

CAPÍTULO 13

Conclusiones

13.1. Introducción

En los capítulos 3, 4 y 5 se describieron los experimentos realizados usando como única técnica experimental la espectroscopía de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas en combinación con la fotoquímica de matrices. Dichos capítulos conforman la primera parte de esta tesis. Debido a que los capítulos 3 y 4 están sistemáticamente relacionados por la similitud de las reacciones y la analogía de los compuestos encontrados como productos, se correlacionarán los resultados para estos dos capítulos, a fin de entender los diferentes canales fotoevolutivos y los diferentes productos observados en cada reacción.

Los capítulos 6 a 12 constituyen la segunda parte de esta tesis. En los capítulos, 6, 7, 8, 9, 10 y 11 se describieron los estudios experimentales y teóricos realizados sobre diferentes moléculas que contienen los grupos $-C(S)S-$ y $-C(O)S-$. En este apartado, se busca relacionar cada uno de los resultados obtenidos experimental y teóricamente, tratando de abarcar las propiedades medidas, encontrando las semejanzas y diferencias entre estos dos grupos funcionales. En el capítulo 12 se dio una introducción a la nueva temática en la que se está incursionando, derivada de la elaboración y desarrollo de este trabajo de tesis Doctoral. En este apartado se analizan los caminos abiertos con la incursión en este tema y se da una proyección para los trabajos futuros.

13.2. PRIMERA PARTE: Fotoquímica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas

A continuación se destacan los resultados más relevantes obtenidos en los estudios llevados a cabo con la técnica de fotoquímica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas. En primer lugar se resumen los resultados obtenidos en las reacciones fotoquímicas llevadas a cabo en matrices de argón, entre las moléculas OCS o CS₂ con moléculas halógenas o interhalógenas XY (X,Y = Cl, Br, I) y se comparan ambas reacciones buscando diferencias y similitudes. En segundo lugar se puntualizan los resultados obtenidos en la experiencia fotoquímica en matrices realizada sobre el cloroformiato de etilo.

13.2.1. Reacciones fotoquímicas entre OCS y XY (Capítulo 3)

En las reacciones fotoquímicas que se llevaron a cabo en matrices de argón a 15 K entre el sulfuro de carbonilo OCS y moléculas halógenas e interhalógenas XY (con X, Y= Cl, Br, I) se observó la formación de algunos compuestos de la familia de los compuestos sulfenilcarbonílicos, XC(O)SY. Sin embargo, sólo se observó la formación del conformero *syn* y no hubo ningún indicio de formación del conformero de más alta energía, *anti*. En las diferentes fotorreacciones llevadas a cabo, el principal producto formado corresponde a las moléculas de la familia de los dihaluros de carbonilo, OCXY.

Como productos de estas reacciones, se caracterizaron, al menos de manera parcial por sus espectros IR, por comparación de los números de ondas obtenidos experimentalmente con aquellos derivados de los cálculos teóricos y por comparación con los datos provenientes de la literatura, los compuestos de la familia de los sulfenilcarbonílicos, *syn* ClC(O)SCl, *syn* ClC(O)SBr, *syn* BrC(O)SCl, *syn* BrC(O)SBr y la nueva molécula *syn* IC(O)SBr. No hubo indicios de la formación de las especies IC(O)SCl y ClC(O)SI como productos de las reacciones con ICl. Además se propuso la formación del compuesto ClC(O)SSCl, se detectó la formación

de las especies CO, OCl₂, SCl₂, BrC(O)Cl, IC(O)Cl, SBr₂ y IC(O)Br y de los intermediarios CO···Cl₂, OC···Cl₂, CO···Br₂, OC···Br₂, OC···ClBr, OC···BrCl, CO···ClI, OC···ClI, CO···ICl, OC···ICl, CO···BrI, OC···BrI, OC···IBr y ClCO•.

El rendimiento de los diferentes productos varía marcadamente con la naturaleza de los átomos de los halógenos que participan de la reacción. Cuando XY contiene al menos un átomo de Cl, predomina la formación inicial del intermediario ClCO•, razón por la cual se observa la formación de productos con el resto ClC(O)-, siendo sin embargo, más favorecida la formación de los dihaluros de carbonilo, OClXY que la formación de los compuestos sulfenilcarbonílicos XC(O)SY. En las reacciones donde XY es Br₂ o IBr, predomina la formación del correspondiente compuesto sulfenilcarbonílico *syn*-BrC(O)SBr o *syn*-IC(O)SBr respectivamente.

Para las reacciones donde XY es BrCl, se observó la formación de una mezcla de productos que pueden provenir de la reacción de Cl₂ o Br₂ o BrCl con OCS, ya que como es sabido, el BrCl está en equilibrio con las especies Cl₂ y Br₂ y es imposible de aislarse químicamente.¹ Sin embargo, el canal fotoevolutivo predominante es la formación del BrC(O)Cl y se observa en menor proporción la formación de los correspondientes compuestos sulfenilcarbonílicos *syn* BrC(O)SBr y *syn* ClC(O)SBr, al igual que los compuestos *syn* ClC(O)SBr y *syn* BrC(O)SBr, los cuales, como se mencionó anteriormente, pueden provenir de aquellos sitios de la matriz donde quedaron depositados Cl₂ o Br₂ con OCS.

La predilección por la formación de los compuestos con el fragmento ClC(O)- se puede explicar por la gran estabilidad del radical ClCO• formado en condiciones de matriz, en comparación con el complejo débil que se forma entre el CO y el Br•. Sin embargo, a la luz de este trabajo, no se puede asegurar que alguna mínima proporción de los compuestos sulfenilcarbonílicos ClC(O)SI, IC(O)SBr y BrC(O)SI no se hayan formado durante el proceso fotoevolutivo correspondiente, ya que

debido a la baja relación en la matriz, las absorciones correspondientes a estos productos pueden no haber superado el nivel del ruido.

En la tabla 13.1. se compara los números de ondas de las absorciones más intensas ($\nu_{\text{C=O}}$ y $\nu_{\text{as X-C-S}}$) de los diferentes compuestos *syn* halogenuro de halogenocarbonilsulfenilo calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G* con los obtenidos experimentalmente. En la tabla 13.2 se comparan las distancias de enlace C=O, X-C y C-S calculadas con la misma aproximación para cada una de estas moléculas. Las moléculas fueron organizadas de acuerdo a la electronegatividad de los sustituyentes. En primera instancia se encuentran los compuestos de clorocarbonilsulfenilo, ClC(O)SY, cuyo átomo Y varía desde Cl, hasta Br y I. Luego se continúa con los bromocarbonilsulfenilos, BrC(O)SY, variando el átomo Y desde Cl, hasta Br y I. Por últimos están los Iodocarbonilsulfenilos, IC(O)SY, los cuales siguen la misma secuencia.

Tabla 13.1. Comparación de los números de ondas calculados de las absorciones más intensas para los compuestos *syn*-XC(O)SY, con los obtenidos experimentalmente por medio de reacciones fotoquímicas en matrices de Ar

XC(O)SY	$\nu_{\text{C=O}}$		$\nu_{\text{as X-C-S}}$	
	B3LYP/ 6-31+G*	Matriz de Ar	B3LYP/ 6-31+G*	Matriz de Ar
ClC(O)SCl	1863,7	1796,5	805,3	812,2
ClC(O)SBr	1859,2	1800,9) 1780,0)	804,2	819,0) 814,1) 809,0) 805,6) 802,8) 800,0)
ClC(O)SI	1853,7		798,1	
BrC(O)SCl	1863,0	1803,0	766,6	764,4
BrC(O)SBr	1860,8	1799,4	763,5	758,2
BrC(O)SI	1864,4		745,9	

XC(O)SY	vC=O		v _{as} X-C-S	
	B3LYP/ 6-31+G*	Matriz de Ar	B3LYP/ 6-31+G*	Matriz de Ar
IC(O)SCl	1873,6		713,1	
IC(O)SBr	1872,1	1792,6 1789,9 1787,1	708,9	709,4 699,2 689,8 674,3
IC(O)SI	1869,8		702,4	

Tabla 13.2. Comparación de las distancias de enlace C=O, X-C y C-S calculadas con la aproximación B3LYP/6-31+G* para los compuestos *syn*-XC(O)SY

XC(O)SY	r C=O	r X-C	r C-S
ClC(O)SCl	1,1859	1,8003	1,7788
ClC(O)SBr	1,1863	1,8014	1,7791
ClC(O)SI	1,1876	1,8030	1,7760
BrC(O)SCl	1,1852	1,9689	1,7700
BrC(O)SBr	1,1853	1,9687	1,7693
BrC(O)SI	1,1849	1,9932	1,7641
IC(O)SCl	1,1833	2,2374	1,7652
IC(O)SBr	1,1833	2,2406	1,7654
IC(O)SI	1,1837	2,2460	1,7589

13.2.2. Reacciones fotoquímicas entre CS₂ y XY (Capítulo 4)

En las reacciones fotoquímicas que se llevaron a cabo en matrices de argón a 15 K entre el sulfuro de carbono CS₂ y moléculas halógenas e interhalógenas XY (X, Y = Cl, Br, I) se observó la formación de las nuevas moléculas de la familia de los halogenuros de

halogenotiocarbonilsulfenilo XC(S)SY . Lo más interesante observado en estas reacciones, es la formación de ambos conformeros de menor y mayor energía, *syn* y *anti*, los cuales se forman de manera casi simultánea en la matriz. De este modo, se caracterizaron, al menos de manera parcial por sus espectros IR, y por comparación de los números de ondas obtenidos experimentalmente con aquellos derivados de los cálculos teóricos, las nuevas moléculas *syn*- ClC(S)SCl , *anti*- ClC(S)SCl , *syn*- BrC(S)SBr , *anti*- BrC(S)SBr , *syn*- ClC(S)SBr , *anti*- ClC(S)SBr , *syn*- BrC(S)SCl y *anti*- BrC(S)SCl . De igual manera se detectaron como intermediarios de las fotorreacciones nuevas especies tales como, los radicales ClC(S)S^\bullet y BrCS^\bullet y el complejo $\text{Br}^\bullet \cdots \text{SCS}$.

Otras especies ya conocidas y caracterizadas con anterioridad, pero no por ello menos importantes, tales como SCCl_2 , ClCS^\bullet , $\text{Cl}^\bullet \cdots \text{SCS}$, CCl_4 , $\bullet\text{CCl}_3$, $:\text{CCl}_2$, SCl_2 , SCBr_2 , CBr_4 , $\bullet\text{CBr}_3$, BrC(S)Cl , BrCCl_3 , y $:\text{CBrCl}$, se detectaron como fotorproductos en estas reacciones en matrices. Dichas especies ayudaron a discernir los mecanismos por medio de los cuales se llevan a cabo los procesos fotoevolutivos en la matriz.

Por otro lado, en las experiencias realizadas entre el CS_2 y Cl_2 se observó que el rendimiento de uno u otro producto en la matriz, depende de la proporción inicial de los reactantes. Así, en las experiencias donde la proporción de Cl_2 es menor, la reacción tiende a la formación de los productos SCCl_2 y *syn* y *anti*- ClC(S)SCl , mientras que cuando la proporción de Cl_2 se incrementa se favorece el canal fotoevolutivo que lleva a la formación de CCl_4 .

Para las reacciones entre CS_2 y Br_2 , en cambio, no se observó dicho comportamiento dependiente de la concentración de uno u otro reactivo en la matriz, en este caso, todos los productos incrementaron al aumentar la proporción de Br_2 .

En las tablas 13.3 y 13.4 se establece una comparación entre los números de ondas calculados para los modos vibracionales más intensos en IR, $\nu_{\text{C=S}}$ y $\nu_{\text{as X-C-S}}$, de las conformaciones *syn* y *anti* de los

compuestos XC(S)SY, y los obtenidos experimentalmente en las experiencias desarrolladas en este trabajo. La tabla 13.5 compara las distancias de enlace calculados teóricamente para los parámetros C=S, X-C y C-S de las dos conformaciones encontradas. Las moléculas se organizaron de acuerdo a la electronegatividad de los sustituyentes. En primera instancia se encuentran los compuestos de clorotiocarbonilsufenilo, ClC(S)SY, cuyo átomo en Y varía desde Cl, hasta Br e I. Luego se continua con los bromotiocarbonilsulfenilos, BrC(S)SY, variando el átomo Y desde Cl, hasta Br e I. Por últimos están los iodotiocarbonilsulfenilos, IC(S)SY, los cuales siguen la misma secuencia.

Tabla 13.3. Comparación entre los números de ondas calculados para el modo $\nu_{C=S}$ de los compuestos *syn* y *anti* XC(S)SY, con los obtenidos experimentalmente por medio de reacciones fotoquímicas en matrices de Ar

XC(S)SY	B3LYP/6-31+G*		Matriz de Ar	
	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
ClC(S)SCl	1145,1	1079,3	1145,5 } 1145,0 } 1144,3 } 1143,4 }	1088,5 } 1084,7 }
ClC(S)SBr	1142,2	1077,2	1128,6	1104,2
ClC(S)SI	1139,6	1068,4		
BrC(S)SCl	1153,0	1065,4	1143,4	1054,7
BrC(S)SBr	1148,5	1061,0	1140,4 } 1138,9 }	1086,8 } 1084,1 }
BrC(S)SI	1157,1	1055,8		
IC(S)SCl	1171,5	1056,5		
IC(S)SBr	1168,2	1049,1		
IC(S)SI	1175,9	1041,8		

Tabla 13.4. Comparación entre los números de ondas calculados para el modo ν_{as} X-C-S de los compuestos *syn* y *anti* XC(S)SY, con los obtenidos experimentalmente por medio de reacciones fotoquímicas en matrices de Ar

XC(S)SY	B3LYP/ 6-31+G*		Matriz de Ar	
	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
ClC(S)SCl	723,1	869,5	808,8	889,4) 884,9)
ClC(S)SBr	717,7	863,9	801,2	883,6
ClC(S)SI	709,4	872,0		
BrC(S)SCl	675,5	833,6	751,6	
BrC(S)SBr	665,5	833,0	713,4	823,2
BrC(S)SI	651,4	830,6		
IC(S)SCl	634,0	802,8		
IC(S)SBr	630,2	799,9		
IC(S)SI	621,2	802,7		

Tabla 13.5. Comparación de las distancias de enlace C=O, X-C y C-S de los compuestos *syn* y *anti* XC(S)SY calculadas con la aproximación B3LYP/6-31+G*

XC(S)SY	<i>r</i> C=S		<i>r</i> X-C		<i>r</i> C-S	
	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
ClC(S)SCl	1,6101	1,6306	1,7865	1,7404	1,7616	1,7440
ClC(S)SBr	1,6102	1,6306	1,7878	1,7409	1,7630	1,7448
ClC(S)SI	1,6118	1,6335	1,7905	1,7410	1,7604	1,7381
BrC(S)SCl	1,6063	1,6293	1,9576	1,8974	1,7477	1,7409

XC(S)SY	r C=S		r X-C		r C-S	
	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>	<i>syn</i>	<i>anti</i>
BrC(S)SBr	1,6065	1,6301	1,9601	1,8982	1,7493	1,7413
BrC(S)SI	1,6056	1,6305	1,9842	1,9145	1,7432	1,7371
IC(S)SCl	1,6002	1,6284	2,2463	2,1512	1,7327	1,7381
IC(S)SBr	1,6007	1,6295	2,2477	2,1525	1,7341	1,7390
IC(S)SI	1,6000	1,6316	2,2610	2,1532	1,7286	1,7353

13.2.3. Comparación de los resultados de las reacciones fotoquímicas usando OCS o CS₂

En las reacciones fotoquímicas que involucran CS₂ y moléculas halógenas e interhalógenas XY (X,Y= Cl, Br, I) se producen simultáneamente los conformeros *syn* y *anti* XC(S)SY, mientras que en las reacciones que involucran OCS se observa únicamente la formación del conformero más estable *syn* XC(O)SY.^{2,3} Los cálculos teórico predicen que la barrera de energía para la interconversión de los rotámeros *syn* y *anti* es muy alta tanto para los compuestos XC(O)SY como para los análogos XC(S)SY (entre 10 y 14 kcal/mol aproximadamente). Sin embargo, como se mostró en la tabla 4.1, la diferencia de energía entre cada conformero es significativamente más pequeña en el caso de los compuestos XC(S)SY que en los compuestos XC(O)SY. De un mismo modo es conocido, que cuando se irradia con luz UV visible de amplio espectro una matriz que contiene inicialmente una especie *syn*-XC(O)SY se produce una isomerización parcial hacia la forma *anti*.^{4,5}

Con este trabajo se demostró que la técnica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas es un medio eficaz para estudiar moléculas inestables y determinar mecanismos por medio de la detección de los intermediarios. Con el uso de ésta herramienta fue posible obtener

compuestos XC(O)SY y XC(S)SY a partir de reacciones fotoquímicas bien sea de OCS o CS_2 con moléculas halógenas e interhalógenas, tal y como fue planteado en un principio. Por otro lado, se observaron otros productos e intermediarios que hicieron posible proponer mecanismos de evolución fotoquímica.

Si bien los compuestos ClC(O)SI , IC(O)SCl y BrC(O)SI para las reacciones con OCS y ClC(S)SI , IC(S)SCl , BrC(S)SI y IC(S)SBr para las reacciones con CS_2 no fueron detectadas en las reacciones fotoquímicas respectivas, no se puede asegurar que no hayan sido formadas en baja proporción y que las absorciones correspondientes no superen el nivel del ruido. Simplemente, es evidente que la evolución fotoquímica en esas reacciones y condiciones se lleva a cabo preferentemente siguiendo otro canal fotoevolutivo.

La mayor eficiencia en la formación de los compuestos XC(S)SY en relación a los compuestos XC(O)SY puede explicarse, en primer lugar, por el hecho que el OCS evoluciona a CO y S con la irradiación con luz UV visible, mientras que para el CS_2 no se detecta la formación de CS y S . En segundo lugar la formación de los complejos de van der Waals entre el CO y XY puede explicar el hecho que en la mayoría de las reacciones con OCS se produzca con mayor rendimiento los respectivos XC(O)Y . En cambio, la formación de los complejos entre el CS_2 y los átomos X^\bullet e Y^\bullet , pueden contribuir a la tendencia de formación de los compuestos XC(S)SY , favoreciendo además la formación de ambos conformeros, como se ilustró en el esquema 4.1.

Otra diferencia notable entre los mecanismos encontrados para la formación de los diferentes productos en la matriz, son precisamente los intermediarios. En las reacciones con OCS , luego de la disociación a CO y S y de la formación de los complejos con CO , se forma el radical ClCO^\bullet en las reacciones que involucran cloro, o el débil complejo entre el CO y el Br en las reacciones que involucran bromo. Sin embargo, los análogos a estos radicales en las reacciones fotoquímicas con CS_2 se forman como consecuencia de la evolución de los respectivos XC(S)SY , siendo el BrCS^\bullet

descrito como un radical de geometría angular, tal como el ClCO^\bullet y el ClCS^\bullet , y no un complejo débil con geometría lineal como es el caso de la especie $\text{Br}^\bullet \cdots \text{CO}$.⁶

13.2.4. Fotoquímica del Cloroformiato de etilo, $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ en condiciones de matriz (Capítulo 5)

El análisis de los espectros IR del cloroformiato de etilo, aislado en matrices de argón y nitrógeno a ~ 10 K, antes y después de irradiar con luz UV visible de amplio espectro, llevó a la observación de un proceso de randomización, donde las absorciones del conformero de menor energía *syn-anti*, decrecen a expensas de las absorciones del conformero de mayor energía *syn-gauche*, que aumentan. Dichos cambios observados con la irradiación permitieron realizar una asignación completa de las absorciones IR de los conformeros *syn-anti* y *syn-gauche* del cloroformiato de etilo. Trabajos anteriores hacían referencia a la coexistencia de ambos conformeros a temperatura ambiente, sin embargo, sólo se proponía una asignación parcial de las bandas observadas experimentalmente.⁷ Con la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas en combinación con la fotoquímica de matrices, fue posible llenar este espacio dejado en la literatura para esta molécula.

Otro aspecto importante, resultado de esta investigación, es la estabilidad fotoquímica demostrada por el cloroformiato de etilo, $\text{ClC(O)OCH}_2\text{CH}_3$, con la irradiación con luz UV visible de amplio espectro ($200 < \lambda < 800$ nm), en comparación con su análogo tioéster, $\text{ClC(O)SCH}_2\text{CH}_3$. Este último presenta una fotoquímica rica, evolucionando en matriz a $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, OCS y CO con la irradiación,⁸ mientras que el cloroformiato de etilo es estable en estas condiciones, mostrando solamente cambios de tipos conformacionales y ningún indicio de descomposición, aún con largos periodos de irradiación. Cabe resaltar además, que una de las grandes diferencias

entre estas dos especies radica en la conformación más estable de cada una de ellas, de este modo, mientras que para el oxoéster la conformación más estable es la *syn-anti*, para el tioéster es la *syn-gauche*.

13.3. SEGUNDA PARTE: Análisis vibracional, conformacional y teórico de moléculas que contienen los grupo -C(O)S- y -C(S)S-

A continuación se destacan los resultados más relevantes obtenidos en los estudios vibracionales, conformacionales y teóricos llevados a cabo sobre diferentes tipos de moléculas que contienen los grupos funcionales sulfenilcarbonilos y sulfeniltiocarbonilos, objeto de estudio de éste trabajo doctoral. Se tratará de comparar los resultados de una forma sistemática y se expondrán los principales aportes derivados de los estudios llevados a cabo.

13.3.1. Estudio del $[\text{CH}_3\text{OC(S)S}]_2$ (Capítulo 6)

En este capítulo se reportó la síntesis y purificación del $\text{CH}_3\text{OC(S)SSC(S)OCH}_3$, así como el estudio vibracional, conformacional y teórico para esta especie. La obtención y pureza de este compuesto se confirmó por medio de la técnica de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS.

El $\text{CH}_3\text{OC(S)SSC(S)OCH}_3$, derivado de la familia de los xantatos, es conocido desde 1983.⁹ Sin embargo, la literatura es escasa en cuanto a estudios conformacionales y vibracionales en profundidad. De acuerdo al los cálculos teóricos realizados, la estructura más estable para esta molécula corresponde a la conformación *syn-anti-gauche-anti-syn*. Es decir, los ángulo diedros C-O-C=S se encuentran alrededor de 0 grados, los ángulos S=C-S-S alrededor de 180 grados y el ángulo C-S-S-C cercano a 90 grados.

Estudios anteriores sobre otras moléculas más pequeñas del tipo XC(S)SY, por ejemplo las estudiadas en el capítulo 4, mostraron que la conformación más estable para esta clase de compuestos es la forma *syn* (el ángulo S=C-S-Y cercano a 0 grados). Sin embargo, en esta molécula y como se verá más adelante, en general para este tipo de moléculas, este ángulo tiende a una conformación *anti*. Debe notarse que para este sistema y similares se debe analizar el grupo base -OC(S)S-.

Como se ilustra en la figura 13.1 dicho efecto podría explicarse de una manera sencilla debido al efecto de deslocalización electrónica que se produce en el grupo O=C=S, el cual le proporciona al C-O cierto carácter de doble enlace, evidenciado además por el acortamiento de la distancia de enlace. De este modo, el carácter de doble enlace puede provocar un comportamiento similar a lo que ocurre con las moléculas del tipo XC(O)SY donde la conformación más estable es la *syn* (O=C-S-Y alrededor de 0 grados). Así el ángulo de torsión O-C-S-S tiende a 0 grados, tal como ocurre en los compuestos sulfenilcarbonílicos.

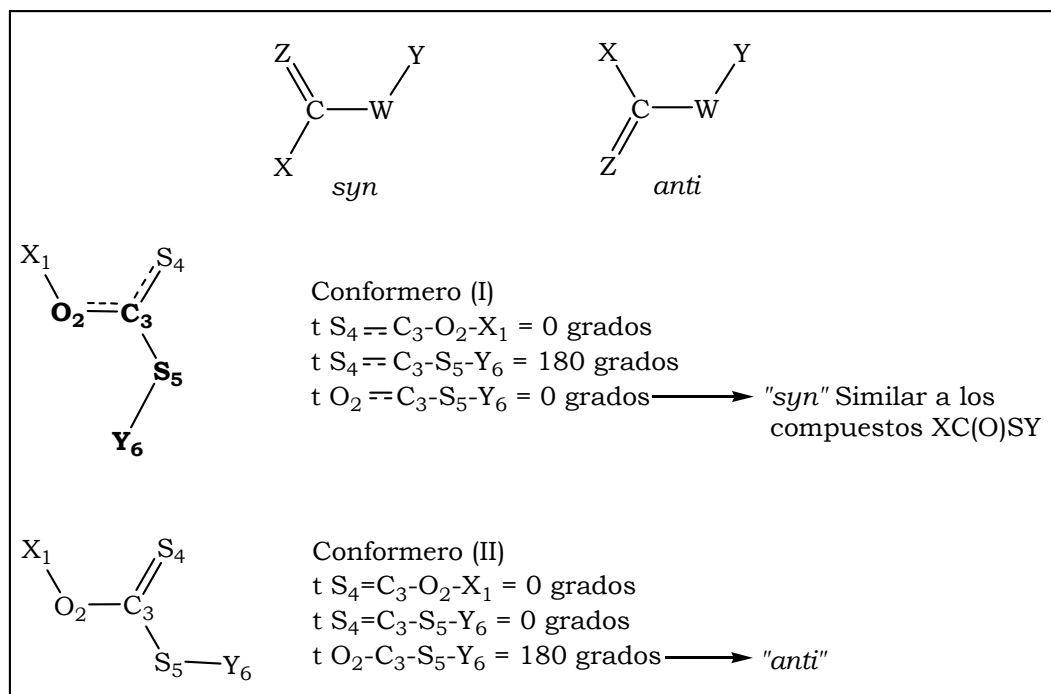


Figura 13.1. Conformaciones adoptadas por las moléculas del tipo XOC(S)SY

En las conformaciones menos estables, donde el ángulo O-C-S-S tiende a 180 grados, se observa un alargamiento de la distancia O-C, por ejemplo, para el segundo conformero más estable, la aproximación B3LYP predice una distancia O-C alrededor de 1,3355 Å, en comparación de la conformación más estable donde dicha distancia es predicha alrededor de 1,3237 Å.

En este estudio se midieron los espectros FTIR de líquido, FTRaman y FTIR de matrices del $\text{CH}_3\text{OC(S)SSC(S)OCH}_3$. Con ayuda de los cálculos computacionales, se realizó una reasignación de los modos normales, en comparación con el espectro IR reportado en la literatura con anterioridad.¹⁰ Además con estos estudios, se realizó una descripción más completa, gracias a la resolución del equipo IR y en especial a la medición del espectro de matrices, la cual ayudó a resolver absorciones con energías muy cercanas que quedaban solapadas por el ancho de banda en el espectro del líquido.

De manera importante también, el espectro Raman, en combinación con los cálculos computacionales posibilitó la aclaración de la asignación de la absorción correspondiente al modo ν S-S, el cual es muy poco activo en infrarrojo pero cuya actividad aumenta considerablemente en Raman. En los estudios anteriores se reporta que el estiramiento S-S para este compuesto corresponde a una absorción que aparece alrededor de 560 cm^{-1} . Con el actual estudio se planteó con elementos que dicha absorción en realidad recae alrededor de 498 cm^{-1} .

En este trabajo de tesis se realizó por primera vez el estudio del efecto Raman prerresonante del compuesto $\text{CH}_3\text{OC(S)SSC(S)OCH}_3$, observándose un aumento de las absorciones correspondientes a los modos que involucran el grupo $-\text{OC(S)-}$. Dicho aumento en la intensidad de las absorciones, se relaciona con la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos C=S observada en la medición del espectro UV alrededor de 358 nm.

13.3.2. Estudio del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_3$ (Capítulo 7)

En este trabajo doctoral se describen por primera vez la síntesis y purificación del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_3$, así como los estudios realizados por espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de protones y carbono trece, infrarrojo y Raman en fase líquida, infrarrojo en matrices de gases inertes, fotoquímica de matrices ultravioleta y visible, difracción de rayos X a bajas temperaturas y estudios teóricos de este compuesto.

Los cálculos teóricos llevados a cabo predicen que la estructura más estable para este compuesto corresponde a la conformación donde el ángulo diedro HC-O-C=S se encuentra alrededor de 5 grados, el ángulo S=C-S-C(O) alrededor de 159 grados, el ángulo C-S-C=O cercano a 17 grados y el ángulo O=C-O-CH₃ alrededor de -3 grados. Nótese que algunos ángulos descritos se encuentran con cierto grado de distorsión con respecto a la tendencia de los llamados *syn* y *anti*, correspondientes a 0 y 180 grados respectivamente. Por cuestiones de practicidad, en este trabajo se conservó los nombres *syn* y *anti*, identificándose a esta estructura como *syn-anti-syn-syn*. Los cálculos además predicen que en orden de energía creciente, pueden observarse experimentalmente las conformaciones *syn-anti-anti-syn* y *syn-syn-syn-syn*.

En el mismo sentido en el cual se explicó la predilección por la conformación más estable del $\text{CH}_3\text{OC(S)SSC(S)OCH}_3$, en esta molécula se presenta la misma situación. Los grupos funcionales -OC(S)- y -C(S)S- adoptan la conformación *syn* como la más estable, sin embargo en moléculas donde se presenta una combinación de estos grupos, ayudado por la deslocalización electrónica que resulta en el reforzamiento del enlace C-O, se produce el efecto en el cual se asume prácticamente un grupo funcional -C(O)S- en vez de -C(S)O- como se explicó en la figura 13.1. Por otro lado, en la otra parte de esta molécula, se presenta el grupo -SC(O)- y -C(O)O- y aunque se produce una deslocalización electrónica que le proporciona mayor fuerza de enlace al C-O, solo se produce una distorsión en este ángulo, sin llegar a su inversión. De un

mismo modo, la distorsión puede ocurrir por repulsiones de tipo electrónicas entre el oxígeno del grupo carbonílico y el oxígeno del grupo xantato.

En los espectros FTIR y FTRaman del líquido y FTIR de matrices medidos, se observó la segunda conformación más estable del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$, evidenciado principalmente por la banda correspondiente al estiramiento C=O del segundo confórmero el cual recae a más bajo número de ondas. Las predicciones desde los cálculos teóricos ayudaron con la identificación y la asignación de cada confórmero. Las experiencias llevadas a cabo en matrices de Ar y N₂ fueron fundamentales para la asignación de cada confórmero. Además de posibilitar una asignación más completa de las absorciones ya que permitió diferencias bandas con energías muy cercanas.

La fotoquímica en combinación con la técnica de matrices, permitió identificar el tercer confórmero, identificado por el aumento de pequeños hombros a expensas de otras absorciones que disminuían en el proceso fotoevolutivo. Con dichos resultados se propuso que fotoquímicamente es más favorable la randomización hacia el tercer confórmero más estable que hacia el segundo, dado probablemente la estructura del estado excitado que favorece esta conversión.

Por otro lado, se estudió la fotoquímica en matrices del compuesto $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$, dando lugar a la detección de un canal fotoevolutivo principal, en el cual se propone la formación de las especies $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$ y OCS. Dicha molécula no posee estudios vibracionales ni de matrices, por tanto su identificación se fundamentó en los resultados provenientes de los cálculos teóricos. Además se observaron otros canales menos importantes, donde se forman especies tales como CO₂, CS₂ y CO, pero dado el bajo rendimiento de éstos los subproductos no fueron identificados a la luz de este trabajo.

Finalmente se midió la estructura cristalina a bajas temperaturas con lo cual se confirma fehacientemente la identidad de este nuevo compuesto.

13.3.3. Estudio del $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$ (Capítulo 8)

En este capítulo se reportó la síntesis y purificación del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, así como el estudio vibracional, conformacional y teórico para este compuesto. La obtención y pureza de esta especie se confirmó por medio de la técnica de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS.

Los cálculos teóricos predicen un comportamiento similar al descrito para el compuesto $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$, donde la conformación más estable corresponde a la designada como *syn-anti-gauche-anti-syn*, seguido en orden creciente de energía por la conformación *syn-anti-gauche-syn-syn* y *syn-syn-gauche-syn-syn*.

En este trabajo se midieron los espectros FTIR y FTRaman del sólido y se realizaron las predicciones vibracionales por medio de cálculos teóricos. De esta manera, se reportó un estudio vibracional más completo y se realizó una reasignación de los modos normales, en comparación con los espectros IR parcialmente reportados en la literatura.^{11,12,13}

El resultado principal derivado de este estudio es la medición de la estructura cristalina, la cual era desconocida hasta el momento. Un análisis del empaquetamiento de las moléculas en la red cristalina muestra que cada molécula se acomoda de tal manera que uno de los átomos de azufre centrales de una unidad, -S-, se acercan a uno de los átomos de azufre tiocarbonílicos de la otra molécula, C=S, con una distancia de 3,719 Å, siendo una unidad la imagen especular de la otra.

13.3.4. Estudio del $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})]_2\text{S}$ (Capítulo 9)

En este capítulo se reportó la síntesis y purificación del $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, así como el estudio vibracional, conformacional y teórico para esta especie. La obtención y pureza de este

compuesto se confirmó por medio de la técnica de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS.

Para esta molécula cuya diferencia con la tratada en el capítulo 8 es la carencia del enlace disulfuro, los cálculos teóricos muestran un comportamiento similar al descrito para su análogo disulfuro, excepto por todas las propiedades características de este enlace. De este modo, la conformación más estable corresponde a la designada como *syn-anti-anti-syn*, seguido en orden creciente de energía por la conformación *syn-anti-syn-syn* y *syn-syn-syn-syn*.

Para el sulfuro también se midieron los espectros FTIR y FTRaman del sólido y se realizaron las predicciones vibracionales por medio de cálculos teóricos. En la literatura no se encuentran espectros IR o Raman reportados para este compuesto, por tanto la asignación se basó únicamente en la predicción de los cálculos teóricos y en la comparación con la molécula análoga disulfuro.

El principal resultado derivado de este estudio, además de los estudios vibracionales, es la medición de la estructura cristalina, la cual también era desconocida hasta el momento.

13.3.5. Estudio del ClC(O)SSSC(O)Cl (Capítulo 10)

En este capítulo se reportó la síntesis y purificación del ClC(O)SSSC(O)Cl, así como el estudio vibracional, conformacional y teórico. La obtención y pureza de este compuesto se confirmó por medio de la técnica de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS.

Para el compuesto ClC(O)SSSC(O)Cl se midieron los espectros FTIR y FTRaman del líquido y FTIR de matrices. Como se mencionó en párrafos anteriores, en la literatura reportada no se especifican datos vibracionales.^{14,15} Por tanto, las asignaciones de las absorciones IR y

Raman se basaron en la predicción realizada por medio de los cálculos teóricos.

El estudio teórico mostró que el ClC(O)SSSC(O)Cl tiene 6 mínimos de energía potencial, de los cuales podrían observarse experimentalmente tres de esas conformaciones. En orden creciente de energía se encuentran la conformación *syn-gauche-gauche-syn*, en la cual los ángulos diedros O=C-S-S se encuentran alrededor de 0 grados y los ángulos C-S-S-S alrededor de 90; la conformación *syn-gauche(-)gauche-syn* en la cual los ángulos diedros O=C-S-S se encuentran también cercanos a 0 grados, pero uno de los ángulos C-S-S-S se encuentra alrededor de 90 y el otro alrededor de -90 grados; y la conformación *syn-gauche-gauche-anti*, la cual es la menos estable de las tres, con uno de los ángulos O=C-S-S alrededor de 0 grados y el otro alrededor de 180 grados y ambos ángulos C-S-S-S cercanos a 90 grados.

En los espectros IR y Raman en fase líquida no se observa ningún indicio de equilibrio conformacional. El espectro es relativamente simple debido a la simetría de la molécula. Sin embargo, en el espectro de matrices se observaron otras absorciones de menor intensidad, asignadas a las conformaciones menos estables *syn-gauche(-)gauche-syn* y *syn-gauche-gauche-anti*. Las absorciones más intensas de la tercera conformación, fueron observadas en un principio como hombros, sin embargo, el crecimiento de dichas bandas a expensas de las existentes cuando la matriz se irradia con luz UV-Visible de amplio espectro y la concordancia con los cálculos computacionales ayudaron a la asignación.

El espectro FTRaman ayudó a la asignación de la absorción correspondiente al modo ν_s (S-S-S), ya que dicha absorción es prácticamente inactiva al infrarrojo.

El estudio fotoquímico en matrices, además de evidenciar el equilibrio conformacional entre tres conformeros, mostró que el ClC(O)SSSC(O)Cl, evoluciona fotoquímicamente para dar CO, OCS,

CICO[•], OCCl₂, SCl₂ y *syn-gauche*-ClC(O)SSCl, caracterizados por sus espectros IR.

13.3.6. Estudio del ClC(O)SSCl (Capítulo 11)

En este capítulo se reportó un método de síntesis y purificación del ClC(O)SSCl optimizado, disminuyendo un paso en la reacciones en secuencia y acortando además el tiempo de reacción. El seguimiento de la reacción se realizó por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS. Además de ello se realizó el estudio vibracional, conformacional y teórico para este compuesto, especialmente el estudio en matriz de argón, objetivo inicial de la extensión de este trabajo de tesis doctoral hasta estas instancias.

El estudio teórico mostró que el ClC(O)SSCl tiene 2 mínimos de energía potencial; el más estable, el confórmero *syn-gauche* (ángulo diedro O=C-S-S alrededor de 0 grados y ángulo C-S-S-Cl alrededor de 90) y la conformación *anti-gauche* (ángulo diedro O=C-S-S alrededor de 180 grados y ángulo C-S-S-Cl alrededor de 90).

Para el compuesto ClC(O)SSCl, se midieron los espectros, FTIR y FTRaman del líquido y FTIR de matrices. En la literatura solamente se reportan tres absorciones fundamentales,^{16,17} por tanto, las asignaciones de las absorciones IR y Raman se basaron principalmente en la predicción realizada por medio de los cálculos teóricos.

Los espectros IR y Raman del líquido no evidenciaron claramente la coexistencia del segundo confórmero, sólo se observó un hombro leve en la región carbonílica. Sin embargo con el espectro de matrices en combinación con la fotoquímica fue posible identificar las absorciones correspondientes al segundo confórmero. En este capítulo se describió vibracionalmente el compuesto de una manera más profunda a lo reportado con anterioridad, proporcionando elementos experimentales y teóricos que acreditan su identidad.

Por otro lado en el estudio fotoquímico en matrices se evidenciaron diferentes canales de evolución fotoquímica para el ClC(O)SSCl. Uno de esos canales consiste en la formación de OCS, Cl₂ y S, que a su vez puede evolucionar para producir por ejemplo SCl₂. Otro consiste en la formación de CO, Cl₂ y 2S, que de igual manera pueden continuar su evolución para producir por ejemplo OCCl₂, y otros además consisten en la formación del radical ClCO•, OCCl₂ y ClC(O)SSCl.

13.3.6.1. Comparación de las absorciones asignadas al ClC(O)SSCl, obtenidas en el estudio fotoquímico en matrices entre el OCS y Cl₂, con las correspondientes al compuesto sintetizado

En las reacciones en matrices de Argón que se llevaron a cabo entre el OCS y Cl₂ se observaron absorciones que, luego de un análisis bibliográfico y teórico, se asignaron al compuesto ClC(O)SSCl como producto formado en el proceso evolutivo.

Las absorciones observadas en los espectros de matrices del compuesto ClC(O)SSCl, obtenido y purificado por métodos convencionales, fueron similares a las bandas observadas en las reacciones entre OCS y Cl₂ en matriz de Argón. Las absorciones que guardan mayor similitud, y que de un modo u otro estarían confirmando la identidad de este compuesto en las reacciones con OCS, son los correspondientes a los modos ν_{as} (Cl-C-S) y ν (S-S). La absorción correspondiente al estiramiento carbonílico en la experiencia realizada sobre el compuesto sintetizado, presenta varios sitios de matriz con absorciones que se extienden desde 1805 a 1775 cm⁻¹. En las reacciones fotoquímicas con OCS la región carbonílica presenta alta congestión de productos que podrían solapar las demás absorciones, ya que en dicho trabajo sólo se asignó al ClC(O)SSCl la absorción alrededor de 1772 cm⁻¹. Sin embargo, dada las perturbaciones ocasionadas en los sitios de matriz en las reacciones fotoquímicas se pueden esperar corrimientos como

consecuencia de los diferentes átomos y en general los diferentes ambientes que rodean la molécula formada en cada sitio.

13.3.7. Comparación de las diferentes propiedades medidas para las moléculas sintetizadas

A continuación se comparan diferentes propiedades medidas y calculadas para los diferentes compuestos sintetizados. Para lograr dicho objetivo, es necesario realizar una sistematización con el fin de formar diferentes conjuntos de compuestos para que puedan ser comparables entre sí.

La primera comparación se realiza sobre las moléculas derivadas de xantatos, la figura 13.2 muestra el sistema de numeración de los átomos usado para los diferentes compuestos, a fin de ubicar los átomos en las tablas 13.6, 13.7 y 13.8.

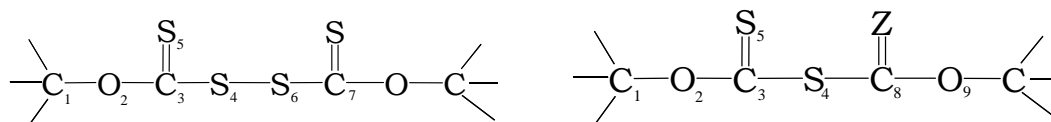


Figura 13.2. Identificación de los átomos en las diferentes moléculas

En la tabla 13.6 se comparan las distancias de enlace y los ángulos de torsión de las moléculas (A) $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$, (B) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, (C) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ y (D) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*. En el compuesto A, donde C(1) está substituido por 3 hidrógenos, las distancias C(1)-O(2) y C(3)=S(5) son predichas como más cortas en comparación con los mismos parámetros calculados en los demás compuestos, donde el sustituyente cambia de un grupo metilo a un grupo isopropilo.

Por otro lado, como era esperable, las distancias de enlace entre los átomos S(4)-C(8) y C(8)-O(9) para los compuestos C y D, son más

cortos para el caso del compuesto tiocarbonílico. Para estos compuestos también se observa cierta distorsión en los ángulos diedros O(2)-C(3)-S(4)-C(8) y C(3)-S(4)-C(8)-O(9), explicados de alguna manera por una mayor repulsión electrónica por el acercamiento entre los átomos de oxígeno dada la simetría adoptada al tener un azufre menos. En el caso del compuesto (D), $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$, se podría pensar en una repulsión entre el oxígeno del grupo carbonílico y el oxígeno del grupo xantato, y en el caso del compuesto (C), $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, entre los oxígenos de los grupos xantato de ambos lados de la molécula. Este hecho se ilustra en la figura 13.3.

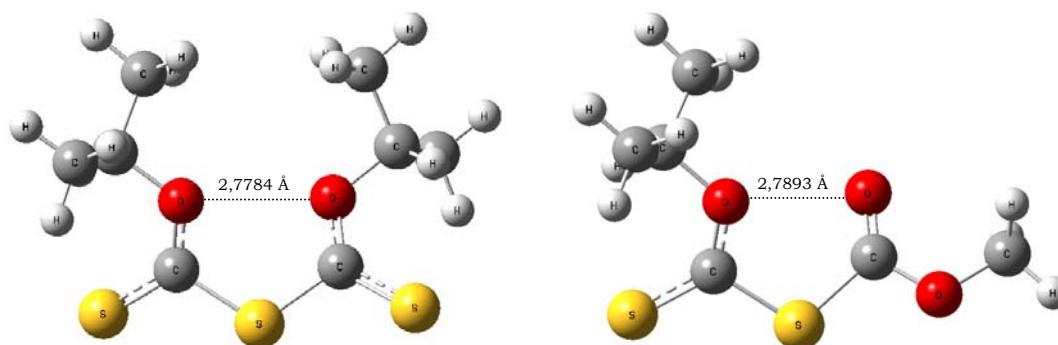


Figura 13.3. Conformaciones más estables de los compuestos $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ y $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*

En la tabla 13.7 se listan las distancias de enlace y los ángulos de torsión encontrados por difracción de rayos X para los compuestos B, C y D. En comparación con los valores calculados se observan pequeñas diferencias, sobre todo en los ángulos de torsión del compuesto D, pero se debe resaltar que los cálculos predicen el comportamiento de la molécula en estado libre. Sin embargo, la mayoría de los valores encontrados experimentalmente están en concordancia con los valores hallados experimentalmente.

Tabla 13.6. Comparación de diferentes parámetros geométricos calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G*:

(A) $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}_3$, (B) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, (C) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ y (D) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$

Parámetro	A	B	C	D
$r \text{ C}(1)\text{-O}(2)$	1,4444	1,4755	1,4760	1,4747
$r \text{ O}(2)\text{-C}(3)$	1,3237	1,3177	1,3202	1,3161
$r \text{ C}(3)\text{-S}(4)$	1,7819	1,7864	1,7961	1,7928
$r \text{ C}(3)=\text{S}(5)$	1,6467	1,6512	1,6515	1,6500
$r \text{ S}(4)\text{-S}(6)$	2,1105	2,1105	-	-
$r \text{ S}(4)\text{-C}(8)$	-	-	1,7961	1,8200
$r \text{ C}(8)\text{-O}(9)$	-	-	1,3202	1,3453
$\tau [\text{C}(1)\text{-O}(2)\text{-C}(3)\text{-S}(4)]$	179,3	177,2	174,5	178,3
$\tau [\text{O}(2)\text{-C}(3)\text{-S}(4)\text{-S}(6)]$	-4,1	-2,2	-	-
$\tau [\text{C}(3)\text{-S}(4)\text{-S}(6)\text{-C}(7)]$	83,8	-86,2	-	-
$\tau [\text{O}(2)\text{-C}(3)\text{-S}(4)\text{-C}(8)]$	-	-	20,7	-24,8
$\tau [\text{C}(3)\text{-S}(4)\text{-C}(8)\text{-O}(9)]$	-	-	20,7	166,3

Tabla 13.7. Comparación de diferentes parámetros geométricos encontrados experimentalmente para los compuestos :

(B) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SSC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, (C) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{S})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ y (D) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$

Parámetro	B	C	D
$r \text{ C}(1)\text{-O}(2)$	1,478	1,484	1,483
$r \text{ O}(2)\text{-C}(3)$	1,291	1,313	1,304
$r \text{ C}(3)\text{-S}(4)$	1,758	1,773	1,764
$r \text{ C}(3)=\text{S}(5)$	1,619	1,632	1,638

Parámetro	B	C	D
r S(4)-S(6)	2,042	-	-
r S(4)-C(8)	-	1,773	1,800
r C(8)-O(9)	-	1,313	1,330
τ [C(1)-O(2)-C(3)-S(4)]	179,2	174,1	-178,3
τ [O(2)-C(3)-S(4)-S(6)]	4,4	-	-
τ [C(3)-S(4)-S(6)-C(7)]	-85,0	-	-
τ [O(2)-C(3)-S(4)-C(8)]		27,4	5,4
τ [C(3)-S(4)-C(8)-O(9)]		27,4	-179,1

En la tabla 13.8 se comparan algunos de los números de ondas medidos experimentalmente en el estado en el cual se encuentra la muestra a temperatura ambiente. Es decir, los compuestos A y B se midieron en fase sólida y C y D en fase líquida.

Tabla 13.8. Comparación de algunos números de ondas medidos experimentalmente en estado sólido o líquido: (A) $\text{CH}_3\text{OC(S)SSC(S)OCH}_3$, (B) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SSC(S)OCH(CH}_3)_2$, (C) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(S)OCH(CH}_3)_2$, (D) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC(S)SC(O)OCH}_3$

Modo vibracional	A	B	C	D
ν C(1)-O(2)	930	795	799	799
ν O(2)-C(3)	1250	1272	1269	1277
ν C(3)-S(4)	649	690	687	697
ν C(3)=S(5)	1036	1003	982	1018
ν S(4)-S(6)	498	501	-	-
ν S(4)-C(8)	-	-	687	813
ν C(8)-O(9)	-	-	1269	1138

Los números de ondas muestran de una manera más clara la ganancia o pérdida de fuerza en un enlace determinado. En la comparación realizada en la tabla 13.6 se observó que la distancia del enlace C(1)-O(2) del compuesto cuyo sustituyente es metilo (A) es más corta, lo cual se refleja claramente en el número de ondas experimental el cual se encuentra muy por encima del observado para este mismo modo en las moléculas cuyo sustituyente es el grupo isopropilo. También se observa una diferencia marcada en el modo ν S(4)-C(8), entre los compuestos C y D, dados las diferencia de los átomos unidos al C(8). Además de ellos se observa claramente una marcada diferencia entre los estiramientos O(2)-C(3) y C(8)-O(9), que muestran de manera muy clara la delocalización electrónica que existe alrededor de estos enlaces observada claramente también en la distancia de enlace acortada en comparación con otras distancias C-O donde no se produce la deslocalización.

A continuación, en la tabla 13.9, se realiza una comparación de los números de ondas de las principales absorciones experimentales entre las moléculas ClC(O)SSSC(O)Cl y ClC(O)SSCl cada una en su conformación más estables. Además se proporcionan las distancias de enlace calculadas por la aproximación B3LYP/6-31+G*. Como se observa claramente en los principales modos vibracionales listados en la tabla, las absorciones en común entre las dos moléculas tienen energías muy similares, por lo cual, en un principio, fue difícil seguir el proceso de reacción por espectroscopía IR.

Tabla 13.9. Comparación de los números de ondas experimentales y algunos parámetros geométricos calculados con la aproximación B3LYP/6-31+G* para los compuestos ClC(O)SSSC(O)Cl y ClC(O)SSCl

Parámetro	ClC(O)SSSC(O)Cl		ClC(O)SSCl	
	r	ν	r	ν
Cl-C	1,7929	786	1,7909	794
C-S	1,8035	559	1,8206	557

Parámetro	CIC(O)SSSC(O)Cl		CIC(O)SSCl	
	r	v	r	v
C=O	1,1869	1777	1,1846	1788
S-S	2,0893	488	2,0448	483
S-Cl	-	-	2,0991	422

13.4. Perspectivas

En el capítulo 12 se recopilaron los trabajos que comenzaron a desarrollarse durante el último año de trabajo doctoral, con el objetivo de obtener nuevas moléculas útiles en campos como la química y la biología, sin perder de vista el objetivo de estudiar dichas moléculas desde el punto de vista estructural y vibracional.

De este modo se exploraron varias alternativas de trabajo, encontrándose un método de síntesis eficaz para la obtención de nuevas moléculas del tipo $R_1OC(S)SPR_2R_3$ [con R_1, R_2 y $R_3 = Cl, CH_3, OCH_3, CH_2CH_3, OCH_2CH_3, CH(CH_3)_2, OCH(CH_3)_2, C_6H_5$, etc], las cuales resultan de especial interés cuando el fósforo corresponde a un centro quiral, ($R_2 \neq R_3$). Los compuestos de este tipo que se encuentran en estudio son: $CH_3OC(S)SP(C_6H_5)_2$, $(CH_3OC(S)S)_2P(C_6H_5)$, $(CH_3)_2CHOC(S)SP(C_6H_5)_2$, $CH_3OC(S)SP(Cl)(C_6H_5)$, $(CH_3OC(S)S)_2PC(CH_3)_3$.

Otro grupo de moléculas cuyo interés ha aparecido como derivación de este trabajo de tesis doctoral es el estudio de moléculas nuevas del tipo $R_1R_2PC(S)SSC(S)PR_1R_2$, $R_1FcC(S)SSC(S)FcR_1$, [con R_1 y $R_2 = Cl, CH_3, OCH_3, CH_2CH_3, OCH_2CH_3, CH(CH_3)_2, OCH(CH_3)_2, C_6H_5$, etc. y $Fc = \text{Ferroceno}$] cuyo objetivo también radica en producir compuestos quirales, bien sea en este caso del fósforo como centro quiral o del ferroceno. En la búsqueda de este objetivo se incursionó en primer lugar en la síntesis del compuesto $(C_6H_5)_2PC(S)SSC(S)P(C_6H_5)_2$ encontrando un camino de síntesis factible. Sin embargo se deben concretar algunas

pruebas que confirmarían la identidad de este compuesto, tal como lo es el análisis por difracción de rayos X. Se realizaron además algunas pruebas con el fin de sintetizar compuestos derivados de Ferroceno tal como la síntesis de $(C_6H_5)_2PFcC(S)SSC(S)FcP(C_6H_5)_2$, sin embargo los esfuerzos fueron infructuosos, obligando en un futuro a buscar otros medios para la síntesis.

Un tercer grupo de nuevos compuestos propuestos a sintetizar y estudiar para la continuación de este trabajo doctoral son derivados del (-)-Mentol, con la forma general (-)-Mentil-OC(S)SC(O)OR₁ [con R₁ = CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, C₆H₅, etc.] En el estudio preliminar realizado se planteó la síntesis donde R₁ = CH₃ y CH₂CH₃. En el primer intento, donde el R₁ es CH₃ la síntesis fue infructífera, obteniéndose mayoritariamente el compuesto [(-)-MentilOC(S)]₂S, para este compuesto, cuyo objetivo no era el principal, se determinó su estructura cristalina la cual es desconocida hasta el momento y se están planteando otro tipos de estudios tales como vibracionales y teóricos, tomando como ventaja que es un compuesto poco descrito en la literatura.

En un segundo intento, donde R₁ es CH₂CH₃ se obtuvo una mezcla con aproximadamente el 75 % del producto buscado y un 25% del (-)-[MentilOC(S)]₂S. Sin embargo los intentos para purificarlo derivaron en la descomposición total del producto de interés hacia el (-)-[MentilOC(S)]₂S. Con estos antecedentes se deja abierta entonces la posibilidad de aumentar el volumen de R₁ y de este modo obtener los nuevos derivados (-)-Mentil-OC(S)SC(O)OR₁ más estables.

Por otro lado, se realizaron algunos intentos para obtener complejos metálicos, usando algunos de los compuestos tratados en ese trabajo de tesis doctoral como ligandos. Los resultados están en proceso de análisis, cuyas mejores expectativas, de acuerdo con los primeros resultados, apuntan sobre los compuestos que contienen fósforo. Sin embargo, se deben reforzar los esfuerzos para formar los diferentes complejos de coordinación buscando compuestos metálicos afines con cada ligando.

REFERENCIAS

1. Mattraw, H. C.; Pachucki, C. F.; Hawkins, N. J. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1117-1119.
2. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *Chem. Commun.* **2001**, 2638-2639.
3. Tobón, Y. A.; Nieto, L. I.; Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2674-2681.
4. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Greene, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5794-5801.
5. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7179-7187.
6. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Tobón, Y. A.; Willner, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3241-3248.
7. Bohets, H.; van der Veken, B. J. *J. Raman Spectrosc.* **1995**, *26*, 821-834.
8. S. E. Ulic, E. M. Coyanis, R. M. Romano, C. O. Della Védova, *Spectrochim. Acta A* **1998**, *54*, 695-705.
9. Barany, G.; Schroll, A. L.; Mott, A. W.; Halsrub, D. A. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4750-4761.
10. Knoth, W.; Gattow, G.; *Z. Anor., Allg. Chem.* **1987**, *552*, 181-185.
11. Shankaranarayana, M. L.; Patel, C. C.; *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 1633-1637.
12. Bhaskar, K. R. *Indian J. Chem.* **1967**, *5*, 416-417.
13. Andreev, G. N.; Barzev, A. *J. Mol. Struct.* **2003**, *661-662*, 325-332.
14. Schroll, A. L.; Barany, G. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1866-1881.
15. Barany, G.; Mott, A. W. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1043-1051.
16. Böhme, H.; Brinkmann, M.; Steudel, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1244-1251.
17. Schroll, A. L. Barany, G. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1866-1881.