLP

Carga horaria: 40 horas totales

Nombre: Curso de Posgrado

"Espectroscopía Infrarroja. Fundamentos y Aplicaciones"

Fecha de aprobación: 18 de Marzo de 2022

Asistido o aprobado: Aprobado Calificación: 9 (nueve)

Institución: Universidad de la Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y

Naturales

Responsable: Prof. Dra. Marta Maier

Carga horaria: 40 horas totales

Nombre: Curso de Posgrado

"Validación de metodologías cromatográficas para análisis de residuos y contaminantes en Alimentos"

Fecha de aprobación: 03 de Agosto al 28 Septiembre de 2021

Asistido o aprobado: Aprobado

Institución: Instituto Nacional de Tecnología Industrial, INTI Responsable: Lic. Fabrizio Straccia; Lic. Juliana Erika Vajda; Lic. Pablo Facundo Sánchez

Carga horaria: 30 horas totales

Nombre: Curso de Posgrado

"Tópicos en Espectrometría de Masa"

Fecha de aprobación: 24/09/2020

Asistido o aprobado: Aprobado Calificación: 9 (nueve)

Institución: Universidad de la Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Responsable: Prof. Dra. Rosa Erra- Balsells

Carga horaria: 60 horas totales

Nombre: Curso de Posgrado

"Diseño lógico de moléculas orgánicas"

Duración: Mayo-Julio del 2020

Asistido o aprobado: Aprobado

Institución: Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas

Responsable: Prof. Dr. Pedro A. Colinas

Carga horaria: 45 horas totales

Nombre: Curso de Posgrado

"Matemáticas para la ciencia de imágenes: M4IS.""

Duración: 02 y el 06 de diciembre de 2019

Asistido o aprobado: Asistido

Institución: Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas

Responsable: Prof. Dra. Alejandra Vahnovan.

Carga horaria: 60 horas totales

Nombre: Curso de Posgrado "Tópicos selectos de la resonancia magnética"

Duración: 21/11 al 27/11 de 2019

Asistido o aprobado: Aprobado Calificación: 10 (diez)

Institución: Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas

Responsable: Prof. Dr. Carlos O. Della Védova

Carga horaria: 20 horas totales

Nombre: **Curso de Posgrado "Universidad y Compromiso Social"** Duración: **Primer semestre de 2019** Asistido o aprobado: **Aprobado** Calificación: **10 (diez)** Institución: **Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas** Responsable: **Prof. Dr. Alberto F. Pasquevich** Carga horaria: **70 horas totales**







