

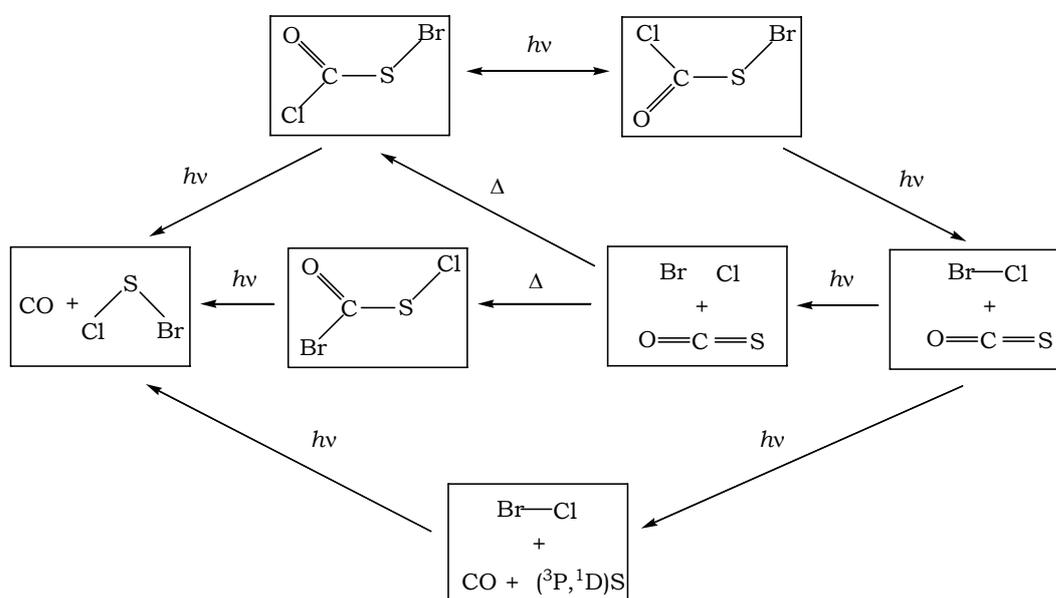
## Introducción general

---

La técnica de aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas en combinación con la fotoquímica es una herramienta altamente valiosa para la obtención y el estudio de especies que son inestables en condiciones normales. Asimismo posibilita la detección de intermediarios reactivos que hacen posible proponer mecanismos por medio de los cuales se llevan a cabo las reacciones y los procesos que se desarrollan en la matriz. Teniendo en cuenta las ventajas que ofrece esta técnica, se propuso originalmente, para la realización de este trabajo doctoral, el estudio de las reacciones fotoquímicas que se llevan a cabo en matrices de gases inertes entre el sulfuro de carbonilo o sulfuro de carbono y moléculas halógenas e interhalógenas usando la espectroscopía infrarroja, con el fin de obtener compuestos sulfenilcarbonílicos y tiosulfenilcarbonílicos. Además se estudiaron los mecanismos por medio de los cuales se llevan a cabo los procesos fotoevolutivos.

En el estudio de las propiedades estructurales y conformacionales de los compuestos halogenuros de halogenocarbonilsulfenilos,  $\text{XC(O)SY}$ , la técnica de matrices ha resultado especialmente adecuada. Se pueden citar por ejemplo el estudio fotoquímico de los compuestos  $\text{FC(O)SCl}^1$  y  $\text{FC(O)SBr}^2$  en los cuales se indujo la interconversión entre los dos conformeros que están en equilibrio a temperatura ambiente, *syn* y *anti*. Otros ejemplos que ilustran la importancia de esta valiosa técnica es la descripción por primera vez de los conformeros de alta energía (*anti*) de moléculas tales como  $\text{ClC(O)SBr}^3$  y  $\text{ClC(O)SCl}^4$ . Sin embargo, la puerta de entrada a esta tesis la abrió el estudio fotoquímico del  $\text{ClC(O)SBr}$ ,<sup>3</sup> el cual reveló un mecanismo fotoquímico de canales múltiples como el que se

muestra en la figura A.1, donde se produce en primer lugar una isomerización conformacional y luego la fotoevolución a diferentes productos tales como CO y la formación de la especie triatómica nueva BrSCl, o la formación de OCS y la especie BrCl. Este último canal evidenció que la recombinación de OCS y BrCl conducía a la formación del isómero constitucional BrC(O)SCl, molécula nunca antes descrita. De este modo nace la idea de partir de la especie triatómica OCS para la formación de los compuestos XC(O)SY por medio de la fotoquímica de matrices.



**Figura A.1.** Esquema de los mecanismos propuestos en la fotólisis del ClC(O)SBr en matrices de gases inertes a bajas temperaturas (tomado de la referencia 3)

El primer paso dado para la comprobación de dicha hipótesis lo realizaron Romano y colaboradores en el año 2001, donde se reportó la reacción fotoquímica que se lleva a cabo en condiciones de matriz a temperaturas criogénicas entre el OCS y el Br<sub>2</sub>.<sup>5</sup> En dicho estudio se encontró que la reacción fotoquímica sigue dos canales de fotoevolución. El primero es la fotodisociación previa del OCS en (<sup>3</sup>P,<sup>1</sup>D)S y CO, con la subsiguiente reacción del azufre en su estado excitado <sup>1</sup>D con el bromo, formando la molécula triatómica conocida SBr<sub>2</sub>.<sup>6</sup> El segundo canal de fotorreacción se basa en la formación de la molécula, hasta aquel

momento desconocida, *syn* bromuro de bromocarbonilsulfenilo, *syn*-BrC(O)SBr, esclarecida por la aparición de cuatro bandas nuevas en el espectro que se observan después de la irradiación, las cuales se encontraban en perfecto acuerdo con los números de ondas calculados por medio de diferentes aproximaciones teóricas. Dicha molécula, debido a su baja estabilidad, no había sido preparada con anterioridad. En esta experiencia se evidenció únicamente la formación del conformero *syn* y no hubo ninguna otra banda en el espectro que pudiera ser adjudicada a su isómero rotacional *anti* o a ninguna otra especie con excepción del SBr<sub>2</sub>. La reacción fotoquímica del OCS y el Br<sub>2</sub> confirmaba entonces la hipótesis planteada.

De este modo el objetivo inicial de este trabajo de tesis consistió en estudiar las reacciones fotoquímicas en matriz entre el OCS y moléculas halógenas e interhalógenas XY, (X, Y = Cl, Br, I). Dichos estudios, desarrollados en el capítulo 3, describen el análisis de los productos observados en las reacciones, utilizando la espectroscopía infrarroja y basándose en la química computacional como herramienta fundamental para la identificación de las especies nuevas o poco estudiadas. Asimismo, se proponen mecanismos de reacción fotoquímica gracias a la identificación de intermediarios en el proceso.

Otro de los objetivos inicialmente planteados fue el estudio de las reacciones en matrices de la molécula análoga al OCS, el CS<sub>2</sub>, con moléculas halógenas e interhalógenas del mismo tipo. Dichas experiencias apuntaron a la obtención y el estudio de las nuevas moléculas XC(S)SY, la comparación de los diferentes canales y productos observados en la reacción con OCS, la identificación de intermediarios reactivos y la postulación de mecanismos de reacción. Los resultados obtenidos de la rica fotoquímica observada en las experiencias con CS<sub>2</sub> se describen en el capítulo 4.

Con la culminación del análisis de las reacciones fotoquímicas descritas en los capítulos 3 y 4 se daba como satisfactorio el objetivo inicial del trabajo de tesis doctoral. Sin embargo, dado que en las

reacciones fotoquímicas entre OCS y Cl<sub>2</sub> ó ICl, se propuso la formación del ClC(O)SSCl, molécula de la cual no se disponían hasta el momento evidencias experimentales suficientes, se planteó la posibilidad de sintetizar dicha sustancia por métodos químicos convencionales, para luego estudiarla en condiciones de matriz. De este modo, se podría confirmar con mayor certeza que el ClC(O)SSCl se forma en matrices por reacción fotoquímica entre OCS y Cl<sub>2</sub> ó ICl.

La búsqueda bibliográfica derivada del propósito de sintetizar el compuesto ClC(O)SSCl, permitió conocer que el camino para su obtención consistía de un conjunto de reacciones que implicaban una serie de compuestos interesantes desde el punto de vista de esta tesis, encontrándose además que muchas de esas moléculas, carecían de estudios estructurales, vibracionales y teóricos.

Es por ello que esta tesis queda visiblemente dividida en dos partes. La primera es el estudio de especies en condiciones de matriz con asistencia fotoquímica y la segunda consiste en la síntesis y el estudio de moléculas relacionadas, derivadas de la investigación realizada para la obtención del ClC(O)SSCl, las que resultaron tener escasos estudios del tipo vibracional y estructural.

El capítulo 5 describe el estudio conformacional del cloroformiato de etilo, ClC(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, cuya idea de estudio surgió por el uso de este conocido reactivo en la síntesis del [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOC(S)]<sub>2</sub>S. Dicho reactivo se usó en varios intentos por obtener esta molécula, pero luego fue descartado debido a su bajo rendimiento, optándose por otro método. La investigación realizada sobre el cloroformiato de etilo dejó ver la insuficiente información de la literatura en lo que refiere a su descripción conformacional, razón por la cual se decidió usar la técnica de fotoquímica de matrices como herramienta eficaz para la asignación, con alto grado de certeza, de las absorciones pertenecientes a cada conformero.

El capítulo 6 hace referencia al estudio vibracional, conformacional y teórico de la molécula [CH<sub>3</sub>OC(S)]<sub>2</sub>, la cual se sintetizó

en un comienzo para tratar de obtener el ClC(O)SSCl, sin embargo dicha ruta también fue descartada debido al bajo rendimiento del producto subsiguiente en la cadena de reacciones.

En el capítulo 7 se estudia una molécula nueva, el  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ , cuya idea de síntesis surge al observar, después de una intensa búsqueda bibliográfica, que dicha especie ha sido olvidada en las síntesis descritas para moléculas de éste tipo. Por tal razón se realiza un extenso estudio estructural, vibracional, fotoquímico y teórico por medio de diferentes técnicas experimentales que ratifican la obtención de la nueva especie.

Los capítulos 8 al 11 muestran los estudios vibracionales, conformacionales y teóricos de los compuestos que forman parte de la síntesis en cadena para la obtención del ClC(O)SSCl. En primer lugar se encuentra el estudio de la especie  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{S}]_2$  (capítulo 8), que a pesar de ser una especie usada en la industria, aun no ha sido descrita estructuralmente. De igual manera se presenta el estudio realizado sobre la segunda molécula en la reacción de pasos múltiples, el  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})]_2\text{S}$ , (capítulo 9) cuya descripción vibracional y conformacional es escasa y cuya estructura cristalina no ha sido reportada. La especie estudiada en el capítulo 10, como tercer paso en la síntesis, es el ClC(O)SSSC(O)Cl, descrita de manera escueta en la literatura. Por último en esta secuencia de reacciones se encuentra la obtención y el estudio del ClC(O)SSCl (capítulo 11), objetivo inicial de la segunda parte de este trabajo doctoral. En dicho capítulo además de realizar los estudios ya mencionados, se describe una mejora en la vía de síntesis, haciendo su obtención más rápida y eficiente.

Como corolario de este trabajo de tesis se plantean perspectivas derivadas de la segunda parte de la tesis. En el capítulo 12 se describen a modo de perspectivas, los estudios iniciados con moléculas derivadas, que contienen los grupos  $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$  y  $-\text{PR}_1\text{R}_2$ . En dicho capítulo se da un esbozo del amplio camino que deja este trabajo de tesis doctoral. Allí se describen los estudios preliminares de moléculas nuevas que contiene los

grupos antes mencionados. El objetivo principal al cual apuntan dichas investigaciones, en proceso al término de esta tesis, es la obtención de nuevos ligandos, especialmente con centros quirales, para ser usados en la química de coordinación. Asimismo se plantea la posibilidad de realizar estudios de tipo biológico sobre dichos compuestos, así como la posibilidad de utilizarlos en catálisis.

## REFERENCIAS

---

1. Mack, H. G.; Oberhammer, H.; Della Védova, C. O. *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 4238-4241.
2. Della Védova C. O.; Mack, H. G. *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 948-950.
3. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Greene, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5794-5801.
4. Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parsons, S.; Smith, C. *New J. Chem.* **2003**, 27, 514-519.
5. Romano, R. M.; Della Védova, C.O.; Downs, A. J. *Chem. Commun.* **2001**, 2638-2639.
6. Feuerhahn, M.; Vahl, G. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, 16, 5-8.