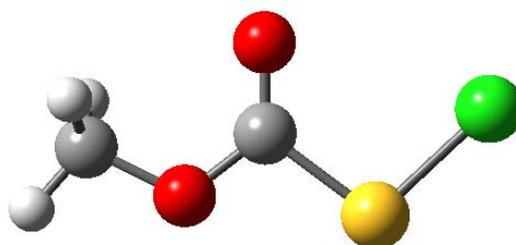


**5. CLORURO DE METOXICARBONILSULFENILO,
CH₃OC(O)SCI**



5.1 Motivación

A lo largo de la segunda mitad del siglo pasado, los cloruros de carbonilsulfenilo, compuestos de fórmula general XC(O)SCl, fueron objeto de una considerable atención que abarcó la síntesis de varios derivados, el estudio de propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas y la búsqueda de posibles aplicaciones en la industria química y farmacéutica. El compuesto de partida utilizado para la síntesis de cloruros de carbonilsulfenilos es generalmente ClC(O)SCl. Esta molécula es bifuncional, con dos centros electrofílicos: los átomos de azufre y carbono [1]. Mediante reacciones con nucleófilos fuertes del tipo XH, ClC(O)SCl puede sufrir sustituciones en el átomo de carbono carbonílico y generar los correspondientes derivados XC(O)SCl [2]. Esta estrategia sintética fue utilizada largamente por el Dr. A. Haas, dando lugar a la síntesis de una variedad muy importante de compuestos sulfenilcarbonílicos [3, 4]. A partir del año 1980, en el laboratorio de química inorgánica de La Plata, se estudiaron con profundidad las propiedades espectroscópicas de dos miembros de esta familia de compuestos, ClC(O)SCl y el derivado fluorado, FC(O)SCl [5]. Durante una estadía posdoctoral en el grupo de trabajo del Dr. Haas (Universidad de Bochum, Alemania), el Dr. Della Védova sintetizó nuevas sustancias y dio comienzo al estudio sistemático de la estructura y las propiedades vibro-conformacionales de esta familia de compuestos [6].

Desde el punto de vista de la estructura y conformación molecular, es bien conocido que moléculas del tipo XC(O)SY, pueden presentar dos conformeros estables alrededor del grupo -C(O)SY, siendo ambas formas planas, caracterizadas por valores de ángulos diedro $\delta(\text{C(O)}-\text{SY}) = 0^\circ$ y $\delta(\text{C(O)}-\text{SY}) = 180^\circ$, llamadas *syn* y *anti*, respectivamente. En la Figura 5.1 se muestra una representación esquemática de ambas formas.

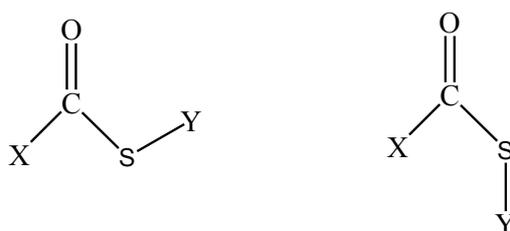


Figura 5.1. Representación esquemática de las formas *syn* (izquierda) y *anti* (derecha) para especies XC(O)SY

Para el caso particular de moléculas del tipo XC(O)SCL pueden encontrarse en la literatura varios estudios estructurales y conformacionales. Por ejemplo, el ClC(O)SCL fue estudiado utilizando la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa. La curva de distribución radial fue interpretada teniendo en cuenta una composición conformacional mayoritaria de la forma *syn*, mientras que no pudo descartarse un aporte de una segunda forma en equilibrio, presumiblemente la conformación *gauche* [7].

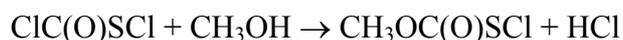
Por su parte, el análisis de las curvas de distribución radial obtenidas en experiencias de difracción de electrones en fase gaseosa para FC(O)SCL, conjuntamente con el uso de cálculos químico cuánticos, arrojaron un valor de $\Delta G^0 = G^0_{\text{anti}} - G^0_{\text{syn}} = 1,2(3) \text{ kcal mol}^{-1}$. Este valor mostró un muy buen acuerdo con el deducido a partir de medidas de espectros infrarrojo de la sustancia diluida en matrices de argón a temperaturas criogénicas ($\Delta G^0 = 1,4(1) \text{ kcal mol}^{-1}$) [8]. A la luz de estos resultados, se recalcularon las curvas obtenidas para ClC(O)SCL, resultando en la presencia casi exclusiva del conformero *syn*, con una pequeña contribución de la forma *anti* (1(3)%) [9].

El BrC(O)SCL fue obtenido mediante irradiación en matrices de argón de una muestra de ClC(O)SBr, encontrándose una preferencia conformacional hacia la forma *syn* [10]. Finalmente, el CF₃C(O)SCL mostró poseer una estructura con un plano de simetría, estando presente a temperatura ambiente sólo la forma *syn* [11].

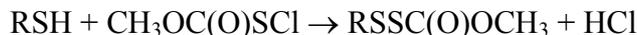
Dentro de esta familia de compuestos, las propiedades conformacionales de cloruro de metoxycarbonilsulfenilo; CH₃OC(O)SCL permanecen desconocidas. A pesar del considerable número de compuestos sulfenilcarbonílicos que han sido objeto de estudios, las propiedades estructurales y conformacionales no se encuentran sistematizadas. Por ejemplo, no existe una comprensión acabada acerca de la preferencia mostrada hacia la adopción de la forma *syn* y de la razón por la cual sólo algunos compuestos poseen una contribución de la forma menos estable. En este trabajo de tesis doctoral se encaró el estudio de CH₃OC(O)SCL, buscando aportar evidencias para obtener una sistematización de resultados en la serie de compuestos XC(O)SCL.

5.2 Introducción

La síntesis de CH₃OC(O)SCl involucra el ataque nucleofílico de metanol, CH₃OH sobre el átomo de carbono de ClC(O)SCl. Las condiciones de reacción son suaves y se lleva a cabo utilizando éter como solvente a temperatura ambiente [12]. El proceso de síntesis puede representarse por la siguiente reacción:



El CH₃OC(O)SCl es un compuesto muy utilizado para síntesis químicas en las cuales se aprovecha la facilidad que presenta esta sustancia para formar disulfuros en presencia de tioles [13]. En particular, el derivado sustituido con ¹³C, ¹³CH₃OC(O)SCl, ha sido utilizado para verificar la presencia y ubicación de enlaces disulfuro en proteínas reducidas presentes en la clara de huevo [14, 15]. El compuesto ha sido utilizado en la desprotección de grupos funcionales análogos de la cisteína [16] y en la síntesis de disulfuros terciarios no-simétricos envolviendo penicil-amina [17]. En la reacción con tioles, el CH₃OC(O)SCl conduce a la formación de un enlace disulfuro del tipo RS–SC(O)OCH₃ (tiocarbonato sulfenílico), donde R puede ser un grupo orgánico de complejidad diversa:



El grupo –SSC(O)O– resultó ser estable para una amplia gama de sustituyentes R. Más aún, es remarcable que este tipo de compuestos reacciona a temperatura ambiente con tioles; R'SH, de una manera cuantitativa y limpia para generar disulfuros asimétricos de acuerdo con la siguiente reacción [18]:



Este esquema de reacción es ampliamente utilizado para la síntesis de disulfuros asimétricos de interés biológico [19, 20]. Recientemente se reportó la formación de puentes trisulfuros en polipéptidos como la oxitocina mediante tratamientos químicos en solución y en fase sólida utilizando CH₃OC(O)SCl como reactivo principal [21].

Adicionalmente, como fue reportado por Barany [22], la sustancia mostró poseer una gran versatilidad para la síntesis de polisulfuros de fórmula general (CH₃OC(O))₂S_n, n= 1-9.

El cloruro de metoxycarbonilsulfenilo, CH₃OC(O)SCl, es una sustancia disponible comercialmente. La muestra utilizada se adquirió a la compañía Aldrich, que comercializa la sustancia asegurando una pureza mayor al 97 %. El producto

comercial se purificó en línea de vacío, mediante repetidas destilaciones del tipo “trampa a trampa”. La pureza final de la muestra se chequeó mediante procedimientos espectroscópicos, que incluyeron medidas del espectro IR de la sustancia gaseosa y de espectros de RMN de ¹H y ¹³C del líquido [22], utilizando (CH₃)₄Si y CDCl₃ como compuestos de referencia y estándar interno, respectivamente.

5.3 Estudio teórico del espacio conformacional

Durante el proceso de purificación de la muestra se detectó la presencia de dos bandas bien definidas en la zona del estiramiento carbonílico en el espectro IR de la sustancia en fase gaseosa. La más intensa de estas bandas se observa a 1779 cm⁻¹, mientras que la otra, de mediana intensidad está centrada en 1733 cm⁻¹. La intensidad relativa de las bandas no mostró variación con la repetición de los procesos de destilación. La presencia y persistencia de estas bandas suscitó de inmediato la cuestión acerca de la posibilidad de la existencia de más de un conformero para la sustancia a temperatura ambiente.

Se realizó una búsqueda de los conformeros estables de CH₃OC(O)SCL mediante la utilización de cálculos computacionales. Se obtuvieron las curvas de energía potencial para la rotación alrededor de los enlaces simples O–C y C–S utilizando la aproximación de los funcionales de la densidad al nivel B3LYP/6-31++G**. La curva obtenida para la variación del ángulo diedro $\delta(\text{C}(\text{O})\text{--SCL})$ se muestra en la Figura 5.2. Se calculó la energía electrónica de la molécula de CH₃OC(O)SCL resultante de optimizar los restantes parámetros geométricos para un ángulo diedro $\delta(\text{C}(\text{O})\text{--SCL})$ dado. La variación de éste ángulo se produjo en pasos de 30 grados, mientras el ángulo diedro $\delta(\text{CO}\text{--C}(\text{O}))$ se optimizó para valores correspondientes a su conformación syn.

Asimismo en la Figura 5.3 se muestra la curva de energía potencial correspondiente a la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CO}\text{--C}(\text{O}))$ en pasos de 30 grados, optimizando todos los restantes parámetros geométricos, para valores del ángulo diedro $\delta(\text{C}(\text{O})\text{--SCL})$ cercanos a cero (conformación syn).

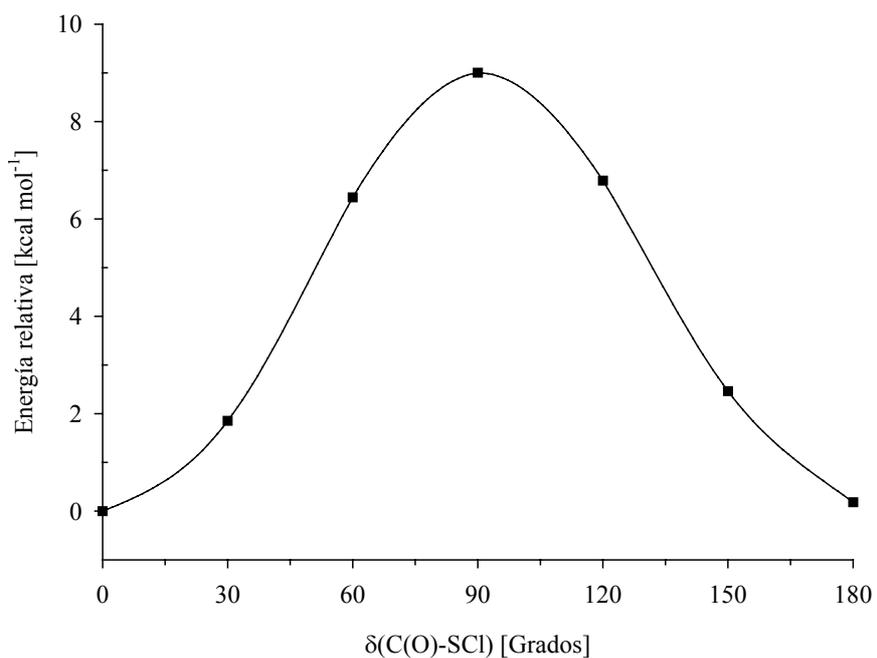


Figura 5.2. Curva de energía potencial de CH₃OC(O)SCl en función de la variación del ángulo diedro δ(C(O)-SCl) calculada con la aproximación B3LYP/6-31++G**

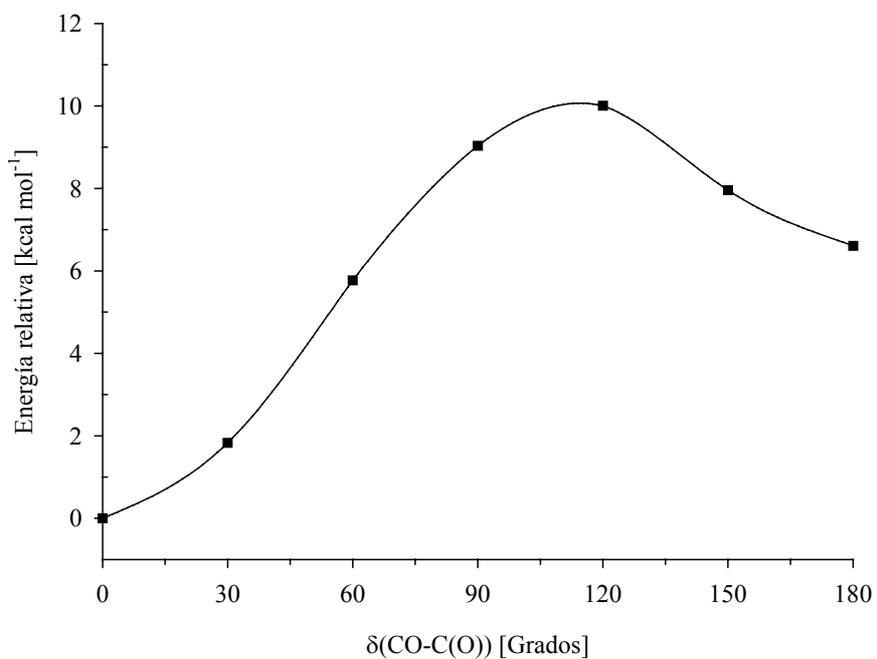


Figura 5.3. Curva de energía potencial de CH₃OC(O)SCl en función de la variación del ángulo diedro δ(CO-C(O)) calculada con la aproximación B3LYP/6-31++G**

A partir de estas curvas se tiene que la molécula CH₃OC(O)SCL puede presentar, al menos, 4 conforméromos con simetría molecular C_s, que corresponden a la combinación de los mínimos de energía de las dos curvas. Estas conformaciones se denominan; de acuerdo a la orientación relativa de los enlaces O–C y C–S: syn-syn ($\delta(\text{CO}-\text{C}(\text{O})) = \delta(\text{C}(\text{O})-\text{SCL}) = 0^\circ$), syn-anti ($\delta(\text{CO}-\text{C}(\text{O})) = 0^\circ$, $\delta(\text{C}(\text{O})-\text{SCL}) = 180^\circ$), anti-syn ($\delta(\text{CO}-\text{C}(\text{O})) = 180^\circ$, $\delta(\text{C}(\text{O})-\text{SCL}) = 0^\circ$) y anti-anti ($\delta(\text{CO}-\text{C}(\text{O})) = \delta(\text{C}(\text{O})-\text{SCL}) = 180^\circ$). Una representación esquemática de estas conformaciones se muestra en la Figura 5.4.

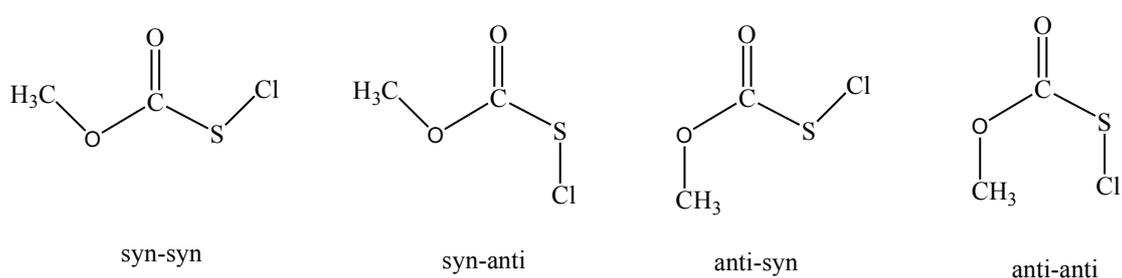


Figura 5.4. Representación esquemática de las posibles conformaciones de CH₃OC(O)SCL, según los mínimos encontrados en las curvas de energía potencial alrededor de los enlaces C(sp³)–O y C(sp²)–S

Para cada una de estas 4 conformaciones se realizó la optimización completa de la geometría y se calcularon los modos normales de vibración a fin de corroborar su naturaleza de mínimo en la hipersuperficie de energía potencial. Así, la conformación anti-anti no resulta ser un conforméromo de CH₃OC(O)SCL, ya que posee una frecuencia imaginaria, posiblemente debido a efectos de repulsión estérica entre el grupo metilo y el átomo de cloro.

Con el fin de arrojar más luz acerca de la estabilidad relativa de estos conforméromos, se realizaron cálculos químico cuánticos complementarios utilizando el mismo funcional de la densidad con diferentes conjuntos de funciones bases, como así también mediante el uso del funcional B3PW91. Además, se obtuvieron los valores de energía para todos los conforméromos utilizando el método HF con el uso de varias funciones bases. Finalmente se realizaron cálculos utilizando teoría de perturbaciones de segundo orden al nivel MP2/6-311G*. Los valores de energía relativa que arrojaron estos métodos se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Energías relativas (kcal mol⁻¹) de las estructuras de CH₃OC(O)SCI representadas en la Figura 5.4, calculadas con diferentes modelos y niveles de aproximación teórica

Método	syn-syn	syn-anti	anti-syn
HF/6-31G*	0,00	1,00	9,56
HF/6-31++G**	0,00	0,90	9,30
HF/6-311++G**	0,00	1,02	9,07
B3LYP/6-31G*	0,00	0,23	7,60
B3LYP/6-31++G**	0,00	0,18	6,61
B3LYP/6-311++G**	0,00	0,35	6,55
B3PW91/6-311++G**	0,00	0,40	6,15
MP2/6-311G*	0,00	1,62	7,33

Todas las aproximaciones utilizadas mostraron acuerdo en cuanto la mayor estabilidad del conformero syn-syn, seguido por el conformero syn-anti y por último el conformero anti-syn. Asimismo, para un mismo método de cálculo, los valores de energía relativa mostraron una variación pequeña con los distintos conjuntos de funciones bases utilizadas. Empero, se observan diferencias importantes cuando se comparan distintos métodos de cálculo. Así, el método HF predice diferencias de energía mayores que los métodos DFT, mientras que los valores encontrados utilizando el método MP2/6-311G* son aún mayores que los predichos por el método HF. Las diferencias calculadas de energías libres de Gibbs estándar, ΔG^0 , entre los distintos conformeros son similares a los valores calculados de energías electrónicas.

Si bien estos resultados muestran un acuerdo cualitativo con lo observado en el espectro infrarrojo, respecto a la posible presencia de más de un conformero a temperatura ambiente, los valores de ΔG^0 obtenidos según los distintos métodos de cálculo utilizados no resultaron concluyentes a la hora de explicar la importancia relativa de los dos conformeros predominantes syn-syn y syn-anti. Con todo, tomando en cuenta el valor promedio para la diferencia de energía libre de Gibbs estándar $\Delta G^0 = G^0_{\text{syn-syn}} - G^0_{\text{anti-syn}}$ obtenido con los modelos de cálculos antes mencionados, cercano a 6 kcal mol⁻¹, se espera que la contribución a las propiedades termodinámicas y espectroscópicas de CH₃OC(O)SCI del conformero anti-syn sea despreciable.

5.4 Estudio vibracional

A fin de profundizar el estudio conformacional de CH₃OC(O)SCl, se llevó a cabo un estudio detallado de su espectro vibracional. Si bien en trabajos de síntesis del compuesto puede encontrarse un listado de las bandas más intensas del espectro IR de la especie en estado líquido [20], estos reportes sólo se utilizaron como un criterio de pureza de la muestra, sin que exista un análisis ni asignación de las bandas.

Con el propósito de realizar un estudio sistemático de las propiedades vibracionales de CH₃OC(O)SCl, se midieron los espectros infrarrojo de transformadas de Fourier entre 4000 y 400 cm⁻¹ de la sustancia en fase gaseosa y diluida en matrices de Argón a temperaturas criogénicas (relación CH₃OC(O)SCl:Ar 1:1000). Asimismo se obtuvo por primera vez el espectro Raman de la sustancia en estado líquido con medidas de polarización. Los espectros de FTIR en fase gaseosa y Raman de CH₃OC(O)SCl líquido se muestran en la Figura 5.5.

Los $3N-6=21$ modos normales de vibración para CH₃OC(O)SCl con simetría molecular plana C_s (en cualquiera de sus conformaciones principales syn-syn o syn-anti) pueden clasificarse como 14 modos en-el-plano (de simetría A') y 7 modos fuera-del-plano (de simetría A''), todos modos infrarrojo y Raman activos. Para la asignación de los modos normales de vibración se realizaron comparaciones con los estudios reportados para las moléculas similares ClC(O)SCl [23, 24] y CH₃OC(O)H [25]. También se estudiaron los valores de frecuencias armónicas fundamentales y la animación de los vectores de desplazamientos obtenidos de los cálculos teóricos. Las medidas de polarización realizadas para el espectro Raman de la sustancia en fase líquida permitieron una asignación confiable de los modos normales de vibración con simetría A'' (despolarizados) y A' (polarizados).

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados experimentales obtenidos, los correspondientes valores de números de onda para los modos normales de vibración calculados al nivel B3LYP/6-31++G** para las conformaciones syn-syn y syn-anti y la asignación de bandas propuesta para el CH₃OC(O)SCl.

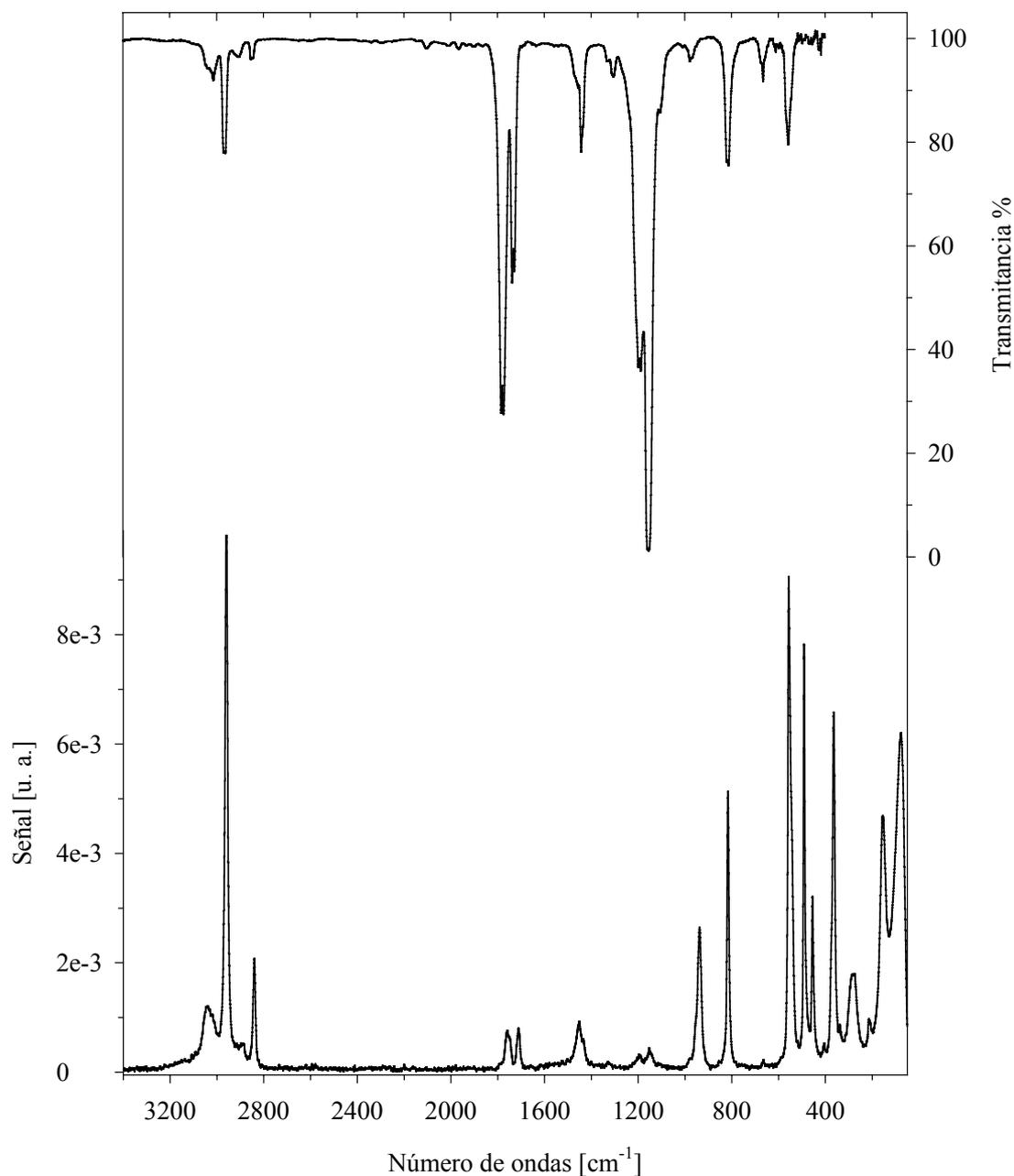


Figura 5.5. Espectros vibracionales de CH₃OC(O)SCI. Trazo superior: espectro FTIR del gas, contenido en una celda de 10 cm de longitud, con ventanas de silicio, presión 8,2 mbar y 1 cm⁻¹ de resolución. Trazo inferior: espectro Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio de 6 mm de diámetro externo, tomado con la línea de excitación de 528,5 nm de un láser de Ar, con 100 mW de potencia y 2 cm⁻¹ de resolución

Tabla 5.2. Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de CH₃OC(O)SCI

Experimental			Teórico ^{d, e}		Simetría/ Asignación/ Descripción aproximada
IR (gas) ^a	Raman (líquido) ^b	IR (matriz Ar) ^c	syn-syn	syn-anti	
3014 (1,9)	3039		3191 (2,4)	3195 (<0,1)	A'/v ₁ /v _{as} (CH ₃)
2850 (1,1)	2840		3073 (5,3)	3076 (4,8)	A'/v ₂ /v _s (CH ₃)
1779(25,5) ^g 1733* ^g	1756p 1712*	1772 1723*	1821 (52,2)	1772 (56,3)	A'/v ₃ /v(C=O)
1454 (5,2)		1465	1499 (2,4)	1497 (2,0)	A'/v ₄ /δ _s (CH ₃)
1302 (1,7)	1329	1435	1488 (1,8)	1489 (1,8)	A'/v ₅ /δ _{as} (CH ₃)
1194 (22)	1196p	1190 1208*	1211 (35,5)	1232 (100)	A'/v ₆ /ρ _s (CH ₃)
1154(100)		1152	1179 (100)	1169 (<0,1)	A'/v ₇ /v _{as} (C–O–C)
977 (1)	937p	954	963 (0,5)	976 (1,6)	A'/v ₈ /δ(C–O–C)
813 (6,2)	816p	812	812 (7,0)	824 (6,1)	A'/v ₉ /δ(O–C=O)
558 (5,2)	555p 547*	562	534 (3,9)	513 (6,4)	A'/v ₁₀ /v(S–Cl)
	489p		481 (0,2)	448 (<0,1)	A'/v ₁₁ /v(S–C)
	363p 374		351 (3,7)	361 (0,9)	A'/v ₁₂ /δ(C–O–C)
	274p		260 (1,5)	268 (2,9)	A'/v ₁₃ /ρ(C–O–CH ₃)
	155p		143 (<0,1)	152 (0,7)	A'/v ₁₄ /δ(C–S–Cl)
2966 (5,7)	2959		3159 (2,4)	3163 (2,2)	A''/v ₁₅ /v _{as} (CH ₃)
1437(5,5)	1452dp	1450	1470 (2,0)	1470 (3,1)	A''/v ₁₆ /δ _{as} (CH ₃)
1159sh	1153dp	1181*	1168 (0,2)	1197 (30,5)	A''/v ₁₇ /ρ _{as} (CH ₃)
666 (1,8)	664dp	665	661 (2,1)	663 (2,2)	A''/v ₁₈ /oop(C=O) ^h
			139 (0,6)	130 (0,4)	A''/v ₁₉ /ρ _{as} (O–CH ₃)
			106 (0,4)	112 (0,2)	A''/v ₂₀ /τ(O–CH ₃)
			82 (0,2)	88 (<0,1)	A''/v ₂₁ /τ(O–C)

^a Los valores relativos de absorbancia en el máximo de la banda se dan en paréntesis; ^b p: polarizada, dp: despolarizada, ^c La posición de las bandas del conformero anti corresponden a una mezcla Ar/CH₃OC(O)SCI depositada manteniendo el dispositivo de deposición de muestra a 220 °C; ^d B3LYP/6-31++G**, ^e En paréntesis se muestra la intensidad relativa respecto al máximo: syn-syn 100 ≡ 544 km mol⁻¹ y syn-anti 100 ≡ 513 km mol⁻¹, ^g Contorno de bandas tipo B; ^h oop: deformación “fuera del plano”. Las bandas marcadas con un * se asignan al conformero syn-anti

Las bandas de mayor intensidad del espectro infrarrojo de CH₃OC(O)SCl en fase gaseosa se deben a los modos normales de vibración ν_3 y ν_7 . El primero de ellos; ubicado a 1779 cm^{-1} , se asigna con toda confianza al modo de estiramiento carbonílico (para ClC(O)SCl $\nu(\text{C}=\text{O})= 1809\text{ cm}^{-1}$ [23]). No obstante se nota claramente la presencia de otra banda en esta zona del espectro, a 1733 cm^{-1} . Se mencionó anteriormente que el interés por el estudio conformacional de CH₃OC(O)SCl se originó en la observación de este par de bandas en la zona correspondiente al estiramiento carbonílico del espectro IR de la sustancia en fase gaseosa. Aún más, un análisis detallado de estas bandas revela un contorno de banda de tipo B para aquella ubicada a frecuencias mayores, mientras que la banda a 1733 cm^{-1} mostró un contorno de banda del tipo híbrido AB. En la Figura 5.6 se muestra la región del estiramiento C=O del espectro infrarrojo de CH₃OC(O)SCl en fase gaseosa registrado a una presión de muestra de 8 mbar. Es sabido que los contornos de banda dependen de los momentos de inercia principales “A” y “B” y que los momentos de inercia son distintos para diferentes conformaciones moleculares.

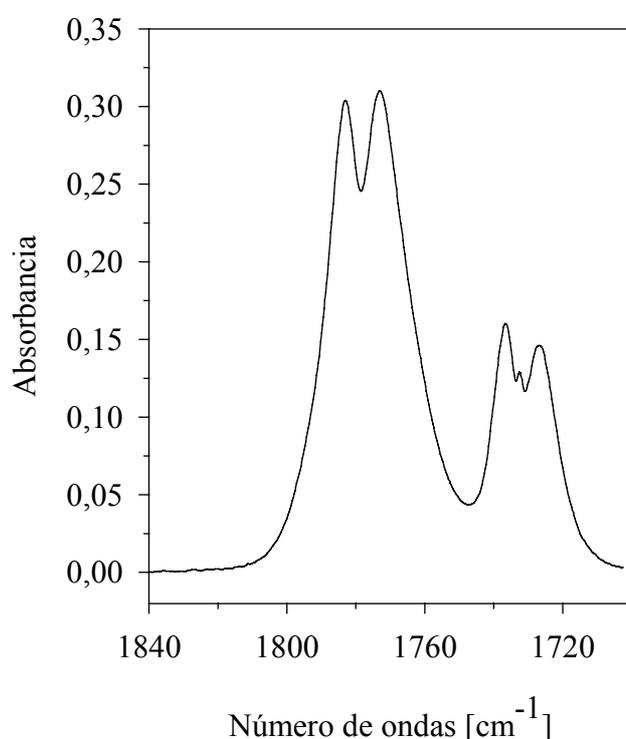


Figura 5.6. Región del espectro infrarrojo correspondiente al modo de estiramiento carbonílico de CH₃OC(O)SCl en estado gaseoso (presión de muestra 8 mbar, camino óptico 10 cm)

El cálculo de los momentos fundamentales de inercia para los conformeros syn-syn y syn-anti mostraron que el contorno de bandas observado en el espectro infrarrojo concuerda con la presencia de estas formas en equilibrio, para las cuales la orientación del oscilador del grupo carbonilo respecto a los principales ejes de inercia resultan en bandas del tipo B y del tipo híbrido AB, respectivamente. En efecto, en la Figura 5.7 se muestran los ejes principales de inercia A y B calculados para los conformeros syn-syn y syn-anti. Los ejes A y B se encuentran en el plano molecular, mientras que el eje C es perpendicular a dicho plano.

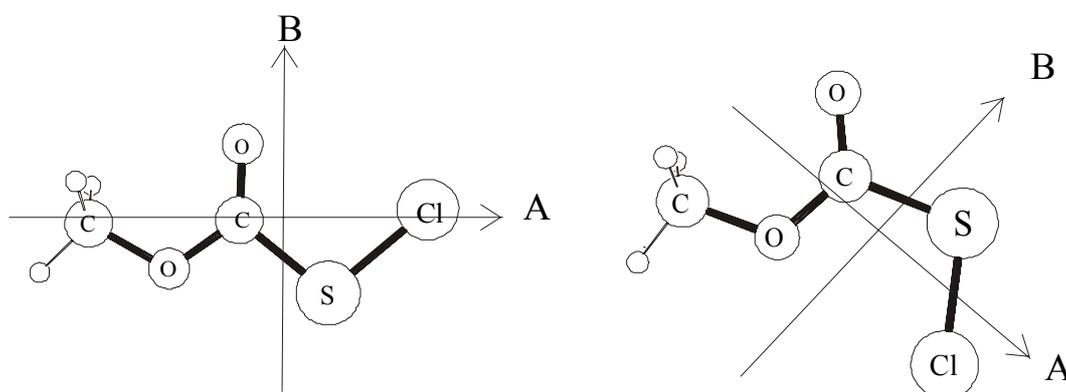


Figura 5.7. Principales ejes de inercia para los conformeros syn-syn (izquierda) y syn-anti (derecha) de CH₃OC(O)SCL

Sobre la base de los cálculos de modos normales de vibración (Tabla 5.2), puede suponerse que los valores del cuadrado del momento de transición para el estiramiento carbonílico de los conformeros syn-syn y syn-anti de CH₃OC(O)SCL son iguales. A partir de la medida de la intensidad integrada de las bandas del espectro infrarrojo puede estimarse la relación de abundancia entre ambos conformeros. Esta relación de áreas arrojó un valor de 0,39 para el espectro medido a temperatura ambiente que; de acuerdo a la relación de Boltzmann, corresponde a un valor de diferencia de energía libre de Gibbs estándar (ΔG^0) de 0,6 kcal mol⁻¹ para el equilibrio entre las conformaciones syn-anti y syn-syn.

El modo ν_7 se asigna a un estiramiento antisimétrico de los enlaces C–O–C en el plano molecular. En el espectro infrarrojo en fase gaseosa aparece como una banda

intensa a 1154 cm⁻¹, solapada con otra ubicada a mayores números de onda, asignada a la deformación simétrica (rocking) del grupo metilo.

El modo de estiramiento característico $\nu(\text{S}-\text{Cl})$ apareció como una banda de baja intensidad a 558 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo, mientras que el espectro Raman muestra una señal muy intensa a 555 cm⁻¹ asignada a este modo. El correspondiente modo de vibración fue reportado para ClC(O)SCl [23] a 552 cm⁻¹. De manera similar, el modo correspondiente a la deformación $\delta(\text{C}-\text{S}-\text{Cl})$ se observa en el espectro Raman del líquido como una banda intensa centrada en 155 cm⁻¹, en buen acuerdo con el valor reportado para este modo en ClC(O)SCl de 159 cm⁻¹ [23].

Tal como fue discutido en párrafos anteriores, la región del estiramiento carbonílico del espectro infrarrojo en fase gaseosa manifiesta la presencia de equilibrio conformacional para CH₃OC(O)SCl. El resto del espectro muestra bandas de absorción relativamente anchas, que dificultan la identificación de otras bandas pertenecientes a la forma menos estable. Así, en vistas de la mejor definición de bandas que generalmente puede lograrse utilizando la técnica de matrices a bajas temperaturas, resulta atrayente el estudio del espectro infrarrojo de la sustancia utilizando esta técnica.

El espectro infrarrojo de la sustancia aislada en una matriz de Ar a 14 K conjuntamente con el espectro calculado para la forma más estable syn-syn se muestra en la Figura 5.8. El espectro infrarrojo de matriz muestra una mejor resolución de bandas que el espectro en fase gaseosa. Además, puede observarse un buen acuerdo entre los rasgos principales del espectro de matrices y el calculado para el conformero syn-syn, con bandas de elevada intensidad en la zona de números de onda comprendida entre 1100 y 1200 cm⁻¹ y en la región del estiramiento carbonílico. Sin embargo, en ambas regiones del espectro, se observa la presencia de una cantidad mayor de bandas en el espectro experimental que las esperadas si se supone la presencia de un conformero único. Más aún, el análisis del espectro y su comparación de los valores de números de onda calculados utilizando métodos químico cuánticos (Tabla 5.2) sugieren la presencia del conformero syn-anti.

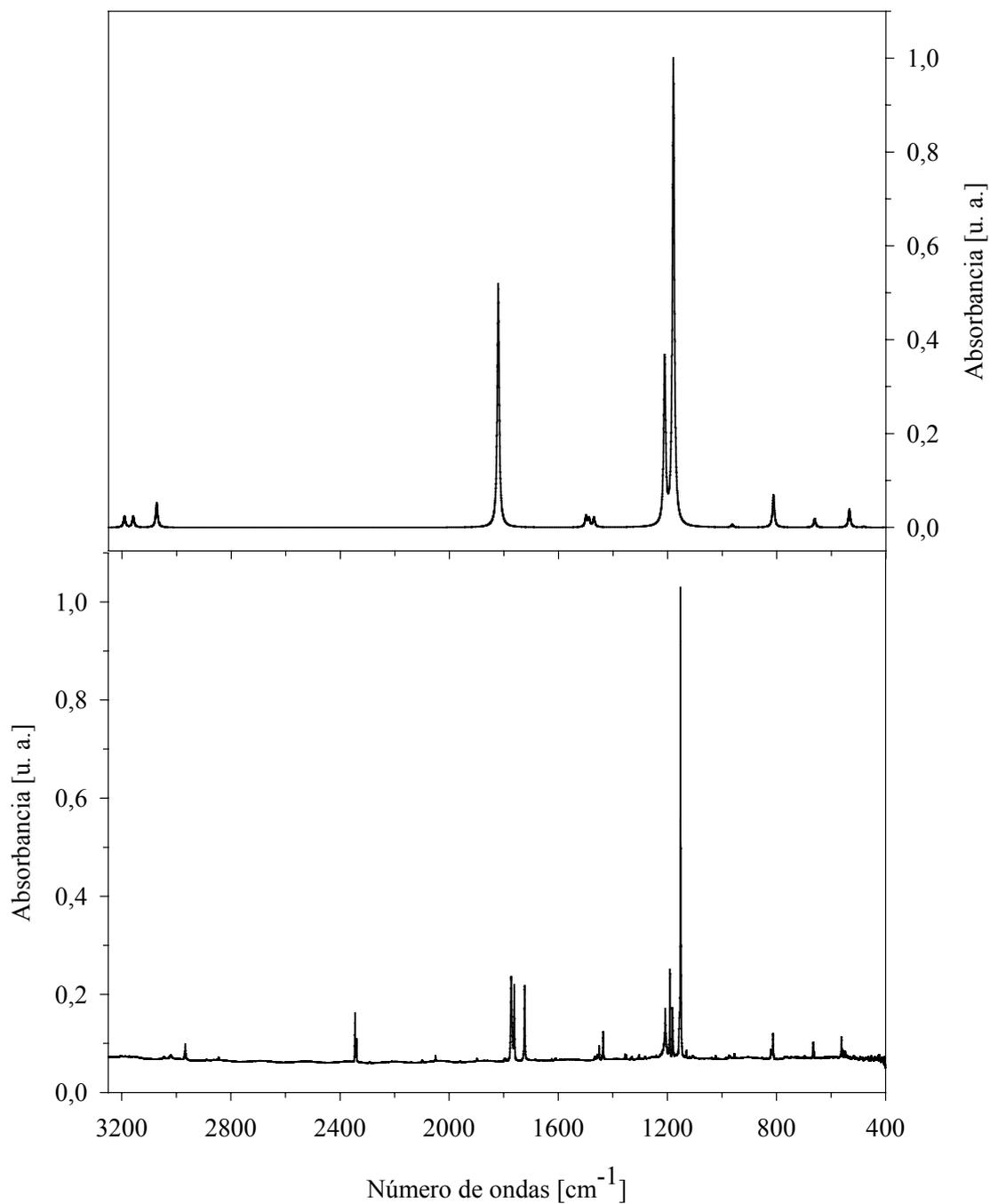


Figura 5.8. Arriba: espectro infrarrojo simulado a partir de los valores teóricos (B3LYP/6-31++G**) obtenidos para el conformero syn-syn CH₃OC(O)SCl. Abajo: espectro FTIR a 15 K de CH₃OC(O)SCl diluido en matriz de argón (relación CH₃OC(O)SCl:Ar= 1:1000) depositado a 300 K

5.5 Espectroscopia FTIR de matrices de argón a distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra

A partir de los comentarios realizados en el párrafo anterior respecto a la presencia de bandas pertenecientes a la forma syn-anti en el espectro infrarrojo de matrices, se llevaron a cabo experiencias utilizando diferentes temperaturas del dispositivo de deposición de muestra. En la Figura 5.9 puede observarse el comportamiento de la intensidad de las bandas de la región del estiramiento carbonílico con el aumento de la temperatura del dispositivo de deposición.

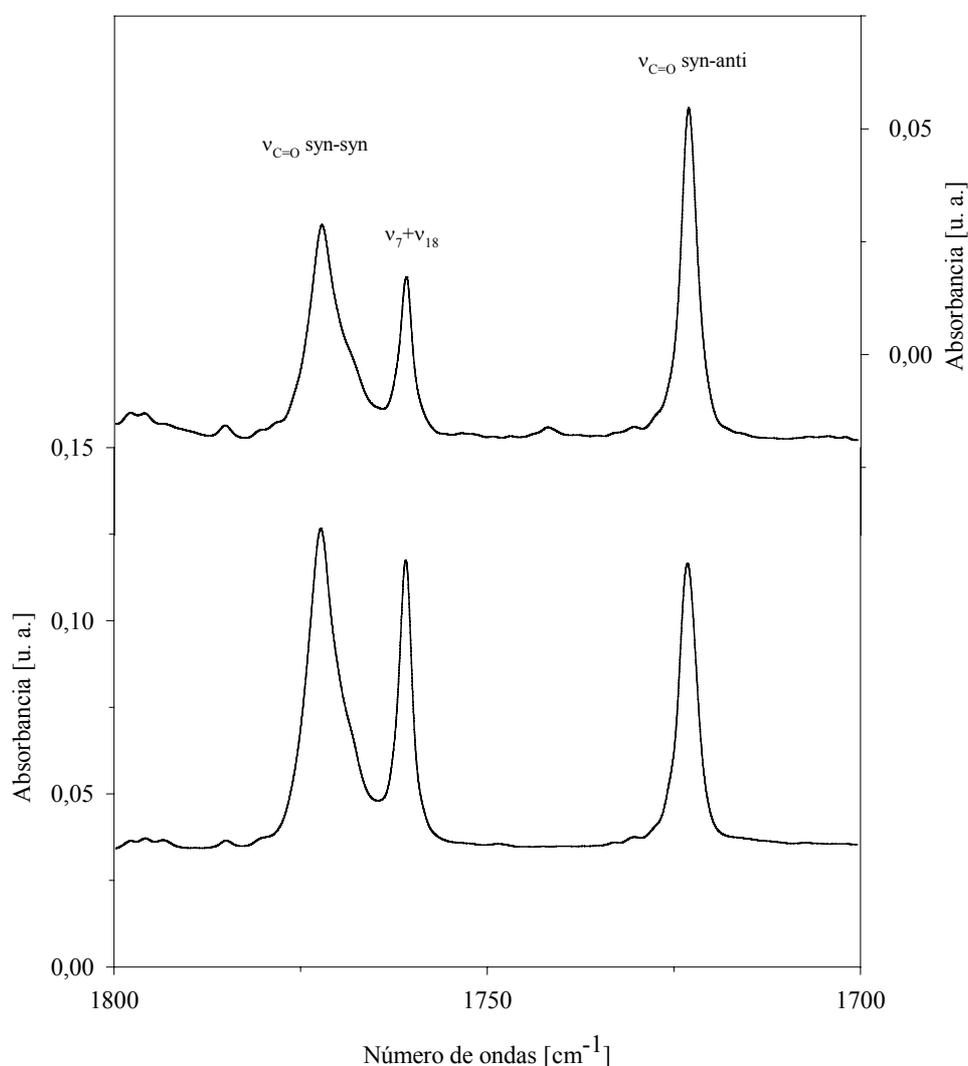


Figura 5.9. Espectro de IR de matrices de CH₃OC(O)SCI diluido en argón (relación 1:1000) en la región de los modos estiramientos ν(C=O) obtenidos para distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra. Arriba: 493 K, Abajo: 300 K

A temperatura ambiente se detecta la presencia de tres bandas de absorción de similar intensidad ubicadas a 1772, 1761 y 1723 cm⁻¹. Con el aumento de temperatura, aquellas a mayores números de onda disminuyen su intensidad, mientras que ocurre lo contrario con la absorción a 1723 cm⁻¹. Debe notarse que la diferencia calculada (B3LYP/6-31++G**) para los números de onda del modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ entre los conformeros syn-anti y syn-syn, $\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) = -49 \text{ cm}^{-1}$, valor que resulta igual al encontrado entre las bandas a 1772 y 1723 cm⁻¹. Por tanto, se asignan estas bandas a los conformeros syn-syn y syn-anti, respectivamente. La tercer banda a 1761 cm⁻¹ puede atribuirse a la combinación de los modos ν_7 y ν_{18} ($1152 \text{ cm}^{-1} + 665 \text{ cm}^{-1} = 1817 \text{ cm}^{-1}$) intensificado por una Resonancia de Fermi con el modo de estiramiento carbonílico del conformero más estable. Por tanto, se espera que esta señal disminuya su intensidad con el aumento de la temperatura de deposición de la mezcla de matriz.

A fin de calcular el valor experimental de la diferencia de entalpía entre ambos conformeros ($\Delta H^0 = H^0_{\text{syn-anti}} - H^0_{\text{syn-syn}}$) se obtuvieron espectros IR de matrices de argón de la sustancia depositada utilizando diferentes temperaturas del dispositivo de deposición de muestra. Se midieron espectros a cuatro temperaturas diferentes de deposición: 20, 110, 220 y 330 °C. En la Figura 5.10 se muestra el gráfico de van't Hoff que se deriva del estudio de las bandas correspondientes al estiramiento carbonílico para ambos conformeros. El valor de ΔH^0 que se obtiene de la pendiente de la mejor recta (regresión lineal mediante el método de cuadrados mínimos) es de 0,68(15) kcal mol⁻¹. Utilizando la diferencia de entropía entre ambos conformeros calculada al nivel de aproximación B3LYP/6-31++G**, $\Delta S^0 = -0,28 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, se obtiene un valor de diferencia de energía libre de Gibbs estándar para ambos conformeros ΔG^0 de 0,76(15).

Mediante estas experiencias pudo corroborarse además, la asignación realizada para las bandas observadas en los espectros de matrices ubicadas a 1208 cm⁻¹ y 1181 cm⁻¹. Ambas bandas mostraron un aumento de sus intensidades relativas -respecto a aquellas asignadas al conformero syn-syn- a medida que se aumentó la temperatura del dispositivo de deposición de muestra, por lo que se respalda la asignación de estas bandas como pertenecientes al conformero syn-anti.

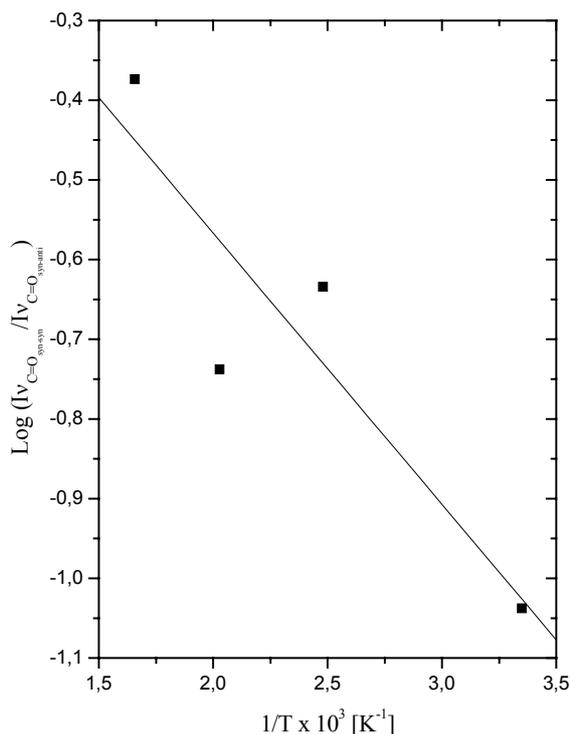


Figura 5.10. Gráfico de van't Hoff derivado de espectros de matrices de CH₃OC(O)SCl para la dependencia de intensidades de las bandas de absorción carbonílicas de las formas syn-syn y syn-anti

5.6 Espectroscopia FT-Raman del líquido a distintas temperaturas

Al igual que el espectro IR, el espectro Raman de la sustancia en fase líquida mostró la presencia de dos bandas en la zona del estiramiento carbonílico, como otra manifestación del equilibrio conformacional de CH₃OC(O)SCl. A fin de tener una mejor comprensión de este equilibrio en la fase líquida, se obtuvieron espectros Raman a diferentes temperaturas de muestra (−50, −20, 0, 20 y 50 °C). A partir de estas medidas se obtuvo el gráfico de van't Hoff mostrado en la Figura 5.11. A partir del análisis de regresión lineal, el valor de ΔH^0 para la interconversión entre las formas syn-syn y syn-anti del CH₃OC(O)SCl en la fase líquida obtenido es de 0,43(4) kcal mol^{−1}.

De esta manera se observa una disminución en el valor de entalpía para la interconversión entre los conformeros en estado líquido respecto a la fase gaseosa. Esta disminución estaría asociada con interacciones moleculares presentes en el líquido que favorecen a la segunda conformación. Estas interacciones serían también

las responsables del corrimiento de la banda correspondiente al estiramiento carbonílico hacia frecuencias menores cuando se comparan los espectros vibracionales de las fases gaseosa y líquida (Tabla 5.2).

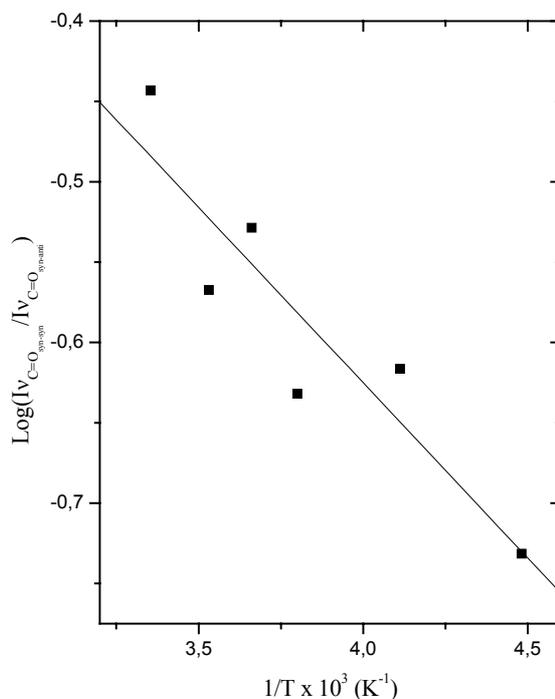


Figura 5.11. Gráfico de van't Hoff derivado de espectros Raman de CH₃OC(O)SCI en estado líquido para la dependencia de intensidades de las bandas carbonílicas de las formas syn-syn y syn-anti

5.7 Estabilidad térmica y fotoquímica en matrices

El CH₃OC(O)SCI es una sustancia relativamente estable, que puede almacenarse por días a temperaturas cercanas a los 8 °C sin que se produzcan cambios en su índice de refracción [22]. De acuerdo con esta estabilidad, en las experiencias de matrices no se encontraron productos de descomposición cuando la muestra fue sometida a un proceso de calentamiento previamente a la deposición.

En la Figura 5.12 se muestra el espectro UV-Visible de la sustancia en fase gaseosa. El espectro mostró la presencia de dos bandas ubicadas a 195 y 288 nm. Mediante la comparación con el espectro UV-Visible de ClC(O)SCI [26], estas bandas fueron asignadas a las transiciones electrónicas $\pi_{\text{C=O}} \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*$ y $lp\pi_{\text{S}} \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*$.

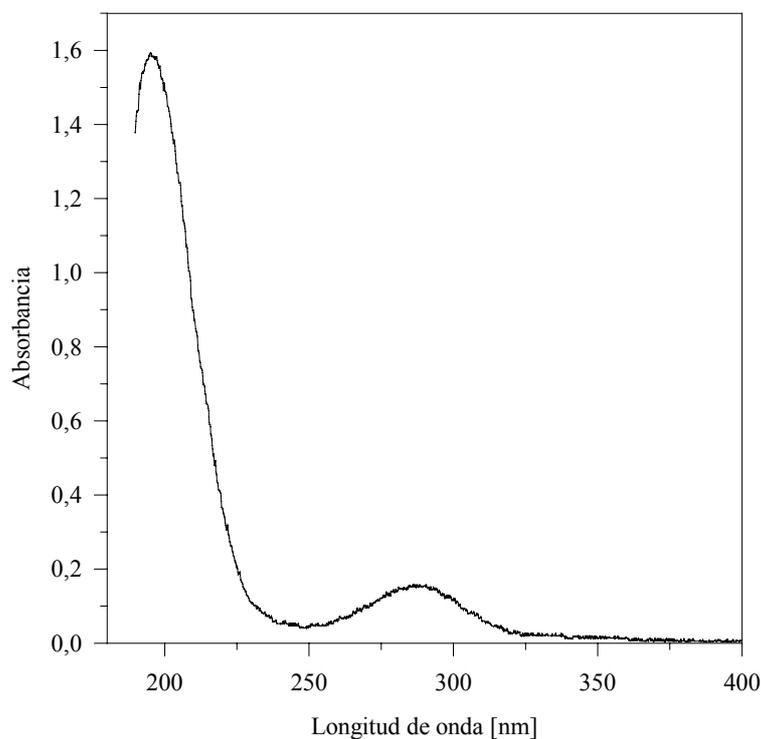


Figura 5.12. Espectro UV-Visible de CH₃OC(O)SCI en fase gaseosa (Presión 8,2 mbar) contenido en una celda con ventanas de cuarzo de 10 cm de camino óptico

A partir de estos resultados, es dable esperar que la sustancia absorba radiación UV-Visible producida por una lámpara de helio de alta presión. Se procedió a la deposición de una nueva matriz de argón y a la irradiación de la muestra con luz UV-Visible de ancho espectro (sin filtros de corte, excepto agua). Se tomaron espectros infrarrojo para tiempos de irradiación correspondientes a 2, 3, 10, 30, 60 y 80 minutos.

En la Figura 5.13 se muestra la zona del espectro infrarrojo correspondiente al estiramiento carbonílico para la muestra sin irradiar y luego de 10 y 80 minutos de irradiación.

En primer lugar se observa un fenómeno de interconversión entre los conformeros syn-syn y syn-anti, evidenciado por un aumento de intensidad de la banda ubicada a 1723 cm⁻¹ y la disminución de las bandas asignadas al conformero syn.

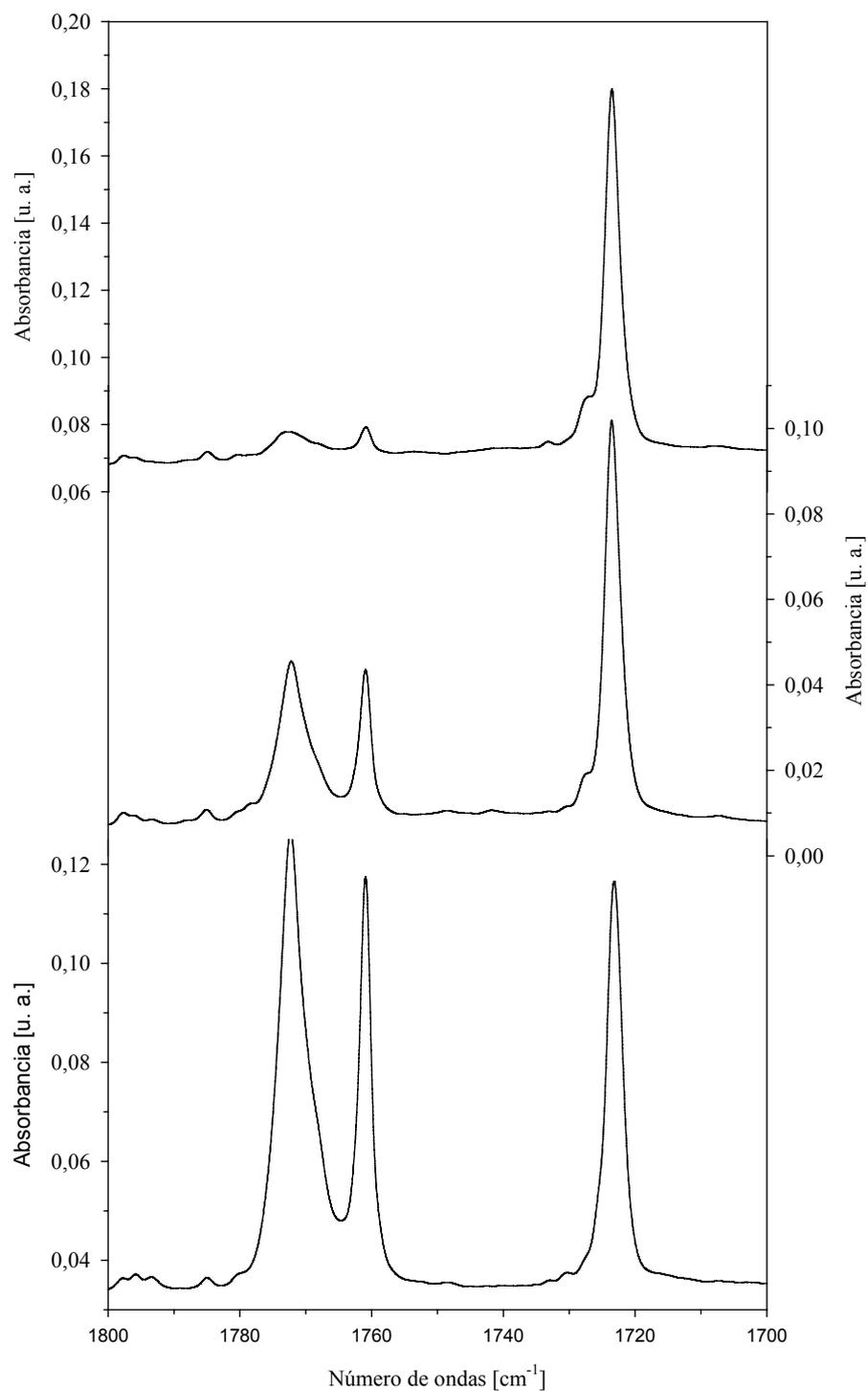
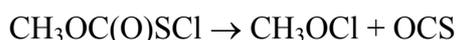


Figura 5.13. Espectro de IR de matrices de CH₃OC(O)SCl diluido en argón (relación 1:1000) en la región de los modos estiramientos $\nu(\text{C}=\text{O})$ obtenidos para distintos tiempos de irradiación de la muestra. Abajo: sin irradiar, Centro: 10 minutos, Arriba: 80 minutos

Asimismo, la intensidad de las bandas ubicadas en 1208 y 1181 cm⁻¹, asignadas a la forma syn-anti, muestran un aumento a medida que aumenta el tiempo de irradiación. Concomitantemente, se detecta la presencia de bandas asignadas a la molécula de OCS. Para tiempos de irradiación cortos se advirtió la presencia de CH₃OCl caracterizada por una pequeña banda a 1008 cm⁻¹ [27]. La aparición de estas bandas puede explicarse mediante la siguiente reacción fotoquímica:



Sin embargo, para tiempos de irradiación más prolongados no se detecta un aumento en la formación de CH₃OCl. Por otro lado, la zona de estiramientos de la molécula OCS (cerca a 2050 cm⁻¹), se vuelve compleja, mostrando la presencia de varias bandas. Este último comportamiento es típico de la formación de complejos moleculares entre el OCS y otras especies que pudiesen formarse en el mismo sitio de matriz [28].

5.8 Determinación de la estructura en fase gaseosa por difracción de electrones

Se realizó la determinación estructural de CH₃OC(O)SCl en fase gaseosa mediante un estudio de difracción de electrones. Las intensidades moleculares promediadas obtenidas en esta experiencia, en los rangos de s entre 2 y 8 y entre 8 y 35 Å⁻¹, en intervalos de 0,2 Å, se muestran en la Figura 5.14. La función de distribución radial (RDF) que se obtiene luego de la aplicación de la transformada de Fourier de las intensidades moleculares se muestra en la Figura 5.15. Asimismo, en esta última figura se muestran las funciones de distribución radial calculadas para las conformaciones syn-syn y syn-anti y la numeración de los átomos de CH₃OC(O)SCl utilizada en las discusiones siguientes.

Como se observa en la Figura 5.15, las curvas calculadas para ambas conformaciones difieren fuertemente en el rango de las primeras distancias de no-enlace (2,2 - 3,2 Å), reflejando cambios entre los ángulos de enlace de las formas syn-syn y syn-anti. Además, la RDF para la forma syn-syn posee un pico a 5,2 Å que corresponde a la distancia C2...Cl, mientras que para el conformero syn-anti no se esperan distancias más largas que los 5 Å. Un análisis preliminar de la RDF obtenida

experimentalmente, conduce a una contribución de cerca del 25 % de la forma menos estable.

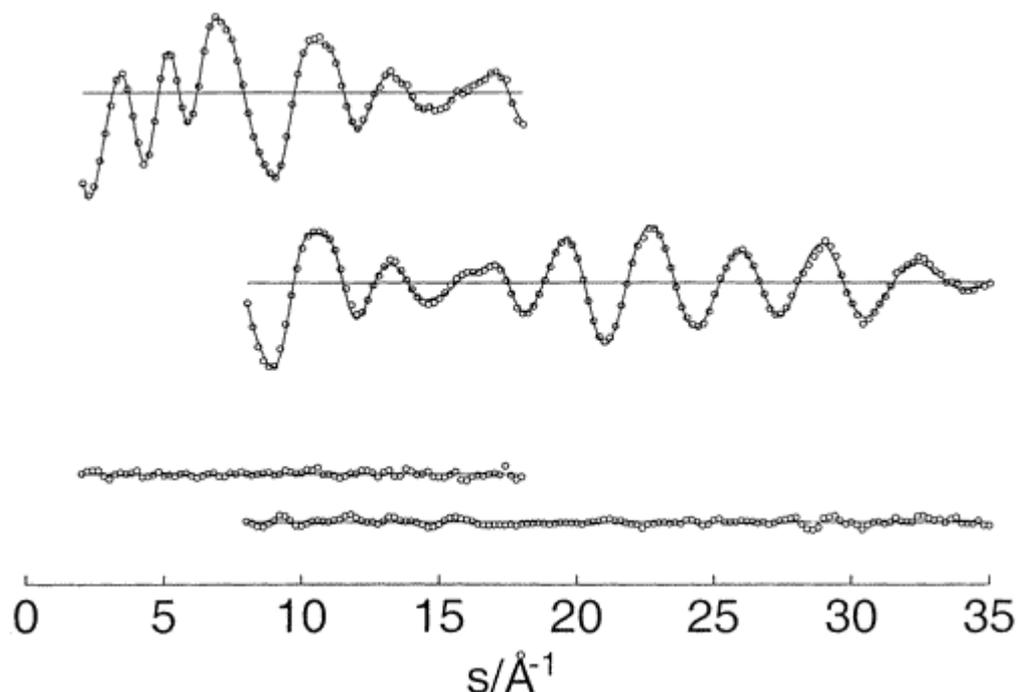


Figura 5.14. Intensidades de difracción moleculares experimentales (···), teóricas (—) y curva diferencia para el CH₃OC(O)SCl. Las distancias al plato fotográfico son 25 y 50 cm para las gráficas superior e inferior, respectivamente

Los parámetros geométricos del conformero syn-syn fueron refinados mediante una regresión por cuadrados mínimos de las intensidades moleculares. Para dicho análisis se hicieron las siguientes suposiciones: (i) el grupo CH₃ se mantuvo fijo adoptando una simetría C_{3V} y el ángulo de tilt entre el eje C_3 y la dirección del enlace O–C se fijó en el valor calculado. (ii) La diferencia entre las distancias de enlace O–C, ΔCO fue fijada al valor calculado (MP2/6-311G*) y se tomó en cuenta un valor de $\pm 0,010 \text{ \AA}$ para las incertidumbres individuales de las distancias de enlace O–C. (iii) Las amplitudes vibracionales que causaron correlaciones grandes entre los parámetros geométricos o que estuvieron pobremente determinadas en las experiencias de difracción de electrones se mantuvieron fijas a los valores calculados. (iv) Los parámetros geométricos para el conformero syn-anti fueron sujetos a los correspondientes de la forma syn-syn, mediante el uso de las diferencias calculadas

(MP2/6-311G*) para los mismos. Mientras que las distancias de enlace entre ambos rotámeros difieren poco, típicamente 0,010 Å o menos, algunos ángulos cambian considerablemente. Así, el ángulo O=C–S decrece 9,8° y el ángulo C–S–Cl aumenta 5,6° cuando el ángulo diedro $\delta(\text{C}(\text{O})\text{--SCl})$ rota de 0° a 180°. En el análisis del conformero syn-anti se utilizaron las amplitudes vibracionales calculadas. Con las anteriores suposiciones, se refinaron simultáneamente 10 parámetros geométricos ($p1$ - $p10$) y 10 amplitudes vibracionales ($l1$ - $l10$). Los siguientes coeficientes de correlación mostraron valores superiores a $|0,5|$: $p3/p8 = -0,53$, $p6/p7 = -0,90$, $p1/l1 = 0,54$, $p9/l7 = 0,56$, $l4/l5 = 0,58$ y $l8/l9 = 0,59$.

El valor menor de R que se obtuvo por cuadrados mínimos utilizando diferentes concentraciones relativas de ambos conformeros correspondió a un porcentaje del 28(8) % de la forma syn-anti. La incertidumbre relacionada con este porcentaje se derivó a partir del test de Hamilton basado en el nivel de significación del 1%.

Los resultados experimentales obtenidos para las distancias interatómicas y amplitudes vibracionales se muestran en la Tabla 5.3, juntamente con los correspondientes valores teóricos calculados al nivel B3LYP/6-31++G**.

Tabla 5.3 . Distancias interatómicas y amplitudes vibracionales experimentales y calculadas para CH₃OC(O)SCl en fase gaseosa.^a

	Distancia	Amplitud (Exp.)		Amplitud (B3LYP) ^b		Distancia	Amplitud (Exp.)		Amplitud (B3LYP) ^b
C–H	1,09	0,076 ^c		0,076	O2···S	2,48	0,071(6)	<i>l4</i>	0,069
C=O	1,19	0,033(5)	<i>l1</i>	0,037	O1···S	2,64	0,070(7)	<i>l5</i>	0,059
O2–C1	1,33	0,045 ^c		0,045	O1···C2	2,69	0,098 ^c		0,089
O2–C2	1,43	0,049 ^c		0,049	C1···Cl	2,89	0,081(13)	<i>l6</i>	0,086
C–S	1,78	0,055(4)	<i>l2</i>	0,053	O1···Cl	2,97	0,123(12)	<i>l7</i>	0,131
S–Cl	2,00	0,048(2)	<i>l3</i>	0,048	C2···S	3,84	0,083(13)	<i>l8</i>	0,071
O1···O2	2,27	0,051 ^c		0,051	O2···Cl	4,07	0,094(11)	<i>l9</i>	0,076
Cl1···C2	2,32	0,065 ^c		0,065	C2···Cl	5,20	0,111(18)	<i>l10</i>	0,101

^a Distancias en Å. Para la numeración de los átomos ver

Figura 5.15, El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ .^b Conjunto de funciones base 6-31++G**^c Sin refinar.

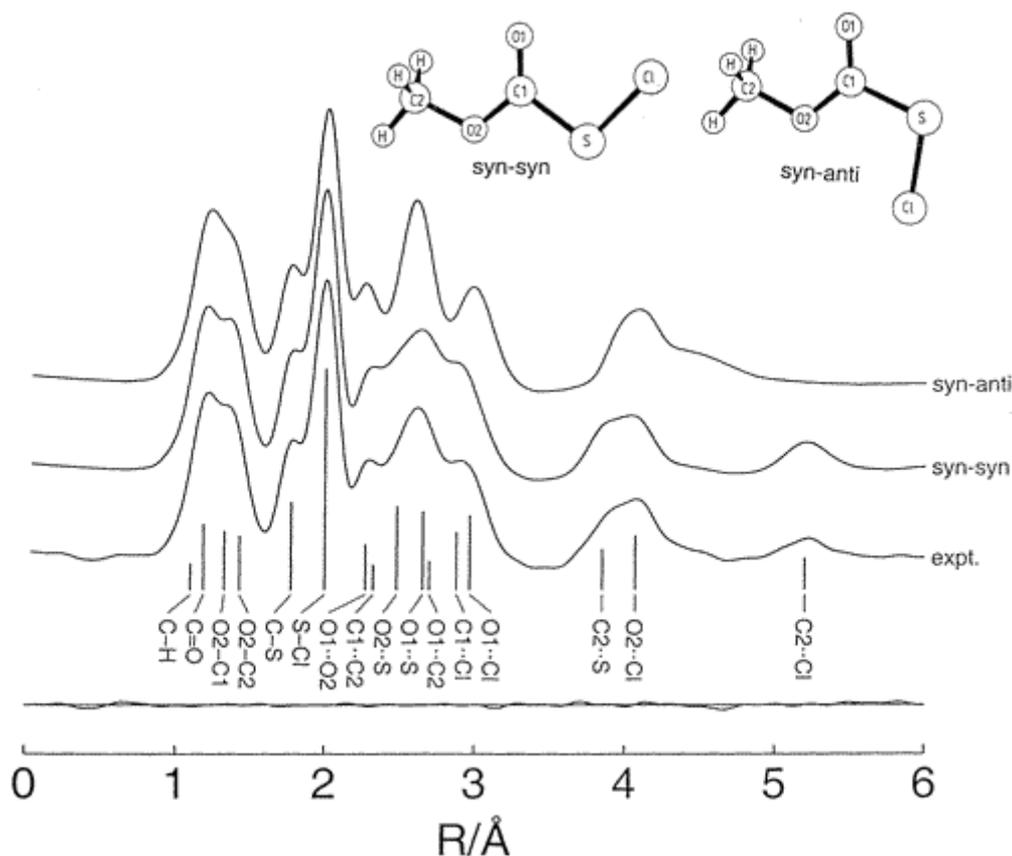


Figura 5.15. Funciones de distribución radial experimental y calculadas para los conformeros syn-syn y syn-anti de CH₃OC(O)SCl y curva diferencia para la mezcla de conformeros con un 28% de la forma menos estable. Se muestran los modelos moleculares y la numeración para las formas syn-syn y syn-anti. Las distancias interatómicas se indican con barras verticales

5.9 Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X a bajas temperaturas

Fue posible obtener un cristal de CH₃OC(O)SCl mediante la técnica de cristalización *in situ* a bajas temperaturas y conocer la estructura cristalina que presenta la sustancia mediante la medida de su patrón de difracción de rayos X.

Se obtuvo un cristal de 0,3 mm de diámetro a una temperatura de 173(2) K que presentó las siguientes características cristalográficas: la sustancia cristaliza en el sistema monoclinico, con cuatro moléculas por celda unidad y parámetros de celda unidad $a= 7,7364(18)$ Å, $b= 8,807(2)$ Å, $c= 8,200(2)$ Å, $\alpha= \gamma= 90^\circ$ y $\beta= 116,121(18)^\circ$, mientras que el grupo espacial adoptado es el $P21/c$. En el Apéndice II se detalla el método de análisis y refinamiento estructural empleado. Finalmente, en este mismo

Apéndice se muestra en formato de tablas las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de CH₃OC(O)SCl.

El modelo molecular obtenido del análisis de difracción de rayos X se representa en la Figura 5.16. Asimismo, en la Figura 5.17 se presenta una vista del empaquetamiento cristalino de CH₃OC(O)SCl.

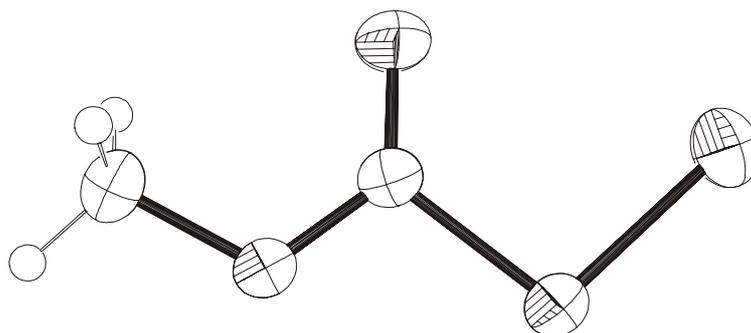


Figura 5.16. Estructura de CH₃OC(O)SCl determinada por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

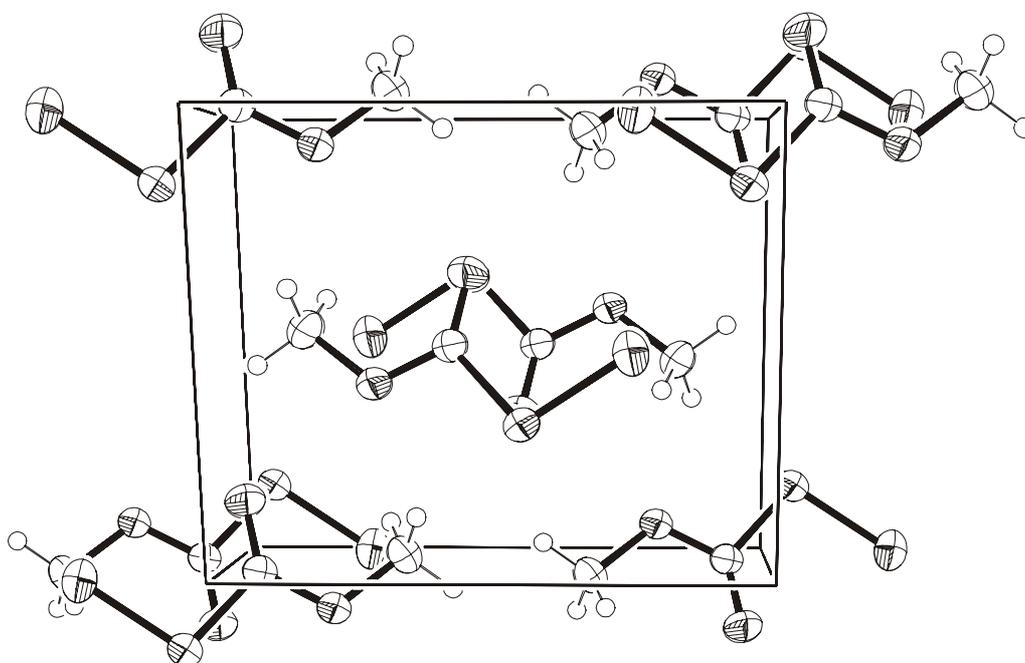


Figura 5.17. Vista del empaquetamiento cristalino de CH₃OC(O)SCl determinado por el análisis de difracción de rayos X a baja temperatura

Las distancias de no enlace más cortas encontradas en el cristal corresponden a las distancias intermoleculares entre el átomo de oxígeno del grupo carbonilo y el grupo metilo de una molécula vecina. Así, las distancias C=O...H-C y C=O...C-H resultaron ser 2,682 y 3,056 Å, siguiendo un arreglo del tipo cabeza-cola como el adoptado por las moléculas ubicadas en el centro de la celda unidad de la Figura 5.17. Las moléculas preservan un esqueleto básicamente plano, con planos de simetría molecular no paralelos.

En la Tabla 5.4 se muestran los parámetros geométricos derivados de la experiencia de difracción de electrones, conjuntamente con los valores obtenidos por difracción de rayos X para la molécula en fase cristalina. Asimismo se muestran los valores obtenidos con los diferentes métodos de cálculo utilizados para esta molécula. Si se toman en cuenta las diferencias sistemáticas encontradas entre los métodos de difracción de electrones y de rayos X, debidas a la presencia de efectos vibracionales diferentes y/o a efectos de empaquetamiento presentes en el cristal, los parámetros geométricos obtenidos para la fase gaseosa y cristalina están en buen acuerdo. Los cálculos químicos cuánticos reproducen todas las distancias y ángulos de enlace de manera satisfactoria, excepto la distancia de enlace S-Cl que es predicha demasiado larga (0,04 y 0,06 Å para los métodos MP2 y B3LYP).

El ángulo de tilt del grupo CH₃ se define como el ángulo formado por el eje C₃ del grupo CH₃ y la dirección del enlace O2-C2, y puede calcularse a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Tilt (CH}_3\text{)} = \frac{2}{3} [\alpha(\text{H}_{\text{ec1}}\text{-C1-O1)} - \alpha(\text{H}_{\text{ec2}}\text{-C1-O1})]$$

La orientación del grupo CH₃ respecto al enlace O2-C1 no puede determinarse por el método de difracción de electrones debido al bajo poder difractor de los átomos de hidrógeno. Los cálculos químicos cuánticos predicen que la orientación más estable del grupo metilo corresponde a una forma del tipo alternada, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{C1O2-C2H}) = 180^\circ$. No obstante, la altura de la barrera potencial que separa a configuraciones alternadas equivalentes tiene un valor de sólo 1,2 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-31++G**).

Tabla 5.4. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) derivados de los análisis de difracción de rayos X y de difracción de electrones en fase gaseosa de CH₃OC(O)SCl. Se incluyen los valores teóricos provenientes de distintos niveles de aproximación ^a

Parámetro	GED ^b		Rayos X ^c	MP2/ 6-311G*	B3LYP/ 6-31++G**	HF/ 6-31++G**
C–H	1,093(16)	<i>p</i> 1		1,089	1,089	1,079
C=O	1,185(3)	<i>p</i> 2	1,1902(16)	1,199	1,202	1,178
(O–C) _{promedio}	1,381(4)	<i>p</i> 3	1,392(2)	1,391	1,395	1,371
ΔOC ^e	0,103[10] ^g		0,134(2)	0,103	0,108	0,116
O2–C1	1,329(7)		1,3249(16)	1,340	1,341	1,313
O2–C2	1,432(7)		1,4587(17)	1,443	1,449	1,428
C–S	1,778(4)	<i>p</i> 4	1,7846(13)	1,792	1,811	1,786
S–Cl	1,999(2)	<i>p</i> 5	2,0006(7)	2,042	2,057	2,017
O1=C1–O2	129,1(7)	<i>p</i> 6	127,69(12)	127,5	127,3	126,9
O1=C–S	126,1(7)	<i>p</i> 7	126,40(11)	127,5	127,2	126,5
C1–O2–C2	114,3(10)	<i>p</i> 8	115,49(10)	113,5	115,8	117,2
C1–S–Cl	99,1(3)	<i>p</i> 9	99,46(5)	99,2	100,3	101,0
(H–C–H) _{promedio}	111,1(34)	<i>p</i> 10		110,6	110,0	108,4
tilt(CH ₃) ^f	3,3 ^d			3,3	4,2	3,5
δ(CO–C(O))	0,0 ^d		–2,86(21)	0,0	0,0	0,0
δ(CO–CS)	180,0 ^d		176,82(9)	180,0	180,0	180,0
δ(CIS–C(O))	0,0 ^d		1,43(14)	0,0	0,0	0,0
δ(CIS–CO)	180,0 ^d		–178,25(8)	180,0	180,0	180,0
%(syn-anti) ^h	28(8)			6	41	18
ΔG ⁰ (kcal mol ⁻¹)	0,57(19)			1,62	0,21	0,89

^a Para la numeración de los átomos ver Figura 5.15. ^b El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ . ^c El error máximo puede alcanzar el valor de σ . ^d Sin refinar ^e ΔOC = (O2–C2) – (O2–C1), calculado al nivel MP2/6-311G*, ^f Ángulo de tilt entre el eje C₃ del grupo CH₃ y la dirección del enlace O2–C2 apartándose del enlace C=O. ^g Error estimado, ^h % (syn-anti) representa la concentración relativa porcentual de la forma menos estable.

5.10 Cálculos de NBO

Estudios experimentales previos llevados a cabo para compuestos del tipo XC(O)SCl (X= F, Cl y CF₃) demostraron que las formas syn y anti corresponden a conformaciones estables para la rotación alrededor del enlace C–S, siendo la más estable de ellas la forma syn con δ(C(O)–SCl) = 0°. Para el caso de FC(O)SCl la

presencia de la forma anti alcanza una concentración relativa cercana al 9% a temperatura ambiente. En este contexto, CH₃OC(O)SCl es la molécula de la familia de los sulfenilcarbonilos que presenta una mayor composición de la forma anti.

A fin de conocer acerca de la influencia del grupo X enlazado al carbono carbonílico en la serie de sustancias del tipo XC(O)SCl, se realizaron cálculos teóricos de análisis poblacional, mediante la aproximación de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO) al nivel de cálculo B3LYP/6-31+G* para las cinco moléculas de la serie FC(O)SCl, ClC(O)SCl, BrC(O)SCl, CF₃C(O)SCl y CH₃OC(O)SCl. Las energías de interacción más relevantes para el estudio de las propiedades conformacionales se muestran en la Tabla 5.5. Las interacciones del tipo donante→ aceptor investigadas son aquellas en las que los donantes electrónicos son los orbitales conteniendo electrones del tipo pares libres localizados en el átomo de azufre $lp\sigma_s$ y $lp\pi_s$ del grupo sulfenilcarbonilo. En particular, las interacciones responsables del efecto hiperconjugativo involucran al orbital no enlazante del átomo de azufre que se encuentra en el plano de simetría molecular y a los orbitales antienlazantes $\sigma^*_{C=O}$ y σ^*_{C-X} que actúan como aceptores de electrones para las conformaciones syn y anti, respectivamente. La orientación preferencial que adopta el orbital $lp\sigma_s$ para ambas conformaciones estables syn y anti de compuestos XC(O)SCl se representa esquemáticamente en la Figura 5.18.

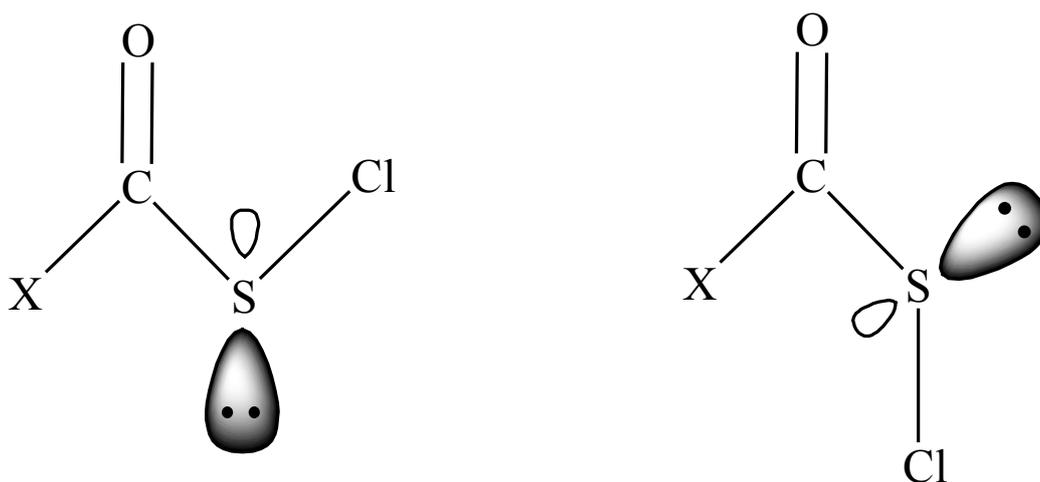


Figura 5.18. Representación esquemática de la orientación espacial del orbital $lp\sigma_s$ en los conformeros syn (izquierda) y anti (derecha) de compuestos XC(O)SCl

Tabla 5.5. Energías de interacción relevantes (kcal mol⁻¹) para las conformaciones syn y anti de especies XC(O)SCL (X=F, Cl, Br, CF₃ y OCH₃) calculadas al nivel B3LYP/6-31+G*

	F		Cl		Br		CF ₃		OCH ₃	
	syn	anti	syn	anti	syn	anti	syn	anti	syn	anti
$lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$	28,32	28,01	30,30	27,50	31,38	27,55	29,90	29,14	24,39	25,19
$lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C=O}$	5,80	–	5,93	–	6,14	–	4,65	–	5,28	–
$lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C-X}$	–	3,30	–	4,38	–	4,84		2,05	–	3,08
$\Delta Anomérico^a$	–2,50		–1,55		–1,30		–2,60		–2,20	
$\Delta Mesomérico^{b,c}$	–0,31 (11,2)		–2,80 (12,5)		–4,03 (13,8)		–0,76 (11,7)		+0,80 (9,0)	
$^*\Delta Total^d$	–2,81		–4,35		–5,33		–3,36		–1,40	
ΔE	1,01		2,64		3,78		3,05		0,12	

^a $\Delta Anomérico = (lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C-X})_{anti} - (lp\sigma_S \rightarrow \sigma^*_{C=O})_{syn}$, ^b $\Delta Mesomérico = (lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O})_{anti} - (lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O})_{syn}$, ^c entre paréntesis se muestran los valores calculados (B3LYP/6-31+G*) para la barrera de rotación (kcal mol⁻¹) alrededor del enlace C–S, ^d $\Delta Total = \Delta Anomérico + \Delta Mesomérico$.

La interacción más intensa ocurre entre el $lp\pi_S$ y el orbital antienlazante $\pi^*_{C=O}$. Esta interacción es conocida como interacción de resonancia (ó efecto mesomérico) y conduce a la preferencia por una geometría molecular plana, con valores de ángulos diedros $\delta(C(O)-SCL)$ de 0° (syn) y 180° (anti). Se observó una variación importante en los valores de esta interacción, hasta 4 kcal mol⁻¹ entre ambas conformaciones a lo largo de la serie analizada, por lo que debe ser tenida en cuenta en el análisis conformacional. También se muestran en la Tabla 5.5 los valores de energía calculados para los estados de transición que conectan ambos mínimos de energía de la curva potencial alrededor del enlace C–S. Estos valores se correlacionan con los valores respectivos calculados para la interacción $lp\pi_S \rightarrow \pi^*_{C=O}$, tal lo esperado de acuerdo a la imposibilidad de aporte mesomérico para el estado de transición ($\delta(C(O)-SCL) = 90^\circ$). Por su parte, las energías de interacción atribuidas al efecto anomérico muestran una preferencia clara hacia la conformación syn. En efecto, la diferencia entre estas interacciones orbitales ($\Delta Anomérico$) favorecen a la forma syn por 2,5, 1,5, 1,3, 2,6 y 2,2 kcal mol⁻¹ para la serie de compuestos XC(O)SCL, X= F, Cl, Br, CF₃ y OCH₃, respectivamente. Finalmente, la suma de los aportes calculados para los efectos mesoméricos y anoméricos ($\Delta Total$) conduce a un ordenamiento de energías de interacción donante → aceptor entre ambas formas de la serie que resulta paralelo a la diferencia de energía electrónica calculadas entre ambos conformeros.

5.11 Conclusiones

La combinación de varias técnicas experimentales, conjuntamente con la asistencia de cálculos químico cuánticos permitieron estudiar con profundo detalle el equilibrio conformacional de CH₃OC(O)SCl, caracterizado por una mezcla de los conformeros syn-syn y syn-anti a temperatura ambiente. La contribución del segundo conformero se estima alrededor del 25 %. De acuerdo con los espectros Raman, una mezcla de composición similar se encuentra presente en el estado líquido. Cuando la temperatura se disminuye lo suficiente para que la sustancia cristalice, se obtiene un monocristal que adopta naturalmente la conformación más estable syn-syn.

El valor de $\Delta G^0 = 0,76(15)$ kcal mol⁻¹ derivado de las experiencias de matrices acuerdan dentro del error experimental con el valor obtenido de los experimentos de difracción de electrones en fase gaseosa ($\Delta G^0 = 0,57(19)$ kcal mol⁻¹). Sin embargo, las diferencias de energía calculadas para ambas formas dependen del método computacional. Los valores calculados de ΔE^0 y ΔG^0 difieren por menos de 0,1 kcal mol⁻¹. Mientras que la aproximación de HF predice diferencias de energía que son sólo levemente superiores a los valores experimentales, los cálculos DFT conducen a valores de ΔG^0 que son demasiado pequeños. El valor obtenido con el método MP2 es muy elevado. Así, si bien todos los métodos predicen un correcto ordenamiento y descripción cualitativa del comportamiento conformacional en CH₃OC(O)SCl, los métodos provenientes de los funcionales de la densidad y de la teoría de perturbaciones de segundo orden con el conjunto de funciones bases utilizados, fallaron a la hora de dar una descripción cuantitativa de la diferencia energética que existe entre los conformeros más estables.

5.12 Referencias

- [1] John, E. O.; Shreeve, J. M., Some Fluorinated Heterocyclic and Acyclic Derivatives of Chlorocarbonyl-Sulfonyl Chloride. *J. Fluorine Chem.* **1987**, 36, 429-438.
- [2] Haas, A.; Helmbrecht, J.; Klug, W.; Koch, B.; Reinke, H.; Sommerhoff, J., Reaktionen der halogencarbonylsulfensaurechloride XC(O)SCl. *J. Fluorine Chem.* **1974**, 3, (3-4), 383-395.

-
- [3] Haas, A.; Reinke, H., Halogenocarbonylschwefel-pseudohalogenide. *Angew. Chem.* **1967**, 79, (15), 687-688.
- [4] Haas, A.; Reinke, H., Pseudohalogenverbindungen, XII. Halogencarbonylsulfenyl-pseudohalogenide. *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2718-2727.
- [5] Della Védova, C. O. Estudios espectroscópicos de infrarrojo y Raman en compuestos moleculares. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1983.
- [6] Della Védova, C. O.; Haas, A., Synthese und Charakterisierung von Halogencarbonylmercapto-Verbindungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 145-151.
- [7] Shen, Q., *Acta Chem. Scand.* **1977**, 31A, 795.
- [8] Mack, H.-G.; Oberhammer, H.; Della Védova, C. O., Conformational Properties and Gas-Phase Structure of (Fluorocarbonyl)sulfenyl Chloride, FC(O)SCl. Electron Diffraction, Vibrational Analysis, and ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, (11), 4238-4241.
- [9] Shen, Q.; Krisak, R.; Hagen, K., The molecular structure of methyl chlorothioformate by gas-phase electron diffraction and microwave spectroscopy data. *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 13-19.
- [10] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Greene, T. M., Matrix Photochemistry of syn-(Chlorocarbonyl)sulfenyl Bromide, syn-ClC(O)SBr: Precursor to the Novel Species anti-ClC(O)SBr, syn-BrC(O)SCl, and BrSCl. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (24), 5794-5801.
- [11] Gobbato, K. I.; Della Védova, C. O.; Mack, H. G.; Oberhammer, H., Structure and conformations of (Trifluoromethyl)thioacetic acid, CF₃C(O)SH, and derivatives CF₃C(O)SCH₃ and CF₃C(O)SCl. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, (21), 6152-6157.
- [12] Böhme, H.; Steadel, H.-P., Assymetrical diacylsulfides and their fission by chlorine or bromine. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 730, 121-132.
- [13] Kamber, B., Die gezielte Synthese offenkettiger asymmetrischer cystinpeptide mittels thiol-induzierter Fragmentierung von Sulfenylthiocarbonaten. Insulinfragmente mit intakter Disulfidbrücke A20-B19. *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, (4), 1370-1381.

-
- [14] Galpin, I. J.; Hoyland, D. A., Semisynthesis II - formation of a covalently linked 1-12/106-129 -fragment of hen egg-white lysozyme. *Tetrahedron* **1985**, 41, (5), 901-905.
- [15] Galpin, I. J.; Hoyland, D. A., Semisynthesis I - Cleavage of methionyl peptide bonds by sulphenyl chlorides. *Tetrahedron* **1985**, 41, (5), 895-900.
- [16] Yang, H.; Sheng, X. C.; Harrington, E. M.; Ackermann, K.; Garcia, A. M.; Lewis, M. D., Synthesis of Sulfur-Containing Olefinic Peptide Mimetic Farnesyl Transferase Inhibitors Using the Nozaki-Hiyama-Kishi Reaction and Cuprate S_N2 Displacements. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, (1), 242-251.
- [17] Field, L.; Ravichandran, R., Organic Disulfides and Related Substances. 42. Synthesis and Properties of Some Tertiary Disulfides, Especially Involving Penicillamine. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, (15), 2624-2629.
- [18] Brois, S. J.; Pilot, J. F.; Barnum, H. W., A New Pathway to Unsymmetrical Disulfides. The Thiol-Induced Fragmentation of Sulphenyl Thiocarbonates. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, (26), 7629-7631.
- [19] Heimer, N. E.; Field, L.; Neal, R. A., Biologically Oriented Organic Sulfur Chemistry. 21. Hydrodisulfide of a Penicillamine Derivative and Related Compounds. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, (7), 1374-1377.
- [20] Barany, G.; Schroll, A. L.; Mott, A. W.; Halsrud, D. A., A general strategy for elaboration of the dithiocarbonyl functionality, -(C:O)SS-: application to the synthesis of bis(chlorocarbonyl)disulfane and related derivatives of thiocarbonic acids. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, (24), 4750-4761.
- [21] Chen, L.; Zouliková, I.; Slaninová, I.; Barany, G., Synthesis and Pharmacology of Novel Analogues of Oxytocin and Deaminoxytocin: Directed Methods for the Construction of Disulfide and Trisulfide Bridges in Peptides. *J. Med. Chem.* **1997**, 40, (6), 864-876.
- [22] Barany, G.; Mott, A. W., Chemistry of Bis(alkoxycarbonyl) polysulfanes and related compounds. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, (6), 1043-1051.
- [23] Della Védova, C. O.; Cutín, E. H.; Varetti, E. L.; Aymonino, P. J., Infrared and Raman Spectra and Force Constants of Chlorocarbonylsulphenyl Chloride, ClC(O)SCL. *Can. J. Spectrosc.* **1984**, 29, (3), 69-74.

-
- [24] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parson, S.; Smith, C., Structural and vibrational properties of ClC(O)SY compounds with Y= Cl and CH₃. *New J. Chem.* **2003**, 27, 514-519.
- [25] Susi, H.; Scherer, J. R., *Spectrochim. Acta* **1969**, 25A, 1243.
- [26] Jubert, A. H.; Della Védova, C. O.; Aymonino, P. J., Theoretical Calculation of the Rotational Barrier, Valence Force Constant and Experimental Electronic Structure Spectrum of Chlorocarbonylsulphenyl Chloride (ClC(O)SCl). *Croatica Chem. Acta* **1987**, 60, (2), 207-213.
- [27] Jungkamp, T. P. W.; Kirchner, U.; Schmidt, M.; Schindler, R. N., UV absorption cross-section data for the hypochlorites ROCl (R= H, CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, tert-C₄H₉). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, 91, (1), 1-6.
- [28] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J., Matrix Photochemistry of the Chlorocarbonyl Sulfenyl Compounds ClC(O)SY, with Y = Cl or CH₃. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, (35), 7179-7187.