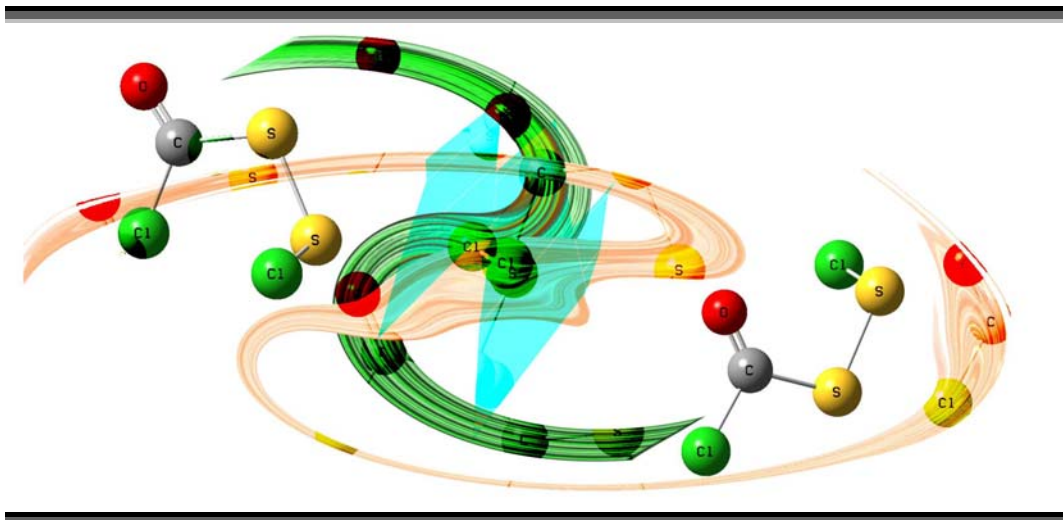


CAPÍTULO 11

C1C(O)SSCl



11.1. Introducción

Compuestos que contienen el grupo ClC(O)S- han sido objeto de extensos estudios vibracionales y conformacionales,^{1,2,3} al igual que algunos derivados disulfuros tales como ClC(O)SSCF₃ y ClC(O)SSCH₃.⁴ Sin embargo, el derivado ClC(O)SSCl, fue sintetizado en 1981 por Böhme y colaboradores⁵ pero no fue estudiado vibracional y conformacionalmente en profundidad.

El interés por el estudio de este compuesto en esta tesis, se remonta a la posibilidad de haber obtenido dicho compuesto como consecuencia de la reacción fotoquímica en condiciones de matriz entre el OCS y Cl₂. Por tal motivo, se planteó como objetivo sintetizar dicha molécula por métodos químicos convencionales reportados en la literatura,^{6,7,8} para luego estudiarla en condiciones de matriz.

En este trabajo, se optimizó y se mejoró el proceso de síntesis del ClC(O)SSCl respecto a los métodos reportados con anterioridad. Además de ello, se describe el proceso de purificación y el estudio vibracional, conformacional y teórico, así como el estudio fotoquímico llevado a cabo en condiciones de matriz.

11.2. Síntesis

Según la literatura, el disulfuro de cloro clorocarbonilo, ClC(O)SSCl se obtiene por descomposición térmica del ClC(O)SSSC(O)Cl a 100 °C.⁸ Sin embargo en este trabajo se obtuvo en alta proporción por tratamiento del (CH₃)₂CHOC(S)SC(S)OCH(CH₃)₂ con SO₂Cl₂ bajo reflujo, tal como la síntesis descrita para el ClC(S)SSSC(S)Cl pero en menor tiempo de reacción y usando hexano como solvente. Así, se optimizó el proceso, obteniendo el producto en un paso menos. Todos los pasos previos de la síntesis se han detallado previamente en los capítulos 8, 9 y 10, con excepción del último paso que se describe a continuación.

11.2.1. Síntesis del ClC(O)SSCl

El ClC(O)SSCl se produce como consecuencia de la descomposición térmica del ClC(O)SSSC(O)Cl como se muestra en la ecuación 11.1.



Sin embargo, en este trabajo se optimizó el método de síntesis para obtener directamente el disulfuro por reacción del (CH₃)₂CHOC(S)SC(S)OCH(CH₃)₂ con SO₂Cl₂ en hexano. Dicha reacción se siguió por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Como se mencionó en el capítulo 10, el ClC(O)SSSC(O)Cl se preparó por reacción del (CH₃)₂CHOC(S)SC(S)OCH(CH₃)₂ con SO₂Cl₂ en

presencia de CaCO_3 bajo reflujo a $\sim 65^\circ\text{C}$ por 7 horas. En dicho proceso, el cual se monitoreó por GC-MS, se observa la formación de los productos ClC(O)SSSC(O)Cl y ClC(O)SSCl y el intermediario $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SSC(O)Cl}$, el cual se resolvió por análisis de su espectro de masas (ver numeral 10.3.3). Las figura 11.1 muestra los cromatogramas tomados a 3, 5, 6 y 7 horas de reacción.

El pico con un tiempo de retención alrededor de 5,1 minutos corresponde al compuesto ClC(O)SSCl , el segundo pico alrededor de 10,9 minutos corresponde al ClC(O)SSSC(O)Cl y el pico alrededor de 12,2 minutos corresponde al compuesto intermediario de la reacción. A 3 horas de reacción en estas condiciones el producto intermediario es mayoritario, a medida que avanza el tiempo del reflujo, crece la proporción del ClC(O)SSCl y del ClC(O)SSSC(O)Cl , obteniéndose a las 7 horas, la desaparición total del intermediario y una mezcla de ambos productos con una relación levemente mayor del trisulfuro. La figura 11.2 ilustra el porcentaje de cada producto versus el tiempo de reacción, donde se observa la tendencia de formación de cada uno de los principales compuestos que intervienen en la reacción.

La figura muestra que el producto intermediario, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SSC(O)Cl}$, es el primer producto formado en la reacción, el cual va disminuyendo conforme los productos ClC(O)SSCl y ClC(O)SSSC(O)Cl se van formando. Sin embargo, el trisulfuro se forma lentamente y aumenta exponencialmente sólo a partir de las 6 horas de reflujo, superando levemente la proporción de disulfuro a las 7 horas de reacción donde la proporción del intermediario es cero.

La reacción de descomposición del ClC(O)SSSC(O)Cl a 100°C para dar el ClC(O)SSCl , es lenta y presenta bajo rendimiento debido a la producción concomitante de OCS y Cl_2 con el calor. La figura 11.3 muestra los cromatogramas de la reacción de descomposición después de 1 y 7 h a $\sim 100^\circ\text{C}$.

Sin embargo, se encontró, que cuando la temperatura de reflujo se mantiene alrededor de 75°C el disulfuro se produce de manera

importante y en menor tiempo de reflujó. Como se muestra en la figura 11.4 dicha reacción también fue seguida por GC-MS, realizando mediciones a 1, 2, 3, 3,5 y 4 horas.

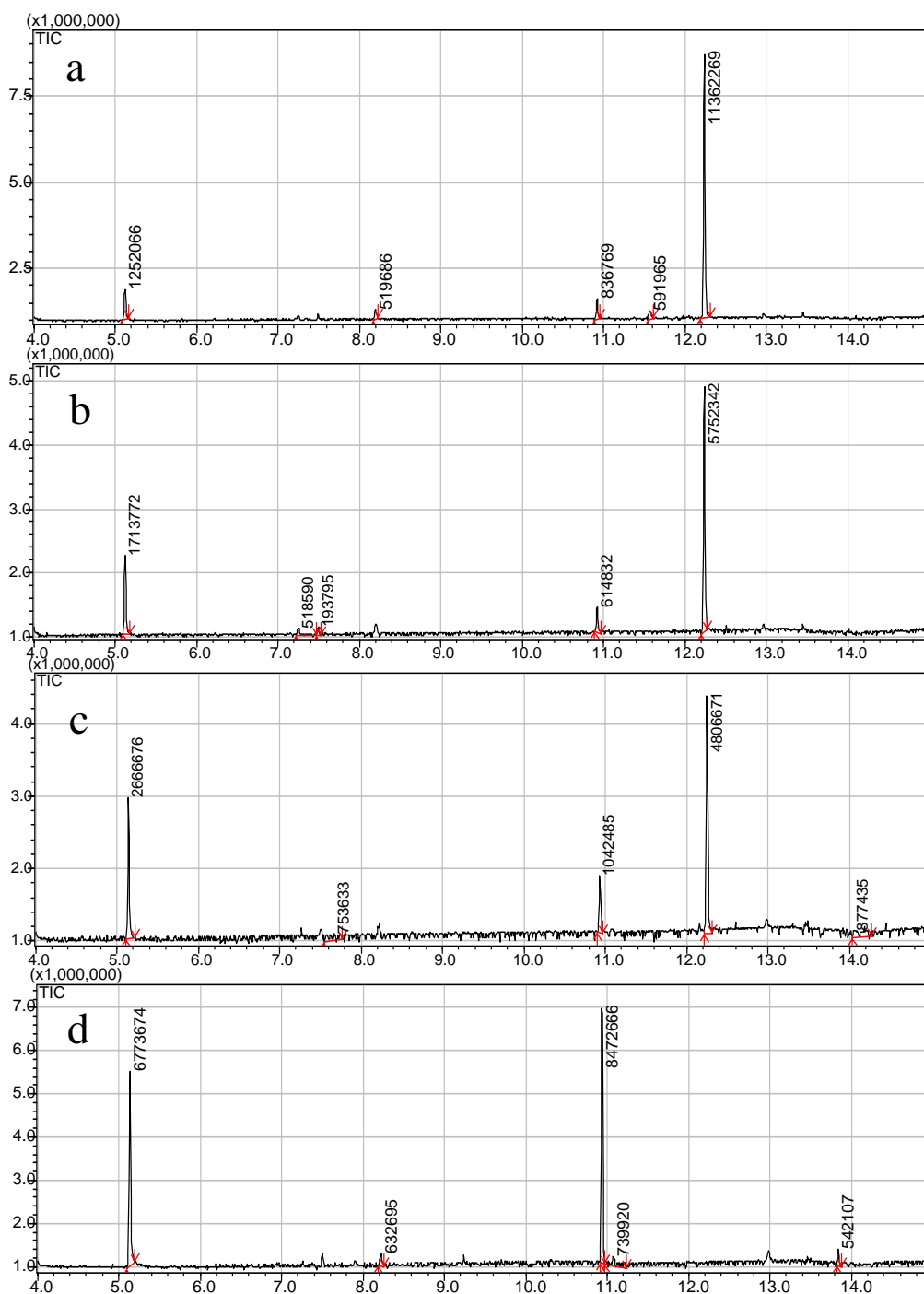


Figura 11.1. Seguimiento por cromatografía gaseosa de la reacción para obtener ClC(O)SSSC(O)Cl . (a) 3 horas, (b) 5 horas, (c) 6 horas y (d) 7 horas de reacción

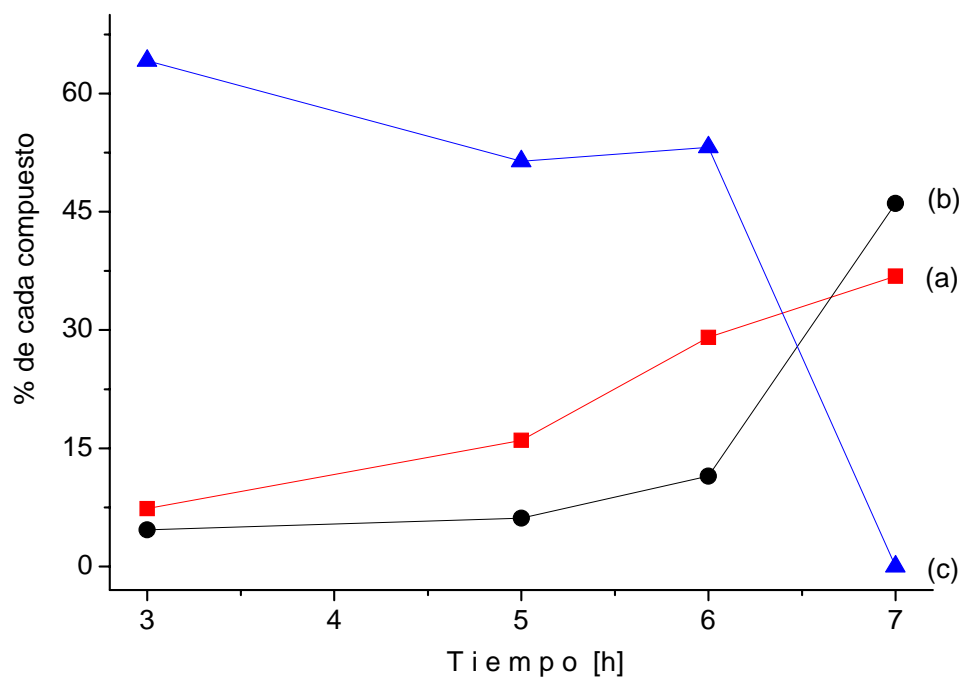


Figura 11.2. Porcentaje de los principales productos versus el tiempo de reacción a temperatura de reflujo de ~65 °C. (a) CIC(O)SSCl, (b) CIC(O)SSSC(O)Cl, (c) (CH₃)₂CHOC(S)SSC(O)Cl

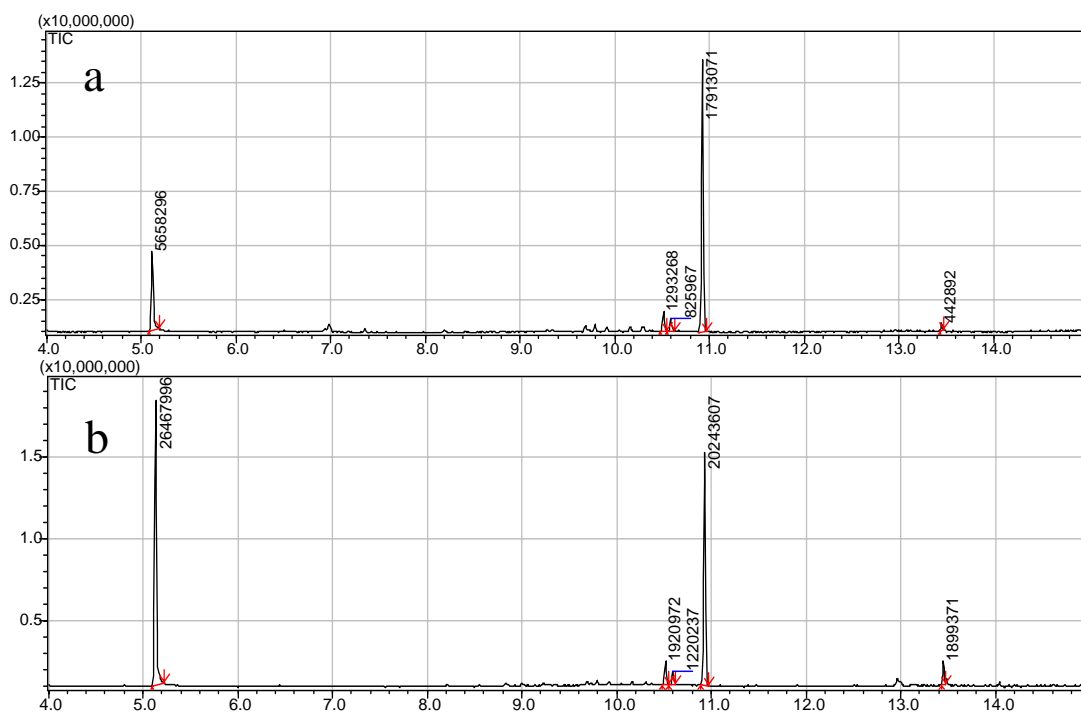


Figura 11.3. Cromatografía gaseosa de la muestra de CIC(O)SSSC(O)Cl después de (a) 1 hora y (b) 7 horas de descomposición a 100 °C

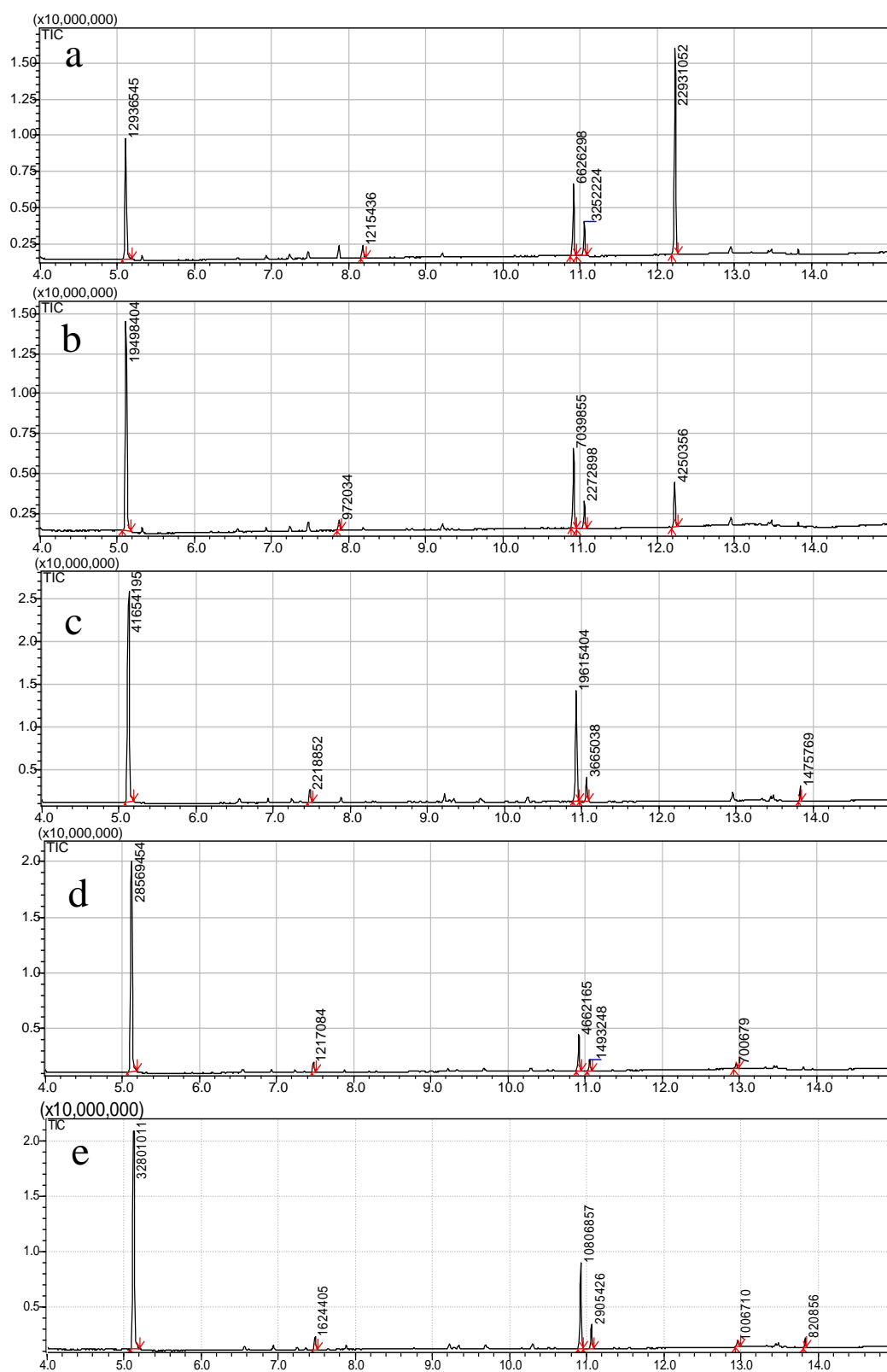


Figura 11.4. Seguimiento por cromatografía gaseosa de la reacción modificada para obtener ClC(O)SSCl. (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 3 horas, (d) 3,5 horas y (e) 4 horas de reacción

Desde la primera hora de reacción, el disulfuro estuvo en mayor proporción que el trisulfuro, el producto intermediario también estuvo presente, pero tanto el intermediario como el trisulfuro fueron disminuyendo con el tiempo de reflujo. En dicho punto (4 h) la reacción se suspendió, se evaporó el solvente y se purificó por repetidas destilaciones trampa a trampa obteniendo un cromatograma limpio como se muestra en la figura 11.5.

La reacción para la formación del trisulfuro y del disulfuro, mediante las modificaciones reportadas en esta tesis, se lleva a cabo aparentemente por vías diferentes a las encontradas por Schroll and Barany en 1986.⁸ Estos investigadores encontraron que en las condiciones de sus experimentos el tratamiento de $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ con exceso de SO_2Cl_2 llevaba a la formación del trisulfuro por medio de la formación consecutiva durante el proceso de los intermediarios $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{Cl}_2)\text{SSSC}(\text{Cl}_2)\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{Cl}_2)\text{SSSC}(\text{O})\text{Cl}$. En este trabajo se detectó como intermediario el $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{O})\text{Cl}$.

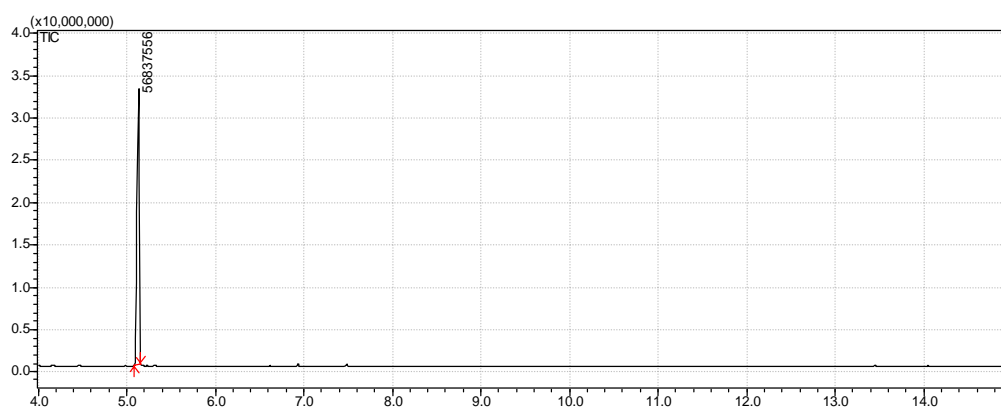


Figura 11.5. Cromatografía gaseosa del ClC(O)SSCl purificado

En la figura 11.6 se graficó el porcentaje de cada producto versus el tiempo de reacción, con el fin de analizar la tendencia de los principales compuestos que intervienen en la reacción. El gráfico muestra como el compuesto disulfuro se forma de manera importante desde la primera hora de reflujo al igual que el intermediario, el cual

disminuye paulatinamente alcanzando un valor de cero a 3 h de reacción. El trisulfuro se forma lentamente alcanzando un máximo a 3h de reacción, sin embargo, nunca supera el disulfuro, el cual alcanza un máximo a 3,5 h, donde el trisulfuro es mínimo. A 4 horas de reacción el disulfuro disminuye y aumenta el trisulfuro. Teniendo en cuenta todo el análisis realizado sobre la tendencia de los diferentes productos se concluye que el tiempo óptimo de reflujo para obtener la mayor proporción de ClC(O)SSCl es de 3,5 horas. Las ecuaciones 11.2, 11.3 y 11.4 plantean las reacciones que se desarrollarían para producir el ClC(O)SSCl. La ecuación 11.5 describe la reacción resultante del proceso.

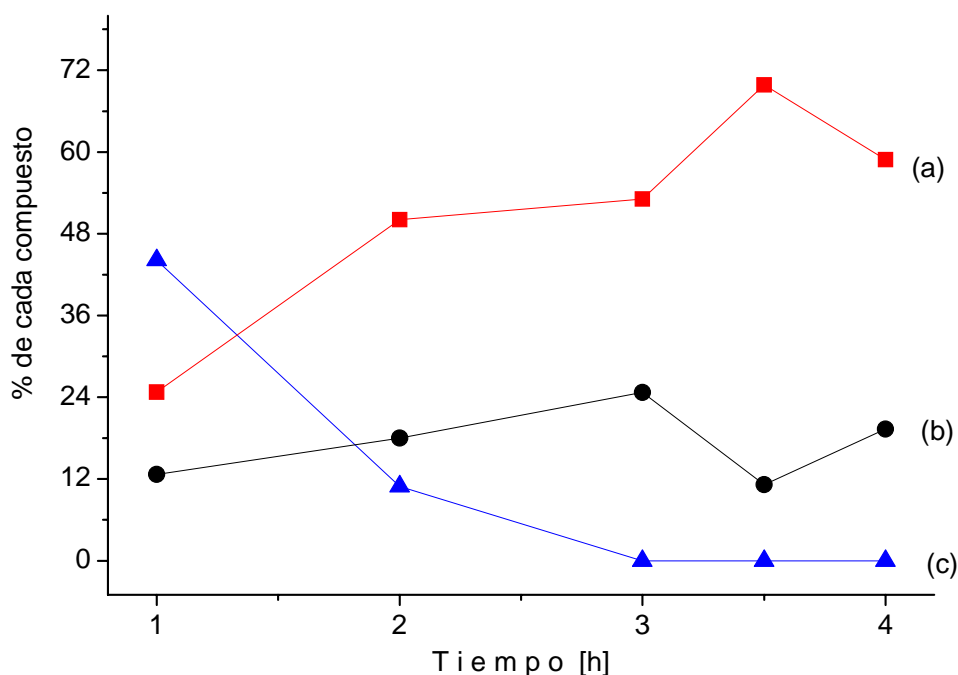
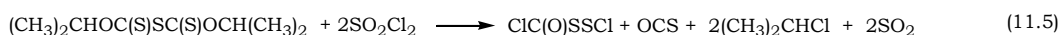
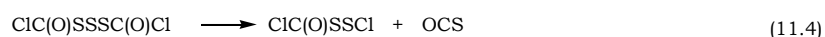
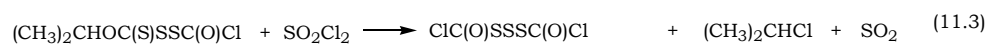
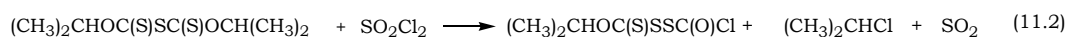


Figura 11.6. Porcentaje de los principales productos versus el tiempo de reacción a ~75 °C. (a) ClC(O)SSCl, (b) ClC(O)SSSC(O)Cl, (c) (CH₃)₂CHOC(S)SSC(O)Cl

11.3. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS

Esta técnica se usó como herramienta fundamental en la síntesis del compuesto. A continuación se resumen los parámetros usados y se detalla el espectro de masas.

11.3.1. Preparación de la muestra y metodología

Se preparó una solución en tetracloruro de carbono con una concentración aproximada de 200 ppm, la cual se analizó con los siguientes parámetros:

Fase móvil:	He
Columna:	19091J-433 HP-5
Longitud:	30 m
Diámetro interno:	0,25 mm
Película:	0,25 μ m
Volumen de inyección:	1 μ l
Temperatura del horno:	60 °C
Temperatura de inyección:	200 °C
Modo de control de flujo:	Presión
Presión:	120,0 kPa
Flujo total:	43,8 ml/min
Flujo de la columna:	1,94 ml/min
Velocidad lineal:	50,9 cm/s
Flujo de la purga:	3,0 ml/min

Programa de temperatura del horno:

Velocidad (°C/min)	Temperatura °C	Tiempo sostenido (min)
-	60	3
10	150	1
50	200	1

Programa de presión:

Velocidad (kPa/min)	Presión (kPa)	Tiempo sostenido (min)
-	120	2
7	210	1

Temperatura de la fuente de iones: 200,0 °C

Temperatura de la interfase: 250,0 °C

Tiempo de corte del solvente: 3 min

Potencial de ionización: 70 eV

11.3.2. Análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas del ClC(O)SSCl

El análisis por cromatografía gaseosa acoplado a espectrometría de masas mostró un pico con un tiempo de retención alrededor de 5,1 min cuyo espectro de masas reveló que se trataba de un compuesto con un ión M^+ que coincide con el peso molecular del ClC(O)SSCl (162 u.m.a). Además el compuesto contiene dos átomos de cloro, los cuales en el espectro de masas exhiben los corrimientos isotópicos típicos de estos dos átomos ($M + 2$) y ($M + 4$).

Como se muestra tanto en la figura 11.7 como en la tabla 11.1, los picos más abundantes en el espectro de masas corresponden a los fragmentos CO^+ ($m/z=28$), S^+ ($m/z =32$), Cl^+ ($m/z =35$), OCS^+ ($m/z = 60$),

CIC(O)⁺ (m/z = 63), SS⁺ (m/z= 64), ³⁷CIC(O)⁺ (m/z= 65), ClS⁺ (m/z= 67), C(O)SS⁺ (m/z= 92), CIC(O)S⁺ (m/z= 95), ClSS⁺ (m/z= 99) y CIC(O)SS⁺ (m/z =127).

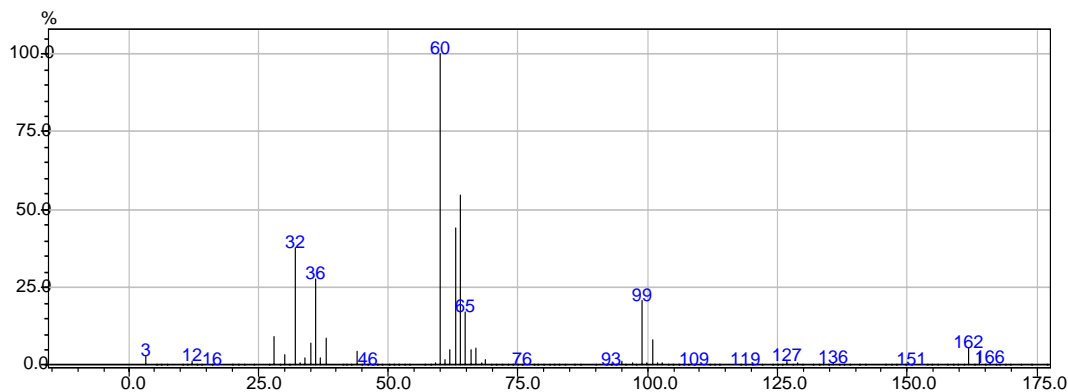


Figura 11.7. Espectro de masas del CIC(O)SSCl

Tabla 11.1. Fragmentos del espectro de masas del CIC(O)SSCl, intensidades relativas y asignaciones

m/z	Intensidad Relativa %	Asignación
12	0,8	C ⁺
16	0,2	O ⁺
28	6,2	CO ⁺
29	0,1	¹³ CO ⁺
32	28,7	S ⁺
34	1,3	³⁴ S
35	8,0	Cl ⁺
36	5,2	
37	2,5	³⁷ Cl ⁺
44	2,7	CS ⁺
47	0,5	CIC ⁺
60	41,2	OCS ⁺

m/z	Intensidad Relativa %	Asignación
61	0,8	$O^{13}CS^+ + OC^{33}S^+$
62	2,5	$OC^{34}S^+$
63	86,4	$ClC(O)^+$
64	100,0	SS^+
65	29,6	$^{37}ClC(O)^+$
66	9,2	$^{34}SS^+ + S^{34}S^+$
67	10,5	ClS^+
68	0,4	$^{34}S^{34}S^+$
69	3,9	$^{37}ClS^+ + Cl^{34}S^+$
71	0,2	$^{34}S^{37}Cl^+$
95	2,3	$ClC(O)S^+$
99	44,1	$ClSS^+$
101	17,9	$^{37}ClSS^+ + Cl^{34}SS^+ + ClS^{34}S^+$
103	1,4	$^{37}Cl^{34}SS^+ + ^{37}ClS^{34}S^+ + Cl^{34}S^{34}S^+$
127	2,9	$ClC(O)SS^+$
128	0,1	$Cl^{13}C(O)SS^+$
129	1,2	$^{37}ClC(O)SS^+ + ClC(O)^{34}SS^+ + ClC(O)S^{34}S^+,$ $ClC(^{18}O)SS^+$
131	0,1	$^{37}ClC(^{18}O)SS^+ + ^{37}ClC(O)^{34}SS^+ + ^{37}ClC(O)S^{34}S^+$
162	12,3	$ClC(O)SSCl^+$
163	0,4	$Cl^{13}C(O)SSCl^+$
164	9,0	$^{37}ClC(O)SSCl^+$
165	0,2	$^{37}Cl^{13}C(O)SSCl^+$
166	2,1	$^{37}ClC(O)SS^{37}Cl^+$

11.3.3. Análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{O})\text{Cl}$

El análisis por cromatografía gaseosa acoplado a espectrometría de masas mostró un pico con un tiempo de retención alrededor de 12,2 min cuyo espectro de masas reveló que se trataba de un compuesto con un peso molecular de 230 u.m.a. Además se observó un ión $(\text{M}+2)^+$ típico de una molécula que contiene un átomo de cloro.

Como se muestra tanto en la figura 11.8 como en la tabla 11.2, los picos más abundantes en el espectro de masas corresponden a los fragmentos CH_3^+ ($m/z=15$), CH_3C^+ ($m/z=27$), CO^+ ($m/z=28$), S^+ ($m/z=32$), Cl^+ ($m/z=35$), $[\text{CH}_3\text{CCH}_2]^+$ ($m/z=41$), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ ($m/z=43$), CS^+ ($m/z=44$), OCS^+ ($m/z=60$), $\text{ClC}(\text{O})^+$ ($m/z=63$), SS^+ ($m/z=64$), $^{37}\text{ClC}(\text{O})^+$ ($m/z=65$), SCS^+ ($m/z=76$) y $\text{ClC}(\text{O})\text{S}^+$ ($m/z=95$). Además, los fragmentos observados en el espectro dan cuenta de la contribución isotópica típica de cada átomo que conforma la molécula (el espectro se muestra ampliado, con el fin de observar mejor el ión M^+).

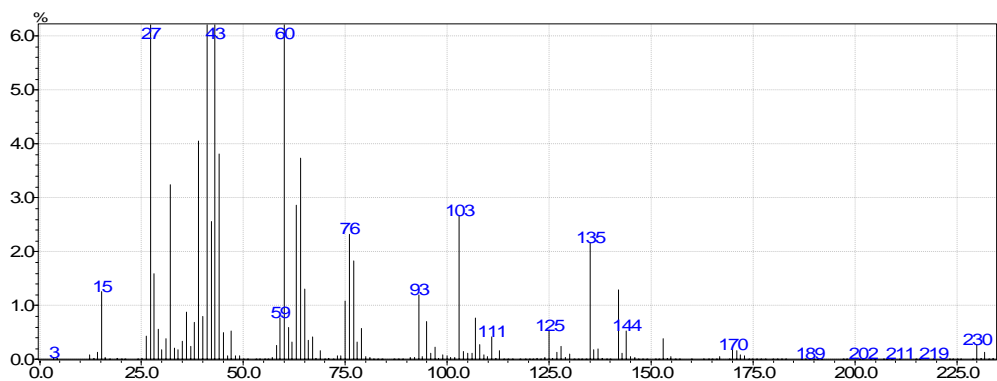


Figura 11.8. Espectro de masas del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{O})\text{Cl}$

Tabla 11.2. Fragmentos del espectro de masas del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{O})\text{Cl}$, intensidades relativas y asignaciones

M/z	Intensidad Relativa %	Asignación
15	1,3	CH_3^+
26	0,4	

M/z	Intensidad Relativa %	Asignación
27	10,1	CH_3C^+
28	1,5	$\text{CH}_3\text{CH}^+ + \text{CO}^+$
29	0,6	$^{13}\text{CH}_3\text{CH}^+ + ^{13}\text{CO}^+ + \text{CH}_3^{13}\text{CH}^+$
32	3,1	S^+
33	0,2	SH^{+*}
34	0,2	^{34}S
35	0,3	Cl^+
37	0,2	$^{37}\text{Cl}^+$
39	4,0	
40	0,8	
41	19,4	$[\text{CH}_3\text{CCH}_2]^+$
42	2,5	$[\text{CH}_3\text{CHCH}_2]^+$
43	100,0	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$
44	3,8	CS^+
45	0,4	CSH^{+*}
47	0,5	ClC^+
59	0,8	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^+$
60	6,1	OCS^+
61	0,6	$\text{O}^{13}\text{CS}^+ + \text{OCSH}^{+*}$
62	0,3	OC^{34}S^+
63	2,9	ClC(O)^+
64	3,7	SS^+
65	1,3	$^{37}\text{ClC(O)}^+$
66	0,4	$^{34}\text{SS}^+ + \text{S}^{34}\text{S}^+$
75	1,1	

M/z	Intensidad Relativa %	Asignación
76	2,2	SCS ⁺
77	1,8	
78	0,3	³⁴ SCS ⁺ + SC ³⁴ S ⁺
93	1,2	
95	0,7	ClC(O)S ⁺
103	2,7	(CH ₃) ₂ CHOC(S) ⁺
104	0,2	[COC(S)S] ⁺
105	0,1	[CHOC(S)S] ⁺
108	0,3	C(S)SS ⁺
111	0,4	ClC(S)S ⁺⁺ *
127	0,1	ClC(O)SS ⁺
135	2,2	(CH ₃) ₂ CHOC(S)S ⁺
136	0,2	C(S)SSC(O) ⁺ + [COC(S)SS] ⁺
137	0,2	[CHOC(S)SS] ⁺
142	1,3	
171	0,2	[ClC(O)SSC(S)] ⁺
230	0,3	[(CH ₃) ₂ CHOC(S)SSC(O)Cl] ⁺
232	0,1	[(CH ₃) ₂ CHOC(S)SSC(O) ³⁵ Cl] ⁺ + [(CH ₃) ₂ CHOC(³⁴ S)SSC(O)Cl] ⁺ , etc

* Ión producido por reordenamiento

11.4. Química computacional

Se realizaron cálculos computacionales bajo el programa Gaussian 03 usando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT, para determinar los mínimos de energía potencial e identificar el mínimo global y la diferencia de energía entre los mínimos

encontrados. Además de ello, se optimizaron las estructuras halladas y se calcularon los parámetros geométricos y el espectro vibracional. Por otro lado, se calculó el porcentaje poblacional de las conformaciones más estables a temperatura ambiente.

11.4.1. Determinación de los mínimos de energía potencial

Estudios anteriores han demostrado que las moléculas que contiene el grupo XC(O)S- , con $\text{X} =$ halógeno, presentan dos mínimos de energía potencial, la conformación *syn* que constituye el mínimo global y la conformación *anti* que corresponde a un mínimo local.^{9,10,11} De un mismo modo es sabido también, que las moléculas que contienen un enlace disulfuro adoptan una conformación de libro abierto alrededor del mismo (*gauche*).^{4,12,13}

Inicialmente se realizaron barridos variando los ángulos de torsión O=C-S-S y C-S-S-Cl . La figura 11.9 muestra los gráficos de energía potencial versus la variación del ángulo de torsión.

En el gráfico (a) se detalla como varía la energía al variar el ángulo C-S-S-Cl y en el gráfico (b) al variar el ángulo O=C-S-S . En el primero se observa claramente la aparición de dos mínimos de igual energía que corresponden a enantiómeros, cuya diferencia radica únicamente en la posición del cloro unido al azufre, que puede tomar cualquiera de las dos posiciones 90 o -90 grados. Dicho compuesto, como se espera para las moléculas con enlaces S-S , adopta entonces una estructura de libro abierto. En el segundo caso se advirtieron también dos mínimos de energía pero en este caso uno equivale al mínimo global con un ángulo de torsión O=C-S-S alrededor de 0 grados (conformación *syn*) y el otro a un mínimo local donde dicho ángulo de torsión se encuentra alrededor de 180 grados (conformación *anti*) con una diferencia de energía teórica de $1,88$ kcal/mol y una barrera de alrededor de 8 kcal/mol. La figura 11.10 esquematiza las estructuras halladas como mínimos de energía.

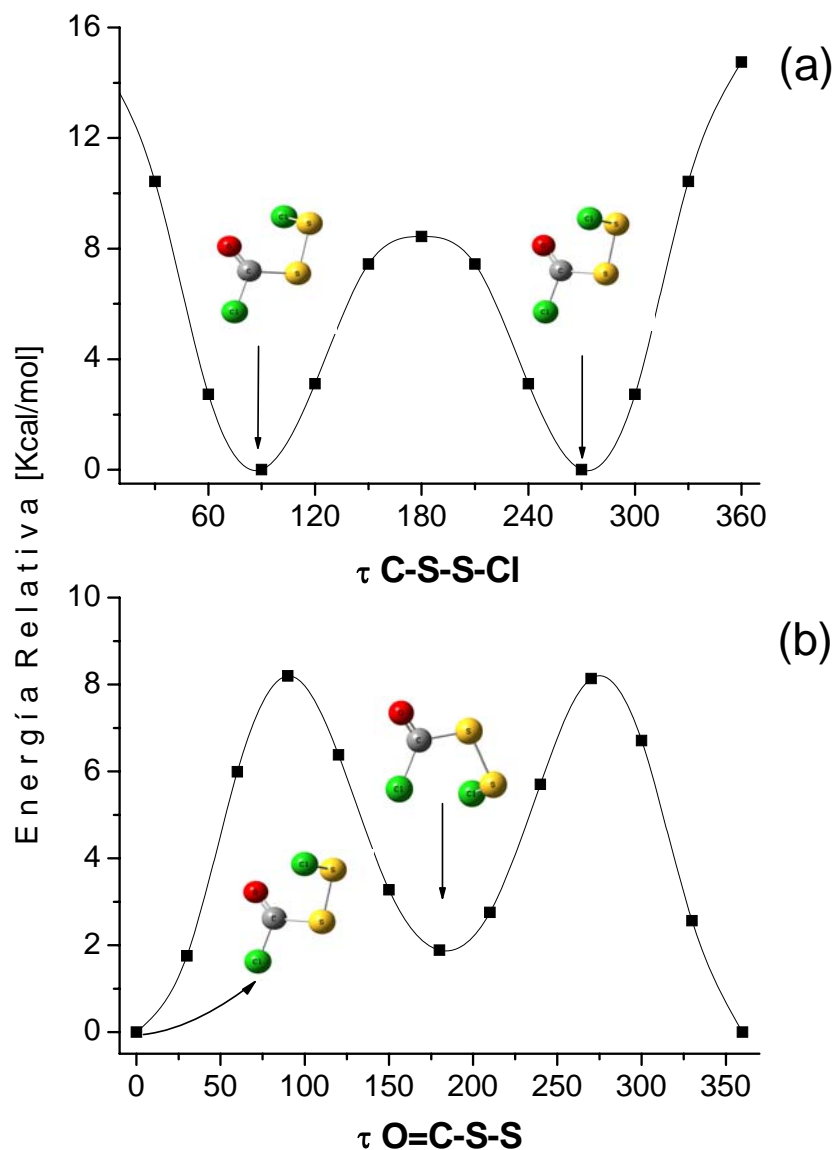


Figura 11.9. Energía relativa (kcal/mol) versus el ángulo de torsión (τ) calculado por el método B3LYP/6-31+G* (a) ángulo C-S-S-Cl (b) ángulo O=C-S-S, para el ClC(O)SSCl

11.4.2. Determinación de los parámetros geométricos

Una vez obtenidos los mínimos de energía, se realizó la optimización de cada uno de ellos usando diferentes métodos de aproximación (HF, B3LYP, MP2) en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* obteniéndose los parámetros geométricos

optimizados de ambos conformeros del ClC(O)SSCl. Las tabla 11.3 y 11.4 describen dichos resultados.

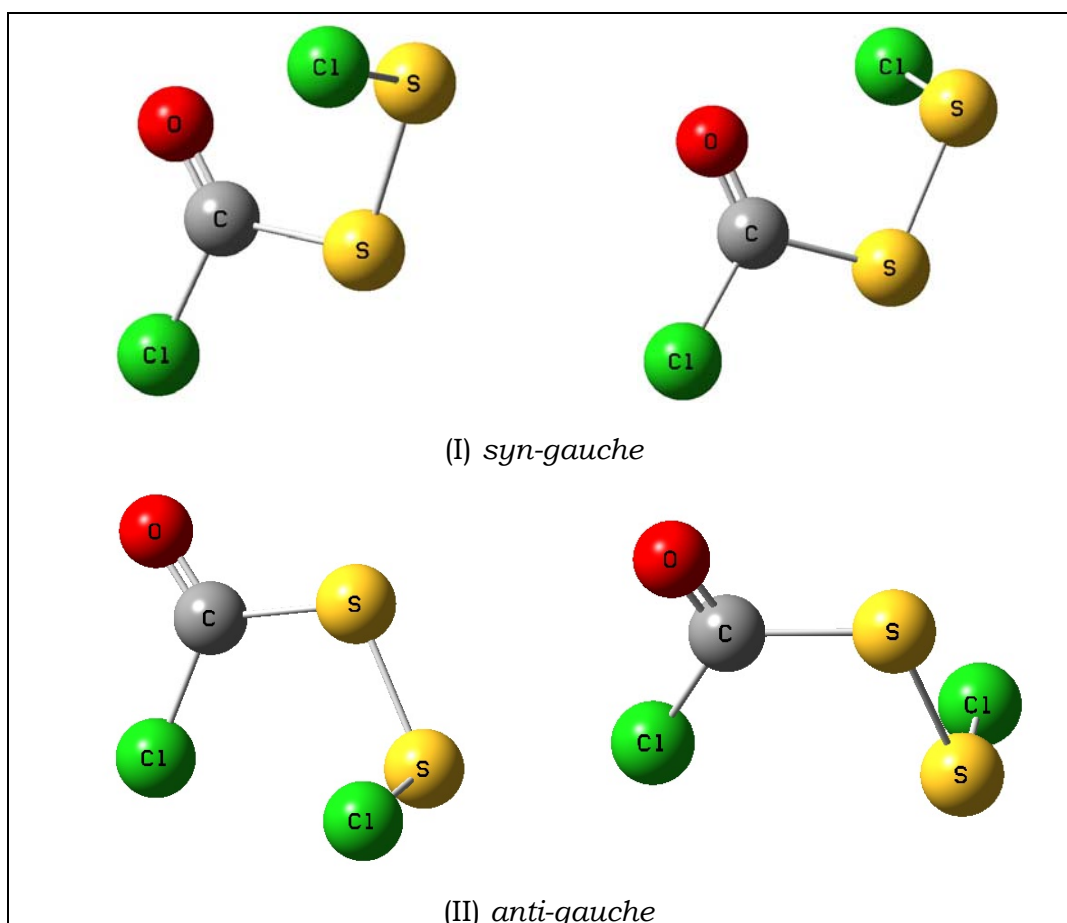


Figura 11.10. Estructuras estables del ClC(O)SSCl calculadas por el método HF/6-31+G*

Tabla 11.3. Parámetros geométricos para el *syn-gauche*-ClC(O)SSCl calculados con diferentes aproximaciones usando un conjunto de funciones bases 6-31+G* (Las distancias están dadas en Å y los ángulos en grados)

Parámetros Geométricos	HF	B3LYP	MP2
r C=O	1,1627	1,1846	1,2008
r Cl-C	1,7525	1,7909	1,7611

Parámetros Geométricos	HF	B3LYP	MP2
r C-S	1,7911	1,8206	1,7956
r S-S	2,0299	2,0448	2,0282
r S-Cl	2,0381	2,0991	2,0589
α Cl-C-S	109,7	108,1	109,1
α Cl-C=O	122,9	123,7	123,7
α O=C-S	127,3	128,2	127,2
α C-S-S	102,7	103,3	101,4
α S-S-Cl	104,5	106,5	104,8
τ Cl-C-S-S	177,2	176,3	176,1
τ C-S-S-Cl	86,1	88,0	83,3

Tabla 11.4. Parámetros geométricos para el *anti-gauche*-ClC(O)SSCl calculados con diferentes aproximaciones usando un conjunto de funciones bases 6-31+G* (Las distancias están dadas en Å y los ángulos en grados)

Parámetros Geométricos	HF	B3LYP	MP2
r C=O	1,1669	1,1901	1,2053
r Cl-C	1,7401	1,7736	1,7505
r C-S	1,7988	1,8296	1,8030
r S-S	2,0250	2,0372	2,0200
r S-Cl	2,0401	2,1028	2,0628
α Cl-C-S	119,9	118,7	118,6
α Cl-C=O	122,4	123,3	123,2
α O=C-S	117,7	118,1	118,2
α C-S-S	108,5	109,1	107,7

Parámetros Geométricos	HF	B3LYP	MP2
α S-S-Cl	105,0	106,9	105,6
τ Cl-C-S-S	-2,8	-3,4	-5,0
τ C-S-S-Cl	87,2	88,6	85,9

En conjunto con la optimización, se calcularon las propiedades vibracionales de ambos conformeros, comprobándose de esta manera que las estructuras corresponden a mínimos de energía ya que no se encontraron frecuencias imaginarias.

Con los diferentes métodos teóricos se predice que tanto las distancias como los ángulos de enlace se ven afectados como consecuencia de la rotación alrededor del ángulo de torsión ClCSS, unos en mayor proporción que otros, lo cual dará cuenta en el análisis vibracional experimental. En primer lugar la distancia Cl-C se reduce considerablemente en la conformación *anti-gauche*, es decir que el enlace se hace más fuerte y como consecuencia la vibración correspondiente a dicho estiramiento se deberá observar a mayor número de ondas que el correspondiente *syn-gauche*. De igual manera los enlaces C=O y S-Cl se debilitan en la conformación *anti-gauche* provocando un desplazamiento de los números de ondas correspondientes a dichos estiramientos hacia una región menor.

11.4.3. Determinación del espectro vibracional

Experimentalmente podrían hallarse dos conformaciones a temperatura ambiente y aunque la energía calculada para la conformación *anti-gauche* es alta, en el espectro de matrices, debido a la alta resolución, podrían observarse al menos las bandas más intensas de este conformero. Por tanto, se tendrán en cuenta ambas formas.

Tabla 11.5. Números de ondas calculados por los métodos HF y B3LYP para las conformaciones *syn-gauche* y *anti-gauche* del CIC(O)SSCI

<i>syn-gauche</i>				<i>anti-gauche</i>				Asignación				
HF/6-31+G*		B3LYP/6-31+G*		HF/6-31+G*		B3LYP/6-31+G*						
Número de ondas [cm ⁻¹]	I _{IR}	I _{Raman}	Número de ondas [cm ⁻¹]	I _{IR}	I _{Raman}	Número de ondas [cm ⁻¹]	I _{IR}	I _{Raman}				
1840,0	(66)	(72)	1863,6	(58)	(61)	1816,3	(100)	(73)	1832,0	(98)	(100)	v (C=O)
854,6	(100)	(13)	796,1	(100)	(8)	894,6	(76)	(2)	839,5	(100)	(2)	v _{as} (Cl-C-S)
574,6	(2)	(13)	567,0	(1)	(12)	570,12	(2)	(2)	563,2	(1)	(<1)	δ _{oop} (C=O)
566,2	(3)	(54)	554,1	(3)	(61)	510,8	(1)	(44)	496,5	(3)	(54)	v _s (Cl-C-S)
523,1	(2)	(21)	495,4	(<1)	(11)	545,9	(2)	(17)	513,5	(2)	(17)	v (S-S)
493,9	(7)	(100)	450,1	(13)	(100)	490,8	(9)	(100)	442,4	(18)	(92)	v (S-Cl)
436,6	(1)	(21)	414,3	(4)	(18)	397,4	(3)	(17)	385,4	(1)	(16)	δ (Cl-C=O)
274,9	(2)	(13)	269,5	(2)	(13)	326,9	(2)	(17)	326,2	(3)	(23)	δ (Cl-C-S)
198,6	(<1)	(18)	190,4	(<1)	(29)	207,0	(<1)	(17)	200,3	(1)	(28)	δ (S-S-Cl)
167,5	(<1)	(3)	161,5	(<1)	(5)	165,7	(<1)	(5)	162,3	(<1)	(8)	δ (C-S-S)
64,1	(<1)	(8)	69,7	(<1)	(11)	69,5	(<1)	(7)	71,6	(<1)	(11)	τ (C-S-S-Cl)
54,6	(<1)	(5)	56,2	(<1)	(8)	39,6	(<1)	(2)	46,2	(<1)	(5)	τ (Cl-C-S-S)

Para las dos conformaciones el análisis vibracional se llevó a cabo utilizando los métodos HF, B3LYP y MP2 usando un conjunto de bases 6-31+G*. Los valores calculados con el método HF fueron escalados por un factor de 0,9 para compensar la conocida sobreestimación de los número de ondas obtenidos por dicho método. Los cálculos teóricos realizados, sirvieron para apoyar la asignación de cada banda ya que en trabajos anteriores no se encuentran los datos vibracionales completos.^{5,6} En la tabla 11.5 se presentan los números de ondas calculados con diferentes aproximaciones al igual que las intensidades relativas para los espectro IR y Raman de ambas estructuras. De igual manera, se proporcionan las asignaciones teóricas correspondientes a cada absorción.

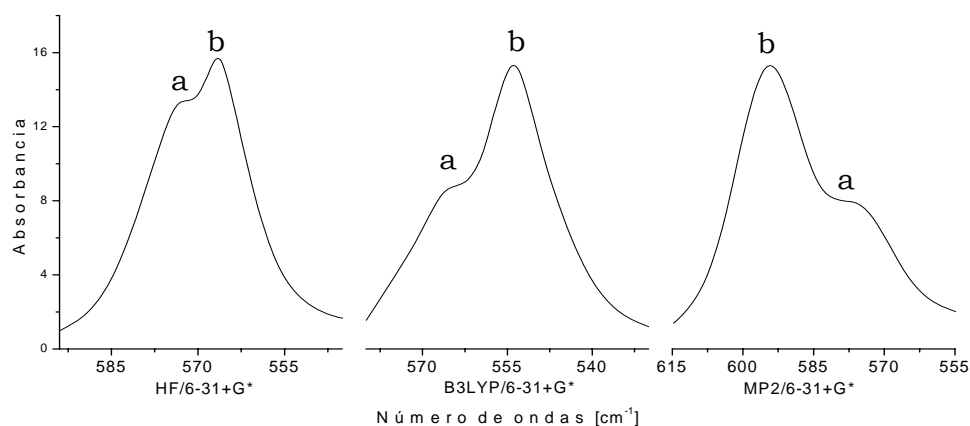


Figura 11.11. Espectro IR calculado con los métodos HF, B3LYP y MP2 en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G* en la región correspondiente a las absorciones asignadas a los modos (a) δ_{oop} C=O y (b) ν_s ClCC, para el conformero *syn-gauche* del ClC(O)SSCl

En los cálculos llevados a cabo se encontró una divergencia entre las asignaciones de las absorciones correspondientes a los modos ν_s ClCS y δ_{oop} C=O calculados con el métodos MP2 con respecto a los resultados provenientes de las otras aproximaciones. Dicho método predice una absorción con un número de ondas mayor para el modo ν_s ClCS, mientras que los cálculos HF y B3LYP coinciden en predecir que el modo ν_s ClCS corresponde a la absorción con menor número de ondas, mientras que el modo δ_{oop} C=O corresponde a la banda de mayor número

de ondas. Sin embargo los tres cálculos predicen que la absorción más intensa corresponde al ν_s ClCS. Ambas absorciones se encuentran muy cerca energéticamente una de otra, por tanto esta divergencia puede ser explicada en el error propio del cálculo. La figura 11.11 muestra el comportamiento de dichas absorciones calculados con las tres aproximaciones.

Como se tratará más adelante en el estudio vibracional experimental, se observó que el cálculo que mejor describe el espectro experimental en dicha región es el realizado con la aproximación MP2/6-31+G*.

11.4.4. Determinación de la población teórica relativa de las dos conformaciones del CIC(O)SSCl a 25 °C

La determinación del equilibrio conformacional entre las diferentes especies se lleva a cabo teniendo en cuenta el análisis termoquímico que se obtiene por medio del cálculo de frecuencias. Las funciones termodinámicas obtenidas por medio del cálculo de frecuencias tales como energía, E° , entalpía, H° y energía libre de Gibbs, G° , están corregidas por la energía de punto cero y la energía térmica del sistema. Para determinar la población relativa porcentual entre dos conformaciones se utiliza la ecuación 5.1.

En la tabla 11.6 se presentan las diferencias de energía y energía libre de Gibbs, así como las poblaciones porcentuales relativas para los dos conformeros, calculados con los métodos HF, B3LYP y MP2 en combinación con un conjunto de funciones bases 6-31+G*. Ambos conformeros presentan una degeneración igual a 2.

Los diferentes cálculos computacionales realizados predicen que el conformero menos estable *anti-gauche* podría estar presente a 25 °C en una proporción calculada del 1,0% (HF), 4,3% (B3LYP) y 2,4% (MP2). Debido a la baja proporción, se podría observar más fácilmente en el

espectro de matrices, al menos las bandas más intensas, gracias a la alta resolución y sensibilidad que proporciona esta técnica. Además, probablemente la fotoquímica de matrices proporcione una evidencia más clara de la presencia del segundo conformero.

Tabla 11.6. Diferencias de energía y energía libre de Gibbs, para los conformeros *syn* y *anti* del ClC(O)SSCl y poblaciones porcentuales calculadas

Método	Estructura	<i>syn-gauche</i>	<i>anti-gauche</i>
HF	ΔE° (kcal/mol)	0,00	2,82
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	2,73
	% calculado a 25 °C	99,0	1,0
B3LYP	ΔE° (kcal/mol)	0,00	1,87
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	1,84
	% calculado a 25 °C	95,7	4,3
MP2	ΔE° (kcal/mol)	0,00	2,22
	ΔG° (kcal/mol)	0,00	2,20
	% calculado a 25 °C	97,6	2,4

11.5. Estudio vibracional experimental

Para el compuesto ClC(O)SSCl se midieron los espectros FTIR y FTRaman del líquido y FTIR de matrices. El espectro FTIR del líquido se midió a temperatura ambiente en forma de película sobre ventanas de KBr para la región de 4000 a 400 cm^{-1} , CsI para la región de 600 a 180 cm^{-1} y polietileno para la región de 600 a 50 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos. El espectro FTIR de matrices se midió sobre una ventana de CsI enfriada a 10 K con una resolución de 0,125 y 0,5 cm^{-1} y 256 scans. La mezcla para la medición en matrices se preparó adicionando dos gotas del compuesto, previamente purificado, a un balón

para gases de 1 litro, provisto de un dedo frío. Luego se expuso el balón a vacío, introduciendo el dedo frío con las gotas del compuesto en un baño alrededor de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta que la cantidad del compuesto se redujo a la mitad. Finalmente se adicionaron 500 torr del gas diluyente, argón o nitrógeno. El espectro FTRaman se midió a temperatura ambiente, utilizando un tubo capilar en la región de 3500 a 100 cm^{-1} con resolución de 4 cm^{-1} y 1000 barridos. Para la excitación de la muestra se usó un láser Nd-YAG de 1064 nm con una potencia de 15 mW .

Como se mencionó anteriormente, en la literatura solamente se reportan tres absorciones fundamentales^{5,8} por tanto, las asignaciones de las absorciones IR y Raman se basaron en la predicción realizada por medio de los cálculos teóricos.

En el estudio teórico se evidenció que el CIC(O)SSCl puede ser observado en dos conformaciones estables, *syn-gauche* y *anti-gauche*, siendo la más estable la forma *syn-gauche*. Tanto en el espectro FTIR como en el de Raman en fase líquida la absorción correspondiente al modo vibracional $\nu\text{C}=\text{O}$ del conformero menos estable sólo es discernible como un hombro alrededor de 1763 y 1772 cm^{-1} respectivamente, mientras, que la absorción correspondiente al modo vibracional $\nu_{\text{as}}\text{CICS}$ para dicho conformero se resuelve en el espectro FTIR como una banda poco intensa alrededor de 847 cm^{-1} . En el espectro FTRaman, sin embargo, dada la baja actividad de este modo y a la proporción en que se encuentra a temperatura ambiente, no es posible diferenciar dicha absorción.

Las figuras 11.12, 11.13, 11.14 y 11.15 muestran los espectro FTIR y FTRaman en fase líquida en comparación con los espectros simulados con la aproximación B3LYP/6-31+G* en diferentes regiones del espectro y en la tabla 11.7 se listan los números de ondas obtenidos experimentalmente por espectroscopía FTIR, FTRaman y FTIR de matrices de Ar y N₂, así como las asignaciones correspondientes en comparación con los números de ondas calculados con diferentes aproximaciones teóricas. Los espectros FTIR de matrices se ilustran en el numeral 11.6 correspondiente al estudio fotoquímico en matrices.

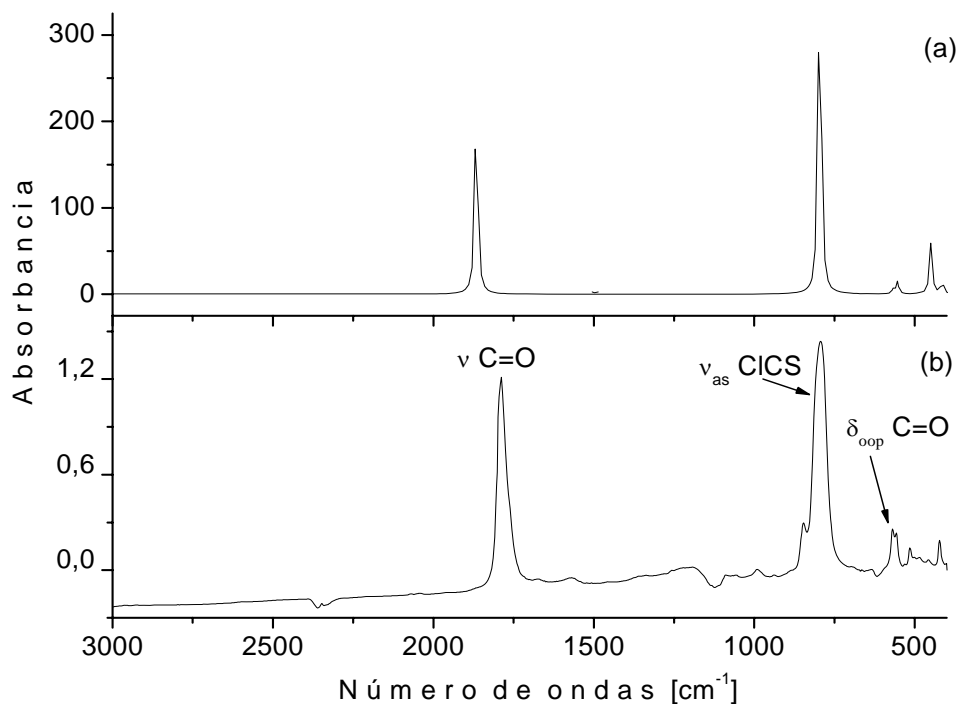


Figura 11.12. Espectros IR del ClC(O)SSCl en la región de 3000 a 400 cm^{-1} (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable y (b) experimental en fase líquida

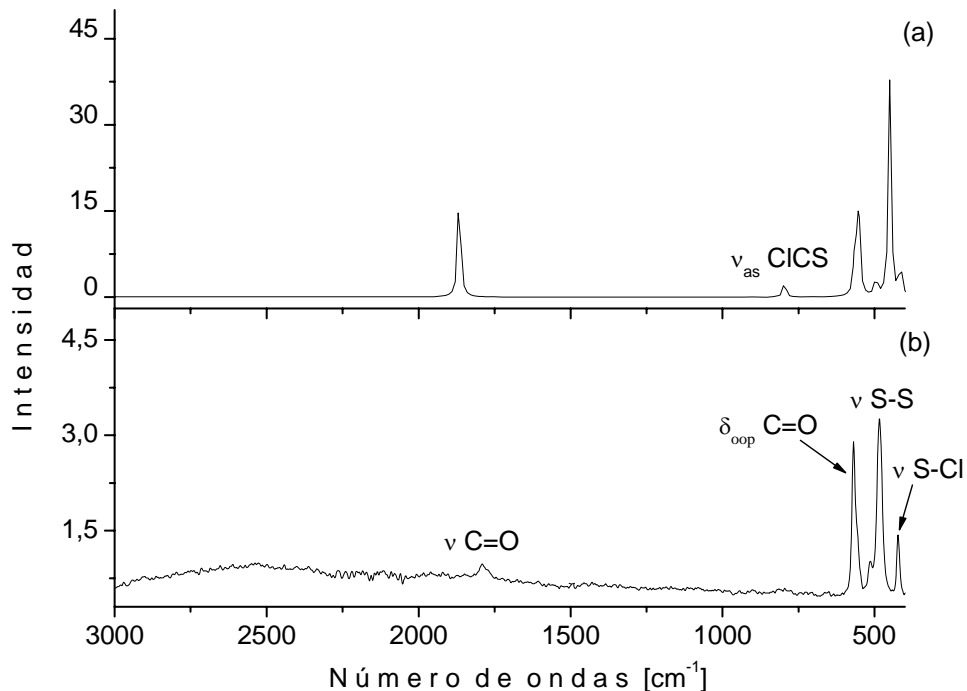


Figura 11.13. Espectros Raman del ClC(O)SSCl en la región de 3000 a 400 cm^{-1} (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable y (b) experimental en fase líquida

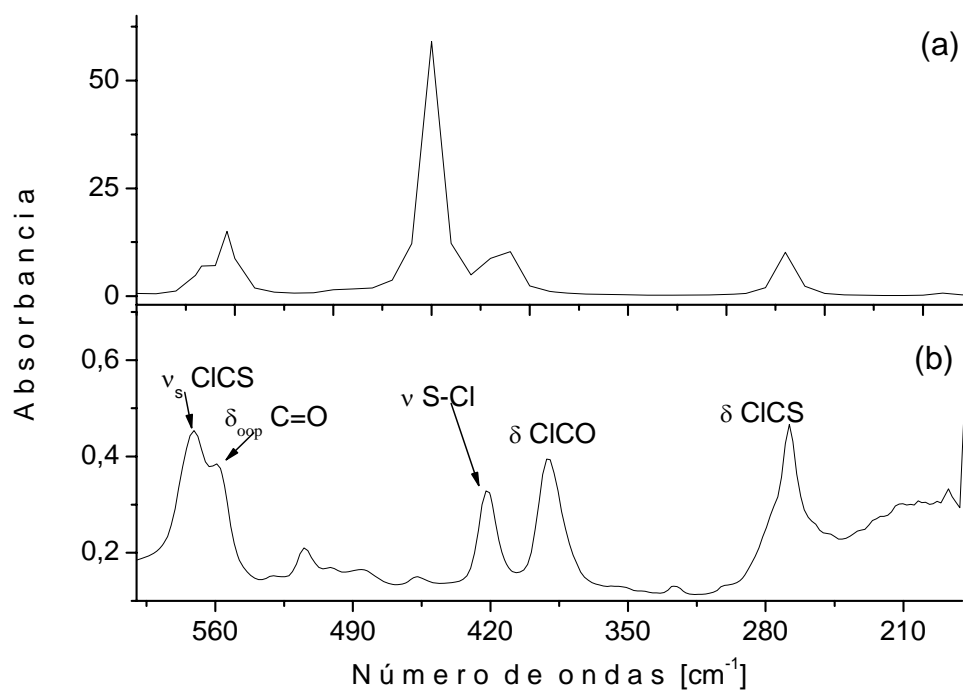


Figura 11.14. Espectros IR del ClC(O)SSCl en la región de 600 a 180 cm⁻¹ (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable y (b) experimental en fase líquida

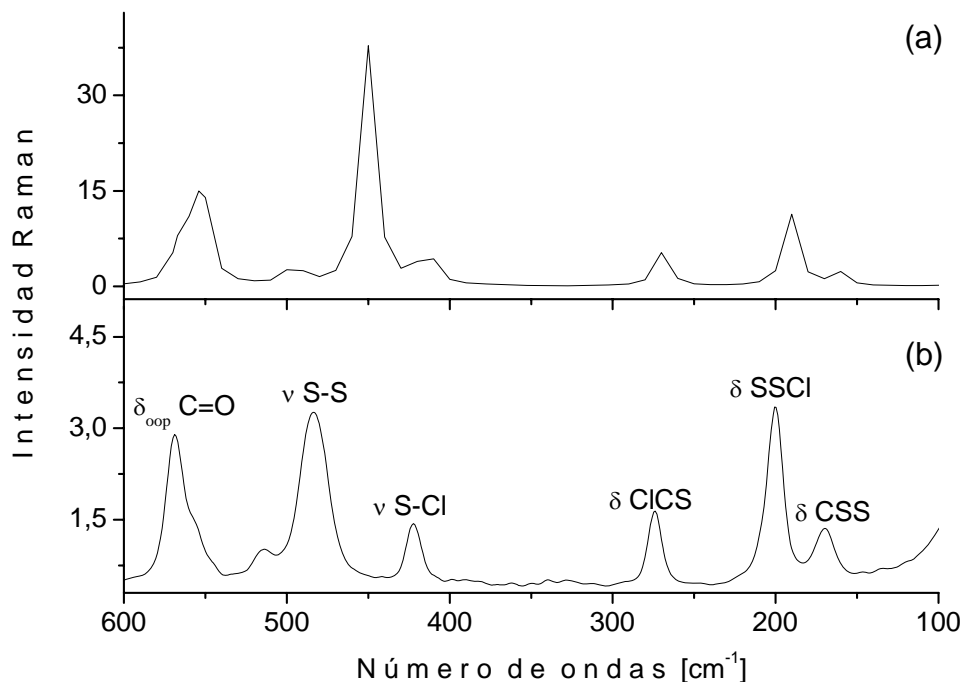


Figura 11.15. Espectros Raman del ClC(O)SSCl en la región de 600 a 100 cm⁻¹ (a) calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G* para la conformación más estable y (b) experimental en fase líquida

Tabla 11.7. Números de ondas experimentales y calculados por el método B3LYP y asignaciones tentativas para las conformaciones *syn-gauche* (I) y *anti-gauche* (II) del ClC(O)SSCl

B3LYP/ 6-31+G*	I _{IR}	I _{Raman}	Experimental				Asignación
			FTIR	FT-Raman	Matriz de Ar	Matriz de N ₂	
1863,6	(58)	(61)	1788	1790	1805,6 1804,5 1803,4 1798,5 1795,9 1775,5	1808,1 1806,2 1804,4 1801,7 1799,0 1796,9 1787,4 1775,5	v (C=O) (I)
1832,0	(98)		1763	1772	1722,7 1721,6	1740,2 1736,6	v (C=O) (II)
			1570				2 v _{as} (Cl-C-S) (I)
			1673				2 v _{as} (Cl-C-S) (II)
839,5	(100)		847		851,3 850,1 847,6	856,5	v _{as} (Cl-C-S) (II)
796,1	(100)	(8)	794	797	812,3 803,2 801,8 800,8 796,6 794,4	815,0 810,8 807,3 805,6 803,6	v _{as} (Cl-C-S) (I)
567,0	(1)	(12)	568	569	589,3	588,0	δ _{oop} (C=O) (I)
554,1	(3)	(61)	557	557	571,2 560,5	566,5	v _s (Cl-C-S) (I)
495,4	(<1)	(11)	483	483	492,2	497,2 491,4	v (S-S) (I)
450,1	(13)	(100)	422	422	455,4 449,2	461,0 464,4 456,5 448,2	v (S-Cl)(I)
414,3	(4)	(18)	390	391			δ (Cl-C=O) (I)
269,5	(2)	(13)	268	274			δ (Cl-C-S) (I)
190,4	(<1)	(29)		201			δ (S-S-Cl) (I)
161,5	(<1)	(5)		169			δ (C-S-S) (I)

Los números de ondas calculados fueron una herramienta fundamental para la asignación de las bandas ya que las absorciones observadas en la matriz, asignadas a este producto, concuerdan claramente con las frecuencias calculadas por los diferentes métodos utilizados, la única discrepancia radica con el cálculo MP2, como se mencionó anteriormente, en la región correspondiente al ν_s ClCS y el δ_{oop} C=O, el cual describe satisfactoriamente las absorciones encontradas experimentalmente en esta zona, sin embargo, se utilizaron los resultados obtenidos con el método B3LYP para realizar la comparación con los resultados experimentales. Como se mencionó anteriormente, en la literatura solamente se reportan tres absorciones fundamentales, ν C=O, ν_{as} ClCC y ν SS a 1795, 795 y 490 cm^{-1} respectivamente.⁵ Además, como es sabido, en fase líquida se presentan ensanchamientos y corrimientos de las bandas debido a las altas interacciones intermoleculares que se presentan en esta fase. Con este trabajo y usando los cálculos computacionales como herramienta coadyuvante fue posible conocer otras absorciones de esta molécula que no habían sido reportadas con anterioridad.

11.6. Fotoquímica de matrices

Las matrices se irradiaron con luz ultravioleta visible de amplio espectro y se registraron los espectros IR a diferentes tiempo de irradiación con el fin de detectar los cambios sufridos en la matriz. Los cambios fueron drásticos desde los primeros minutos de irradiación. Se observó la aparición de bandas nuevas especialmente alrededor de 2138 y 2050 cm^{-1} identificadas como monóxido de carbono, CO,¹⁴ y sulfuro de carbonilo, OCS,¹⁵ respectivamente. Dichas especies se forman tempranamente en la matriz como consecuencia del proceso fotoevolutivo. En la zona del CO se observan dos absorciones. La primera a 2140,8 cm^{-1} , identificada como el complejo molecular $\text{Cl}_2 \cdots \text{CO}$,^{16,14} y la segunda a 2138,4 cm^{-1} que corresponde a CO libre.¹⁴ En la zona del OCS se observan tres nuevas absorciones que corresponden al OCS

perturbado por el cloro, la banda a 2051,0 cm^{-1} se identificó como el complejo lineal $\text{OCS}\cdots\text{Cl}_2$, otra a 2047,1 cm^{-1} que corresponde al complejo $\text{SCO}\cdots\text{Cl}_2$ y la otra a 2042,0 cm^{-1} que corresponde al complejo no lineal $\text{OCS}\cdots\text{Cl}_2$.¹⁷

A medida que avanza la fotólisis se hace evidente la aparición de nuevas absorciones en la región de 1800 y 800 cm^{-1} . En primer lugar se identificó el radical $\text{ClCO}\bullet$ ¹⁸ por la aparición de una absorción muy poco intensa alrededor de 1877 cm^{-1} . Además se identificaron las absorciones más intensas del OCCl_2 a 1815,1/1814,1/1812,9/1810,1 cm^{-1} (ν C=O) y 837,4/836,6 cm^{-1} (ν_{as} Cl-C-Cl),¹⁹ así como absorciones alrededor de 520 cm^{-1} relacionadas con la molécula triatómica SCl_2 .^{1,20} Las absorciones que aparecen como consecuencia de la irradiación con luz UV-Visible se listan en la tabla 11.8. Las figuras 11.16 y 11.17 muestran los espectros obtenidos antes y después de irradiar la matriz en dos zonas diferentes del espectro.

Tabla 11.8. Números de ondas y asignaciones de las absorciones IR que aparecen después de la irradiación de la matriz de Ar a ~ 10 K del ClC(O)SSCl

Matriz de Ar ν [cm^{-1}]	Asignación		Números de ondas reportados previamente
	Especie	Modo vibracional	
2140,8	$\text{OC}\cdots\text{Cl}_2$	ν (C=O)	2140,7 ^a
2138,4	CO libre	ν (C=O)	2138,2 ^a
2051,0	$\text{OCS}\cdots\text{Cl}_2$ lineal	ν (C=O)	2050,6 ^b
2049,6	OCS	ν (C=O)	2049,3 ^c
2047,1	$\text{SCO}\cdots\text{Cl}_2$	ν (C=O)	2046,9 ^b
2042,0	$\text{OCS}\cdots\text{Cl}_2$ no lineal	ν (C=O)	2042,0 ^b
1998,3	$\text{O}^{13}\text{CS}\cdots\text{Cl}_2$	ν (C=O)	1998,0 ^b
1996,9	O^{13}CS	ν (C=O)	2000 ^c
1994,3	$\text{S}^{13}\text{CO}\cdots\text{Cl}_2$	ν (C=O)	1994,3 ^b

Matriz de Ar ν [cm ⁻¹]	Asignación		Números de ondas reportados previamente			
	Especie	Modo vibracional				
1877,1	ClCO [•]	ν (C=O)	1876,7 ^d			
1815,1 1814,1 1812,9 1810,1	OCCl ₂	ν (C=O)	1810,12 ^e			
858,9				OCS	ν (C=S)	858 ^c
857,6				OCS...Cl ₂ lineal	ν (C=S)	857,1 ^b
837,4 836,6				OCCl ₂	ν_{as} (Cl-C-Cl)	837,36 837,20 ^e
520,4	SCl ₂	ν_s (³⁵ Cl-S- ³⁵ Cl)	520,2 ^f			
517,3	SCl ₂	ν_{as} (³⁵ Cl-S- ³⁵ Cl)	517,5 ^f			
515,5	SCl ₂	ν_s (³⁵ Cl-S- ³⁷ Cl)	515,2 ^f			

^a Referencia 14, ^b Referencia 17, ^c Referencia 15, ^d Referencia 18, ^e Referencia 19, ^f Referencia 1.

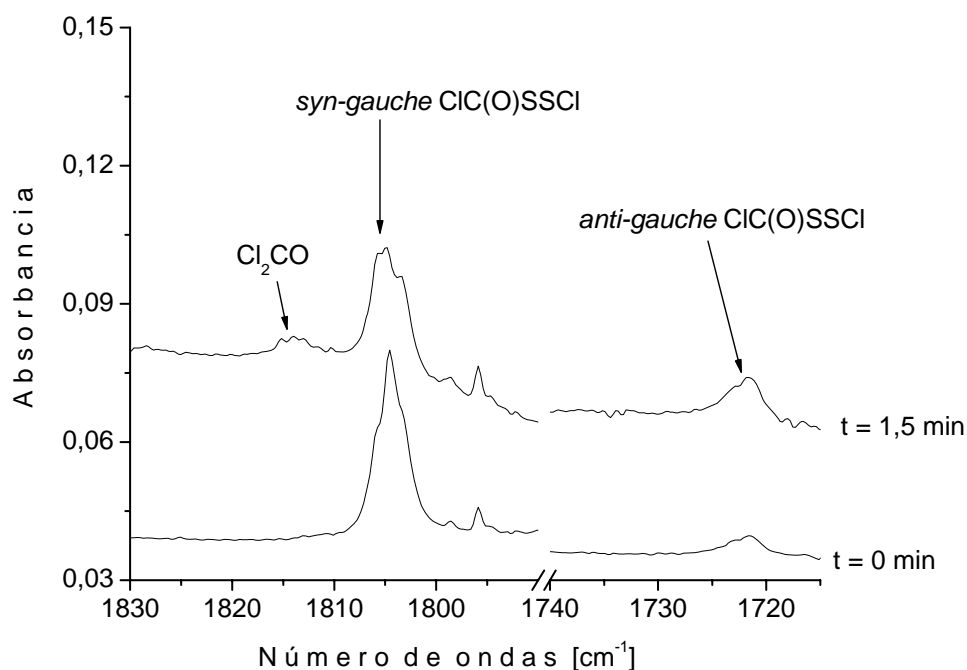


Figura 11.16. Espectros FTIR en la región de 1830 a 1715 cm⁻¹ de una matriz que contiene ClC(O)SSCl y Ar, antes de la irradiación y después de 1,5 minutos de irradiación

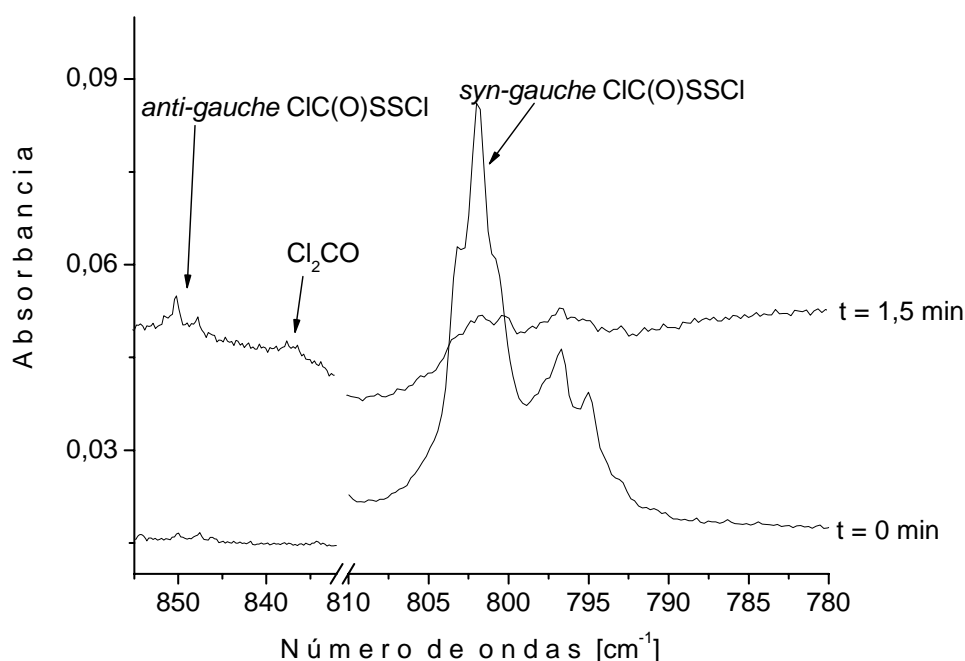
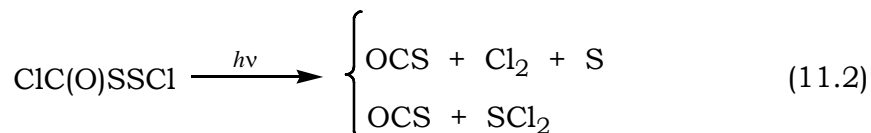


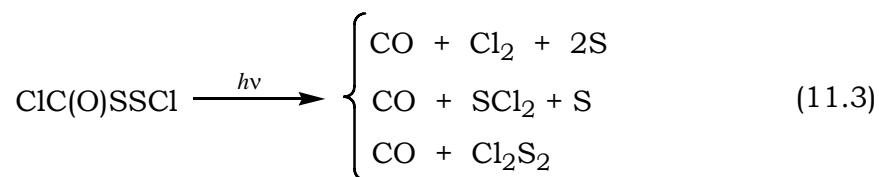
Figura 11.17. Espectros FTIR en la región de 855 a 780 cm^{-1} de una matriz que contiene ClC(O)SSCl y Ar, antes de la irradiación y después de 1,5 minutos de irradiación

Las especies ClSSCl , y ClC(O)SCl no fueron detectadas en la matriz después del proceso fotoevolutivo. Sin embargo, no es posible asegurar que dichas especies no se forman en la matriz como consecuencia de la irradiación con luz ultravioleta del ClC(O)SSCl , ya que el rendimiento de los productos de fotólisis fueron en general bajos y las absorciones características de estas especies pueden haber quedado en el orden del ruido.

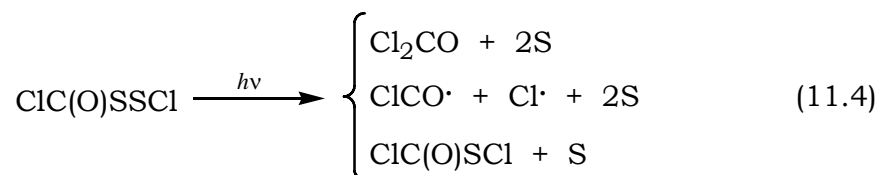
Pueden ocurrir diferentes reacciones en los distintos sitios de la matriz como consecuencia del proceso fotolítico. En primera instancia el ClC(O)SSCl fotoevoluciona para formar OCS y SCl_2 . Ambas especies se detectan desde los primeros minutos de irradiación y aumentan conforme avanza el proceso. Por otro lado, debido a las evidencias, en algunos sitios de la matriz el cloro no interacciona con el azufre para formar el sulfuro, sino que reacciona formando Cl_2 detectado por las bandas características de los complejos entre OCS y Cl_2 (ver ecuación 11.2).



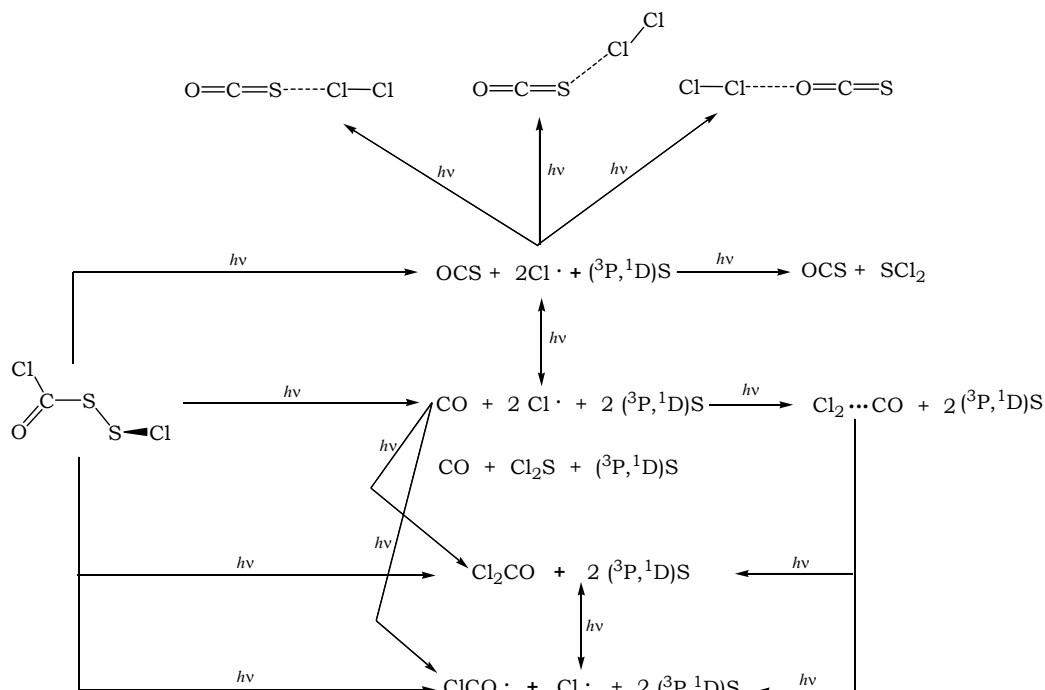
El CO también es uno de los productos formados en la matriz, sin embargo, dicha especie puede provenir ya sea desde el OCS que se disocia formando CO y S, así como directamente del ClC(O)SSCl liberando además dos átomos de cloro y dos de azufre. Los átomos de cloro se unen para forman Cl₂ lo cual se hace evidente por las absorciones características de la interacción de van der Waals entre el CO y el Cl₂. En este sitio es posible también que se formen las moléculas SCl₂ y Cl₂S₂, sin embargo para esta última el proceso parece ser poco probable ya que al alcance de los experimento no fue posible detectarla en la matriz (ver ecuación 11.3).



El ClC(O)SSCl también evoluciona a fosgeno, Cl₂CO, como consecuencia de la irradiación. Sin embargo, el radical ClCO• se detecta también en la matriz, el cual puede provenir bien sea como producto directo de la fotólisis del ClC(O)SSCl o de la disociación del fosgeno. No obstante, el ClCO• puede recombinarse con cloro para formar nuevamente fosgeno o con un átomo de cloro y azufre para formar el ClC(O)SSCl, pese a que la formación de este no puede asegurarse a la luz de este trabajo ya que podría tratarse de un canal poco favorecido y que debido a una baja producción, las absorciones correspondientes pueden estar a nivel del ruido (ver ecuación 11.4).



Teniendo en cuenta las diferentes especies observadas en la matriz se proponen los canales de evolución fotoquímica descritos en el esquema 11.1.



Esquema 11.1. Posibles mecanismos de fotoevolución del ClC(O)SSCl en una matriz de Ar a ~15 K

REFERENCIAS

- Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7179-7187.
- Ulic, S. E.; Hermann, A.; Della Védova, C. O. *J. Mol. Struct.* **2002**, *641*, 233-242.
- Ulic, S. E.; Coyanis, E. M.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O. *Spectrochim. Acta A* **1998**, *54*, 695-705.
- Hermann, A.; Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Mack, H.; Oberhammer, H. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 297-305.

-
5. Böhme, H.; Brinkmann, M.; Steudel, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1244-1251.
 6. Barany, G.; Mott, A. W. *J. Org. Chem.* **1984**, 1043-1051.
 7. Chen, L.; Zoulíková, I.; Slaninová, J.; Barany, G. *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 864-876.
 8. Schroll, A. L.; Barany, G. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1866-1881.
 9. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Greene, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5794-5801.
 10. Romano, R. M.; Della Védova, C.O.; Downs, A. J. *Chem. Commun.* **2001**, *24*, 2638-2639.
 11. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parsons, S.; Smith, C. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 514-519.
 12. Ulic, S.E.; Della Védova, C.O.; Aymonino, P.J. *J. Raman Spectrosc.* **1989**, *20*, 655-662.
 13. Ulic, S.E.; Aymonino, P.J.; Della Védova, C.O. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, *22*, 675-678.
 14. Romano, R. M.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5298-5305.
 15. Verderame, F. D.; Nixon, E. R. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 43. Hawkins, M.; Almond, M. J.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3326. Lang, V. I.; Winn, J. S. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5270.
 16. Schriver, A.; Schriver-Mazzuoli, L.; Chaquin, P.; Bahou, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2624-2631.
 17. Picone, A. L.; Romano, R. M. *Resultados aún sin publicar*.
 18. Schnockel, H.; Eberlein, R. A.; Plitt, H. S. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4-7.
 19. Mincu. I.; Allouche, A.; Cossu, M.; Aycard, J.-P.; Pourcin, J. *Spectrochim. Acta, Part A* **1995**, *51*, 349-362.
 20. Bielefeldt, D.; Willner, H. *Spectrochim. Acta, A* **1980**, *36*, 989.