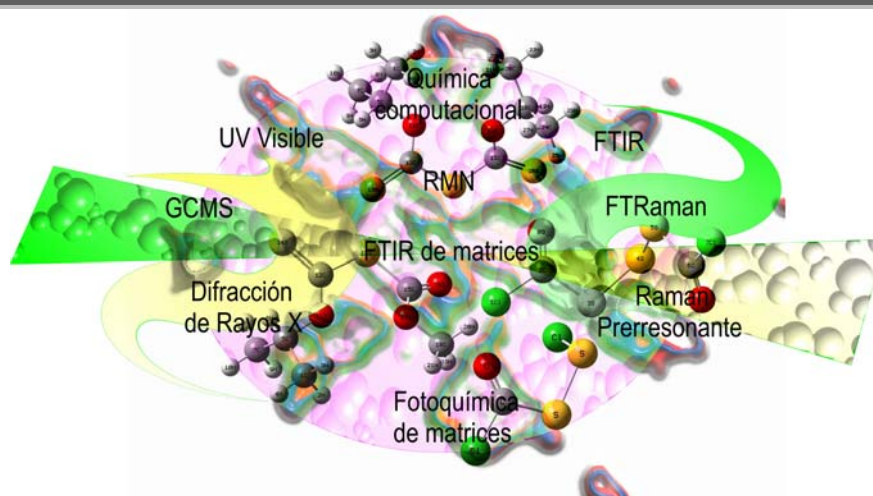


CAPÍTULO 2

Técnicas experimentales



2.1. Introducción

Los equipos utilizados en la realización del trabajo experimental descritos en esta tesis en su mayoría pertenecen al Centro de Química Inorgánica, CEQUINOR, en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de la Plata. Los experimentos descritos en los capítulos 3 y 4 fueron realizados utilizando el equipamiento existente en el Laboratorio de Química Inorgánica, en la Universidad de Oxford, cuyas mediciones fueron gentilmente cedidas por los Dres. Rosana Romano y Carlos Della Védova. Además los experimentos mencionados en el capítulo 12 se realizaron utilizando el equipamiento existente en la Facultad de Química y Mineralogía de la Universidad de Leipzig en una investigación llevada a cabo entre abril y septiembre de 2007, bajo la supervisión de la Profesora Doctora Eva Marie Hey-Hawkins.

2.2. Técnica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas

Los estudios en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas se realizaron con un sistema criogénico SHI-APD Cryogenics, modelo DE-202, equipado con un compresor de Helio HC-2D-1, una bomba rotatoria BOC Edwards, una bomba difusora Edwards y una trampa de Nitrogeno. La unidad está provista de una ventana interna de CsI, sobre la cual se deposita la matriz, dos ventanas externas de CsI para la medición de los espectros infrarrojos y una ventana de cuarzo externa que permite el paso de la radiación con luz UV visible. Además consta de dos entradas de muestra, y un controlador de temperatura LakeShore Cryotronics, Inc, modelo 331.

2.3. Espectroscopía FTIR

Los espectros FTIR se midieron con un espectrofotómetro NICOLET Nexus equipado con detectores MCTB criogénico (para un rango de $4000-400\text{ cm}^{-1}$) o DTGS (para un rango de $600-100\text{ cm}^{-1}$ respectivamente) y dos beamsplitters intercambiables, KBr y sustrato sólido usados para las dos regiones del espectro respectivamente. El espectro se obtiene a través de la transformada de Fourier como una función de los números de ondas.

Los espectros en fase líquida se midieron a temperatura ambiente en forma de película sobre ventanas de KBr para la región 4000 a 400 cm^{-1} , CsI para la región 600 a 180 cm^{-1} y polietileno para la región 600 a 50 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos. Los espectros en fase sólida se midieron a temperatura ambiente en pastillas de KBr para la región 4000 a 400 cm^{-1} y CsI para la región 600 a 180 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos, los espectros en fase gaseosa se midieron en celdas equipadas con ventanas de silicio y los espectros de matrices se midieron sobre una ventana de CsI enfriada a $\sim 10\text{ K}$ con una resolución de $0,125$ y $0,5\text{ cm}^{-1}$ y 256 barridos. Los espectros se

analizaron con el programa OMNIC y las intensidades de las absorciones se determinaron por medición del área bajo la curva de los picos.

2.4. Espectroscopía Raman

Los espectros FT-Raman se midieron con un espectrofotómetro Bruker IFS 66 equipado con un accesorio Raman modelo FRA 106 a temperatura ambiente en la región de 3500 a 100 cm^{-1} con resolución de 2 y 4 cm^{-1} y 1000 barridos, utilizando un tubo capilar de 2 mm de diámetro interno para las muestras en fase líquida y un portamuestras para las muestras en fase sólida. Para la excitación de la muestra se usó un láser Nd-YAG de 1064 nm con una potencia de 15 mW.

Los estudios Raman prerresonantes se realizaron utilizando un tubo capilar a temperatura ambiente para las muestras líquidas y sólidas, en el rango entre 4000 y 100 cm^{-1} con un espectrómetro dispersivo Spex-Ramalog con doble monocromador provisto con un microprocesador Scamp usando una resolución de 5 cm^{-1} . Se emplearon diferentes longitudes de onda de excitación provenientes de un láser de Ar Spectra-Physics modelo 165 con líneas de excitación 514,5, 488,0 y 457,9 nm. Para las medidas se utilizó una geometría de 90° entre el haz incidente y la detección del haz dispersado y un scrambler entre la muestra y el monocromador. Para la calibración de los números de ondas se empleó la banda de 459 cm^{-1} del CCl_4 . Para las muestras sólidas se utilizó K_2SO_4 como estándar interno de intensidad y para las líquidas se normalizó la medida con una de las bandas de menor número de ondas.

2.5. Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas GC-MS

Para los estudios por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS, se utilizó un equipo Shimadzu QP-

2010 usando helio gaseoso como fase móvil, con una columna 19091J-433 HP-5 de 30 metros de longitud, 0,25 milímetros de diámetro interno y relleno de 0,25 micrómetros. Los detalles experimentales varían de acuerdo a la naturaleza de la muestra, por tanto, en cada capítulo donde ésta técnica fue utilizada se detalla la metodología correspondiente.

2.6. Fotoquímica de matrices

Con el fin de determinar la cantidad de depósitos suficientes para formar la matriz cuyo espectro se observara claramente y en el cual no se produjera saturación de ninguna de las absorciones, se tomaron espectros IR a medida que se realizaban las deposiciones de las mezclas. Luego de la deposición final, se tomó el espectro de la matriz sin irradiar (tiempo cero). Seguidamente se comenzó la irradiación con luz UV-visible de amplio espectro ($200 \leq \lambda \leq 800$ nm) usando una lámpara de arco de Hg-Xe Spectra-Physics de 1000 W, modelo 69920, limitando la salida de la lámpara con un filtro de agua de 20 cm de longitud para absorber las radiaciones infrarrojas y así minimizar los efectos causados por calentamiento. Se tomaron espectros a diferentes tiempos de irradiación con el fin de registrar la disminución de la intensidad de las bandas existentes y el crecimiento ya sea de bandas preexistentes o de nuevas bandas.

2.7. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{31}P

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y de carbono trece para el compuesto $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{S}]_2$, tratado en el capítulo 6, se midieron en el Laboratorio LaSeICiC, La Plata, Argentina, a 298 K en solventes deuterados con un espectrómetro Bruker AC 250 a 250,13 y 62,98 MHz respectivamente, empleando TMS como estándar interno ($\delta = 0$ ppm).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones, carbono trece y fósforo treinta y uno para los compuestos tratados en el capítulo 12, así como para el compuesto $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$, tratado en el capítulo 7, se midieron en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad de Leipzig, Alemania, a 298 K usando solventes deuterados con un espectrómetro Bruker AC 400 a 400,13, 100,61 y 161,98 MHz respectivamente, usando TMS como estándar interno ($\delta = 0$ ppm).

2.8. Espectroscopía UV visible

Los espectros UV visible se midieron en solución usando solventes con diferentes polaridades, con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 9 UV en la región de 200 a 800 nm.

2.9. Difracción de rayos X

La determinación de la estructura cristalina del compuesto $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$, presentada en el capítulo 7, fue realizada a bajas temperaturas en la Universidad de Essen, Alemania, por el Dr. Roland Boese, con un difractómetro de cuatro ciclos Nicolet R3m/V, el cual cuenta con un dispositivo para cristalización *in situ*, siguiendo un procedimiento de fusión zonal empleando radiación infrarroja focalizada.¹

La determinación de la estructura cristalina del compuesto $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$ presentada en el capítulo 8 se realizó en la Universidad Nacional de La Plata, Argentina, con un difractómetro Enraf-Nonius CAD4.

La determinación de la estructura cristalina del compuesto tratado en el capítulo 9, $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})]_2\text{S}$ se realizó en la Universidad de Sao Carlos, Brazil con un difractómetro Enraf-Nonius Kappa CCD a baja temperatura.

La determinación de la estructura cristalina del compuesto [Mentil-OC(S)]₂S tratado en el capítulo 12, se determinó en el centro de química inorgánica de la Universidad de Leipzig, Alemania, con un difractómetro Oxford Xcalibur S CCD [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$] en modo de barridos ω y φ .

Los detalles particulares usados para la resolución de cada estructura se detallan en el apartado del capítulo correspondiente para cada molécula.

2.10. Química computacional

Se realizaron cálculos computacionales utilizando el programa Gaussian 98² bajo Linux y Gaussian 03³ bajo Windows, usando métodos ab initio y de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT. Se realizaron barridos de energía potencial versus un determinado parámetro geométrico, las estructuras se optimizaron usando técnicas de gradiente estándares por relajación simultánea de todos los parámetros geométricos y se calcularon los espectros vibracionales teóricos, confirmando que las estructuras corresponden a mínimos sobre la hipersuperficie de energía potencial. Además, se utilizó el programa Spartan'02⁴ para encontrar la distribución conformacional de los compuestos (CH₃)₂CHOC(S)SC(O)OCH₃, [CH₃OC(S)S]₂, [(CH₃)₂CHOC(S)S]₂ y [(CH₃)₂CHOC(S)]₂S, usando la aproximación HF/6-31+G*.

REFERENCIAS

-
1. Boese, R.; Nussbaumer, M. In situ crystallisation techniques. *In Organic Crystal Chemistry*; Jones, D. W., Ed.; Oxford University Press: Oxford, **1994**; Vol. 7, pp 20-37.
 2. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.;

- Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.7; Gaussian Inc.: Pittsburgh, **1998**.
3. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
4. Spartan '02 para Windows, Wavefunction, Inc. **2002**.